

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2545953

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА-99 ИЗ РАСТВОРА ОБЛУЧЕННЫХ УРАНОВЫХ МИШЕНЕЙ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное унитарное предприятие "Производственное объединение "Маяк" (RU), Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-производственное объединение "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013130120

Приоритет изобретения **01 июля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **26 февраля 2015 г.**

Срок действия патента истекает **01 июля 2033 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013130120/02, 01.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2015 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2235375 C2, 27.08.2004. RU 2280088 C2, 20.07.2006. FR 2491451 A1, 09.04.1982. WO 80/02554 A1, 27.11.1980. US 4933152 A, 12.06.1990;. EP 0262963 A3, 06.04.1988. US 4596701 A, 24.06.1986. WO 02/097144 A1, 05.12.2002

Адрес для переписки:

456780, Челябинская обл., г. Озерск, пр. Ленина,  
31, ФГУП "ПО "Маяк"

(72) Автор(ы):

Баранов Сергей Васильевич (RU),  
Баторшин Георгий Шамильевич (RU),  
Бугров Константин Владимирович (RU),  
Логунов Михаил Васильевич (RU),  
Ворошилов Юрий Аркадьевич (RU),  
Яковлев Николай Геннадьевич (RU),  
Мурзин Андрей Анатольевич (RU),  
Зильберман Борис Яковлевич (RU),  
Голецкий Николай Дмитриевич (RU),  
Блажева Ирина Владимировна (RU),  
Кудинов Александр Станиславович (RU),  
Агафонова-Мороз Марина Сергеевна (RU),  
Федоров Юрий Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Производственное  
объединение "Маяк" (RU),  
Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Научно-производственное  
объединение "Радиевый институт им. В.Г.  
Хлопина" (RU)

## (54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА-99 ИЗ РАСТВОРА ОБЛУЧЕННЫХ УРАНОВЫХ МИШЕНЕЙ

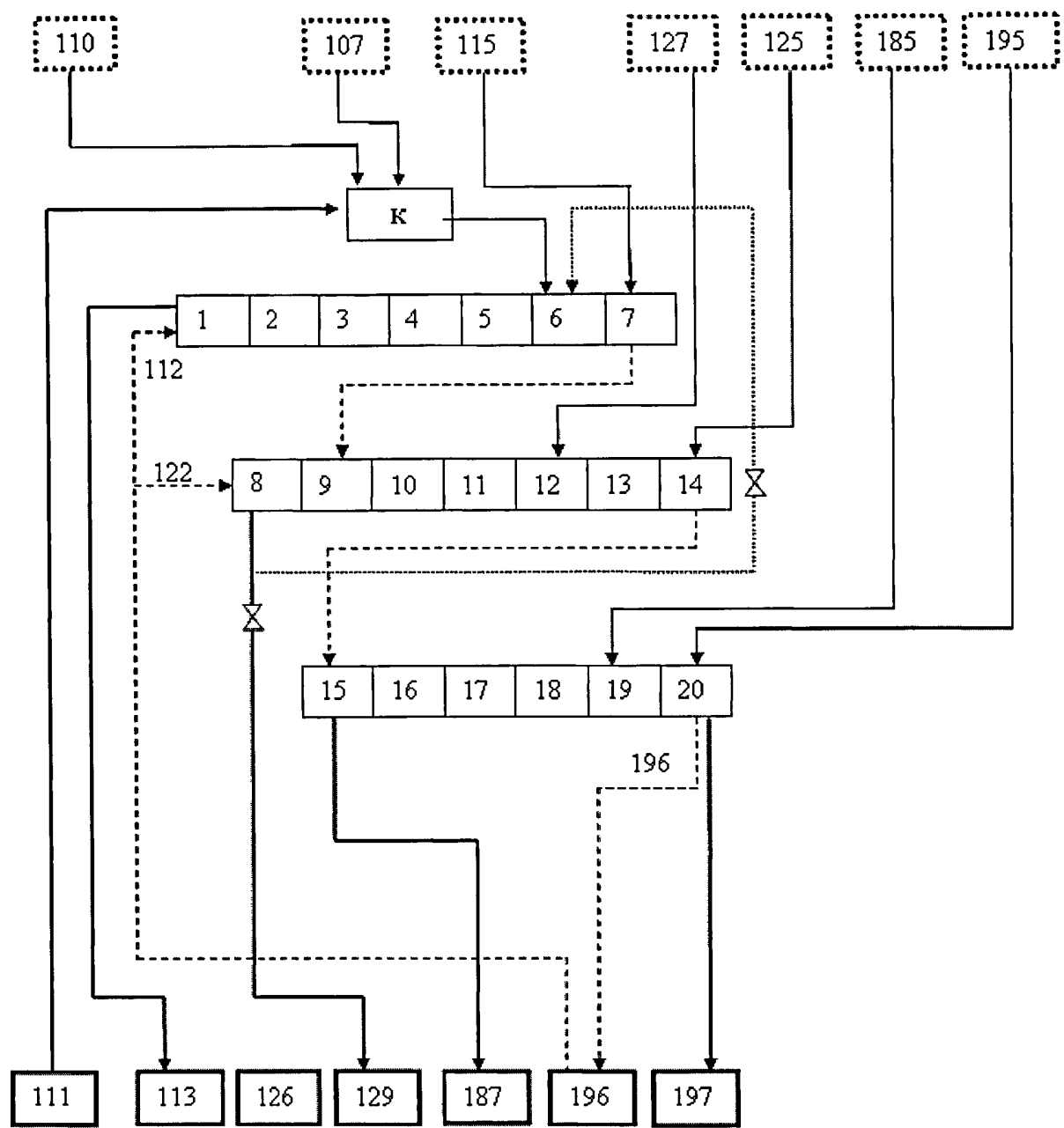
(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства радиофармацевтических препаратов, в частности к способам переработки облученных урановых мишеней, для выделения осколочного молибдена-99 - материнского радионуклида для зарядки генераторов технеция-99m. Способ экстракционного выделения Мо-99 из облученного высокообогащенного уран-алюминиевого композита включает его растворение в азотной кислоте в присутствии ртути. Затем ведут осаждение иодида ртути в присутствии восстановителя, восстановление в протоке железа(III) до железа(II). Далее проводят совместную экстракцию молибдена и урана в непрерывном режиме с использованием синергетной (эквимоллярной) смеси ТБФ и

Д2ЭГФК, промывку экстракта концентрированной HNO<sub>3</sub>, разделение Мо и U сильноокислым раствором перекиси водорода с замывкой реэкстракта от урана обратным экстрагентом и реэкстракцию урана раствором смеси ДТПА и метиламинкарбоната. Процесс проводят в центробежных экстракторах в циклическом режиме с возвратом реэкстракта Мо в зону экстракции и его расщипкой по окончании партии исходного раствора. Техническим результатом является то, что коэффициент извлечения Мо превышает суммарно 90%, а коэффициент очистки Мо от радионуклидов более 10<sup>5</sup>. 6 з.п. ф-лы, 1 ил., 4 табл., 2 пр.

RU 2545953 С2

RU 2545953 С2



Обозначения:

- NNN - емкости для радиоактивных растворов ("грязные" растворы) ;
- NNN - емкости для реагентов ("чистые" растворы)
- N N N N N N N - блоки центробежных экстракторов;
- к - корректор, 126 - бак наладки    ⌵ - вентили ,
- - потоки реагентов;    — - потоки радиоактивных водных растворов;
- - экстрагент;    .....- линия возврата рэкстракта Мо.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 34/34* (2006.01)  
*C22B 3/40* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013130120/02, 01.07.2013**

(24) Effective date for property rights:  
**01.07.2013**

Priority:

(22) Date of filing: **01.07.2013**

(43) Application published: **10.01.2015** Bull. № 1

(45) Date of publication: **10.04.2015** Bull. № 10

Mail address:

**456780, Cheljabinskaja obl., g. Ozersk, pr. Lenina,  
31, FGUP "PO "Majak"**

(72) Inventor(s):

**Baranov Sergej Vasil'evich (RU),  
Batorshin Georgij Shamilevich (RU),  
Bugrov Konstantin Vladimirovich (RU),  
Logunov Mikhail Vasil'evich (RU),  
Voroshilov Jurij Arkad'evich (RU),  
Jakovlev Nikolaj Gennad'evich (RU),  
Murzin Andrej Anatol'evich (RU),  
Zil'berman Boris Jakovlevich (RU),  
Goletskij Nikolaj Dmitrievich (RU),  
Blazheva Irina Vladimirovna (RU),  
Kudinov Aleksandr Stanislavovich (RU),  
Agafonova-Moroz Marina Sergeevna (RU),  
Fedorov Jurij Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predpriyatje "Proizvodstvennoe ob"edinenie  
"Majak" (RU),  
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predpriyatje "Nauchno-proizvodstvennoe  
ob"edinenie "Radievij institut im. V.G.  
Khlopina" (RU)**

**(54) METHOD OF EXTRACTING MOLYBDENUM-99 FROM SOLUTION OF IRRADIATED URANIUM TARGETS**

(57) Abstract:

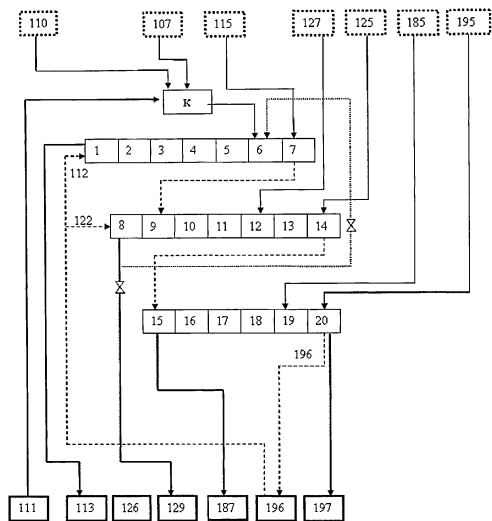
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of radioactive tracers, particularly methods of processing irradiated uranium targets to separate splinter molybdenum-99 - a parent radionuclide for charging technetium-99m generators. A method for extraction separation of Mo-99 from an irradiated highly enriched uranium-aluminium composite includes dissolution thereof in nitric acid in the presence of mercury. The method further includes precipitation of mercury iodide in the presence of a reducing agent, reducing iron (III) to iron (II) in a channel; performing combined extraction of molybdenum and uranium in continuous mode using a synergetic (equimolar) mixture of TBP and D2EHPA; washing the extract with concentrated HNO<sub>3</sub>; separating Mo and U with a strongly acidic solution of hydrogen peroxide; washing the re-extract

from uranium using a recycled extractant and re-extraction of uranium with a solution of a mixture of DTPA and methylamine carbonate. The process is carried out in centrifugal extractors in cyclic mode with return of the Mo re-extract to the extraction area and recycling thereof when the batch of the initial solution finishes.

EFFECT: coefficient of extraction of Mo exceeds 90% and coefficient of purification of Mo from radionuclides is greater than 10<sup>5</sup>.

7 cl, 1 dwg, 4 tbl, 2 ex



Обозначения:

- NNN - емкости для радиоактивных растворов ("грязные" растворы);
- NNN - емкости для реагентов ("чистые" растворы)
- N N N N N N N - блоки центробежных экстракторов;
- K - корректор, 126 - бак наладки, X - вентили.
- - потоки реагентов; - - - - потоки радиоактивных водных растворов;
- ..... - экстрагент; ..... линия возврата резкстракта Mo.

R U 2 5 4 5 9 5 3 C 2

R U 2 5 4 5 9 5 3 C 2

Изобретение относится к области производства радиофармацевтических препаратов, в частности к способам переработки облученных урановых мишеней, с целью выделения осколочного молибдена-99 - материнского радионуклида для зарядки генераторов технеция-99m.

5 Известен способ извлечения молибдена-99, применявшийся в Японском институте JAERI (Shikata E., Iguchi A. Production of <sup>99</sup>Mo and its application in nuclear medicine J. Radioan. Nucl. Chem. Art. 1986. Vol.102, №2. P.533-550.). Он предусматривает растворение мишени из диоксида низкообогащенного урана в 10 моль/л HNO<sub>3</sub>, статическую  
10 экстракцию Mo экстрагентом, состоящим из ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в CCl<sub>4</sub>, со сбросом основной части урана в рафинат, и реэкстракцию молибдена раствором, содержащим 0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>+0,5 моль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с выведением части урана в отходы вместе с экстрагентом. Недостатком способа является периодический (статический) характер процесса экстракции молибдена, не  
15 обеспечивающий высокой степени его извлечения, потери урана с экстрагентом, неэффективная регенерация экстрагента (который после реэкстракции молибдена содержит уран, осколочные радионуклиды циркония и иттрия, примеси железа), приводящая к образованию большого количества органических отходов.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является способ  
20 извлечения "осколочного" молибдена, использовавшийся в СССР (Зыков М.П., Г.Е. Кодина. Методы получения <sup>99</sup>Mo. Радиохимия, 1999, т.41, №3, с.193-204.), выбранный в качестве прототипа. Способ включает растворение облученной мишени - UO<sub>2</sub> (90% <sup>235</sup>U) в смеси с оксидами цинка или магния - в 3-5 моль/л азотной кислоте при нагревании  
25 до 90-95°C, подготовку раствора к экстракции (охлаждение до 35-40°C), экстракционное выделение молибдена в статике (экстракторе периодического действия) экстрагентом, представляющим собой 25% раствор диалкилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в додекане, промывку экстракта, содержащего уран, молибден, цирконий, иттрий, 3 моль/л раствором HNO<sub>3</sub> с добавлением щавелевой кислоты, реэкстракцию молибдена 1 моль/л  
30 раствором HNO<sub>3</sub>, содержащим 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Полученный раствор передают на упаривание, а кубовый остаток - на дальнейшую переработку.

Недостатками этого способа являются периодический характер процесса экстракции, что лимитирует число контактов на одной операции при отсутствии противотока фаз  
35 и предопределяет низкую производительность, недостаточно высокое концентрирование и низкий - около 70% - выход молибдена, потери урана с экстрагентом, неэффективная регенерация экстрагента (который после реэкстракции молибдена содержит уран, осколочные радионуклиды циркония и иттрия, примеси железа), приводящая к образованию большого количества органических отходов. В свою очередь, обращение с такими отходами представляет собой особую сложную проблему (Management of  
40 radioactive waste from <sup>99</sup>Mo production. IAEA-TECDOC-1051. IAEA, Vienna, 1998, 65 p.).

Задачей настоящего технического решения является повышение производительности, степени концентрирования и выхода молибдена-99 за счет реализации процесса его  
45 экстракции в динамическом непрерывном или циклическом режиме на многоступенчатых экстракторах, исключение потерь урана с выведением его в отдельный поток, обеспечение эффективной регенерации экстрагента, что даст возможность его многократно использовать и сократить количество органических отходов.

Указанная задача решается тем, что растворение урановой мишени в зависимости от ее типа проводят в азотной кислоте в присутствии или в отсутствие ионов ртути или

фтора, подготовку раствора осуществляют путем фильтрации раствора и восстановления в протоке основной части железа(III) до железа(II), экстракцию молибдена и соэкстрагирующихся примесей из азотнокислого раствора проводят непрерывно или циклически на многоступенчатых экстракционных аппаратах в противоточном режиме синергетным раствором диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата в углеводородном разбавителе, промывают экстракт крепкой азотной кислотой, реэкстракцию Мо осуществляют раствором перекиси водорода в азотной кислоте повышенной концентрации, причем кислоту и перекись вводят в каскад совместно или раздельно и проводят процесс с возвратом реэкстракта (рефлаксом) в зону экстракции, а регенерацию экстрагента осуществляют раствором смеси слабощелочного реагента и комплексообразователя, совмещая ее с реэкстракцией урана, примесей циркония, железа и остатков молибдена.

В случае выделения Мо из раствора уран-алюминиевого композита, полученного растворением в азотной кислоте в присутствии солей ртути, последнюю перед экстракцией молибдена, при необходимости, удаляют из раствора путем осаждения иодида ртути в присутствии восстановителя во избежание быстрого окисления иодидов азотной кислотой и последующей фильтрации полученной суспензии.

Для экстракции используется синергетная смесь диалкилфосфорной кислоты, например Д2ЭГФК, или дибутилфосфорной кислоты и триалкилфосфата, например трибутилфосфата (ТБФ) или триизоамилфосфата (ТИАФ), с общей концентрацией 0,3-1,5 моль/л, растворенная в предельных углеводородах, предварительно обработанная в течение 1-2 ч раствором йода или йодида калия в азотной кислоте с последующей щелочной или карбонатной промывкой.

Реэкстракцию Мо проводят раствором перекиси водорода в азотной кислоте повышенной концентрации, вводя слабокислый раствор перекиси водорода в конец, а поток концентрированной азотной кислоты в середину зоны реэкстракции, либо сразу вводят поток перекиси водорода в азотной кислоте требуемой концентрации в предпоследнюю ступень зоны реэкстракции и на одной-двух ступенях промывают оставшийся экстракт слабой азотной кислотой, при этом в любом случае проводят замывку реэкстракта от урана малым потоком оборотного экстрагента.

Реэкстракт Мо возвращают без отбора продукта (рефлексируют) в зону экстракции или на узел корректировки валентности (восстановления) примесей железа в исходном растворе перед экстракцией, причем, при проведении процесса в циклическом режиме, возврат (рефлакс) продолжают даже после прекращения подачи исходного раствора, вплоть до полного вытеснения высокоактивного рафината из экстракционного каскада, после чего производят полный отбор молибденового продукта и замывают каскад.

В случае выделения Мо из раствора уран-алюминиевого композита, полученного растворением в азотной кислоте в присутствии солей ртути, последнюю перед экстракцией молибдена, при необходимости, удаляют из раствора путем осаждения иодида ртути в присутствии восстановителя во избежание быстрого окисления иодидов азотной кислотой и последующей фильтрации полученной суспензии.

Реэкстракцию урана, совмещенную с регенерацией экстрагента и удалением всех соэкстрагирующихся примесей и остатков молибдена, проводят раствором смеси слабощелочного реагента, например карбоната метиламина и комплексообразователя, например диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА).

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемое техническое решение отличается тем, что растворение мишени может происходить в присутствии солей ртути, в ходе подготовки раствора корректируется валентность

(восстанавливается) примесей железа, выделение молибдена проводится в динамическом режиме на многоступенчатых экстракционных аппаратах с концентрированием молибдена внутри цикла путем рефракса реэкстракта молибдена в зону экстракции или на узел корректировки, в качестве экстрагента используют смесь диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата, реэкстракцию молибдена проводят раствором перекиси водорода в азотной кислоте повышенной концентрации, а регенерацию оборотного экстрагента от соэкстрагирующихся примесей, остатков молибдена и продуктов деструкции экстрагента проводят смесью слабощелочного реагента и комплексообразователя одновременно с реэкстракцией урана.

Из имеющихся литературных источников известны процессы растворения уран-алюминиевых мишеней, если таковые используются, в присутствии нитрата ртути как катализатора (Munze R., Hladic O., Bernhard G. et al. Large scale production of fission <sup>99</sup>Mo by using fuel elements of a research reactor as starting material. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1984. Vol.35, №8. P.749-754.).

Известен также метод восстановления железа до двухвалентного состояния в исходном растворе непосредственно перед подачей на экстракцию для повышения степени очистки от железа (Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Шмидт О.В., Кухарев Д.Н. Способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса для отработанного ядерного топлива атомных электростанций. Патент РФ №2295166. Бюл. 7, 2007).

Используется также прием введения триалкилфосфата (ТБФ) в качестве солюбилизатора, обеспечивающего эффективное расслаивание эмульсии, в экстракционные системы на основе диалкилфосфорной кислоты (ДЭГФК) в углеводородном разбавителе (Constantinescu I., Vladulescu M., Constantinescu I. Extraktion von Mo(VI) aus wassrigen Mineralsauren mit Di-(2-ethylhexyl)-phosphat in Kerosin. Fres. Z. anal. Chem. 1986, V.324, №2, P.137-141.). Вместе с тем известно, что ТБФ понижает экстрагируемость Мо алкилфосфорными кислотами, например дибутилфосфорной кислотой (ДБФК) (Goletskiy N.D., Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., et al. The influence of tributyl phosphate on molybdenum extraction by solutions of dibutyl phosphoric acid. Czechoslovak J. Phys. 2006, v.56. Suppl. D. p.D509-D517.), но синергетно повышает экстрагируемость урана (Fedorov Yu.S., Zilbermann B.Ya., Walwork A.L. et al. Uranium(VI) extraction by TBP in the presence of HDBP. Solvent extraction and ion exchange, 1999, v.17, №2, p.243), что положительно сказывается на разделении U и Mo при реэкстракции последнего. Известна также работа (Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. Методы выделения молибдена из высокоактивного рафината от экстракционной переработки ОЯТ АЭС. Радиохимия, 2003, т.45, №6, с.523-531), в которой извлечение Мо из уранового раствора в присутствии примесей производят в непрерывном режиме в многоступенчатом противоточном экстракторе с помощью смеси 0,3 моль/л ДБФК (диалкилфосфорной кислоты) с 30% ТБФ (триалкилфосфатом) в додекане, экстракт в противотоке промывают 4,0 моль/л HNO<sub>3</sub> после чего проводят реэкстракцию Мо, получая его раствор в 4 моль/л HNO<sub>3</sub> и 0,2 моль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, отмытый оборотным экстрагентом. Процесс предусматривает также регенерацию оборотного экстрагента с помощью оксалатного раствора с целью удаления циркония и железа.

Принцип накопления целевого компонента внутри экстракционного каскада путем возврата части или всего реэкстракта на более ранние стадии процесса с расщеплением целевого компонента (в нашем случае молибдена) после завершения переработки партии раствора также известен (Вальков А.В., Сырцов С.Ю., Корпусов Г.В. Разделение



редкоземельных элементов с накоплением продукта в одной из частей экстракционного каскада. XIII российская конференция по экстракции. - Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». Тезисы докладов. Часть II. РАН, М., 2004. С.154-155).

5 Известна принципиальная возможность применения карбоната метиламина в экстракционных системах для реэкстракции урана (Патент РФ №2235375, Бюл. №24, 2004).

Вместе с тем некоторые вышеуказанные подходы, как следует из приведенных источников, рассматривались ранее только применительно к проблемам переработки  
10 ОЯТ АЭС, использование рефракса с целью концентрирования молибдена в экстракционном каскаде из литературы неизвестно, а комплексное применение всех приемов в технологии производства молибдена-99 никогда ранее не использовалось, вследствие чего достигнутый положительный эффект не являлся очевидным. Кроме того, обнаружен новый, ранее неизвестный антисинергетный эффект применения смеси  
15 триалкилфосфата и диалкилфосфорной кислоты по отношению к иттрию, который, с одной стороны, заметно экстрагируется диалкилфосфорными кислотами, а с другой, реэкстрагируется азотнокислыми растворами перекиси водорода, загрязняя концентрат молибдена-99 (см. табл.1). В результате обнаруженного антисинергетного эффекта в заявляемом техническом решении проблема созэкстракции иттрия, а следовательно,  
20 загрязнения концентрата молибдена данным компонентом отсутствует.

Наконец, обычно для реэкстракции урана из экстракта на основе кислых фосфатов и регенерации экстрагента используют карбонат аммония (Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. - М.: Атомиздат, 1979. 280 с.), однако он оказался неприменим в центробежных  
25 экстракторах из-за газообразования. Однако попытка использовать карбонат метиламина в соответствии с вышеупомянутым литературным источником также оказалась неудачной из-за осадкообразования в ступенях каскада (см. табл.2). И только использование смеси карбоната метиламина и ДТПА позволила провести не только эффективную реэкстракцию урана, но и регенерацию экстрагента с удалением всех  
30 созэкстрагирующихся примесей и остатков молибдена. Применение такого композиционного раствора из литературы неизвестно.

Все вышеизложенное позволяет признать заявляемое техническое решение соответствующим требованию «изобретательский уровень».

35 Возможность осуществления заявляемого технического решения подтверждается следующими примерами.

#### Пример 1

Аппаратурно-технологическая схема узла экстракционного выделения молибдена из растворов облученных блоков представлена на схеме (см. чертеж). Составы растворов и их относительные потоки приведены в табл.3.

40 Переработке подвергают блоки из кермета двуокиси высокообогащенного урана с алюминиевой пудрой в оболочке из алюминия, который растворяют в азотной кислоте. Растворение проводят в присутствии нитрата ртути.

Исходный раствор после растворения облученного блока (прод. 101) имеет состав:  
3,5-4,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; 25-28 г/л Al; 3,5 г/л Hg; 1,2-1,4 г/л U; 0,1-0,2 г/л Fe; 30-50 мг/л Cu;  
45 100 мг/л Sr+Y;  $(1,3-3) \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{99}\text{Mo}$ ;  $\sim 1,5 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{131}\text{I}$ ;  $\sim 4,2 \cdot 10^{11}$  Бк/л  $^{103}\text{Ru}$ ;  $\sim 4,0 \cdot 10^{10}$  Бк/л  $^{127}\text{Sb}$ ;  $\sim 5,1 \cdot 10^{11}$  Бк/л  $^{95}\text{Zr}$ ;  $\sim 1,4 \cdot 10^{12}$  Бк/л,  $^{140}\text{La}$ ;  $\sim 2,1 \cdot 10^{12}$  Бк/л,  $^{132}\text{Te}$ ;  $\sim 1,1 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{143}\text{Ce}$ ;  $\sim 3,0 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

В исходный раствор (прод. 101), представляющий собой азотнокислый раствор облученного блока, вводят йодистый калий (прод. 105) в количестве 7 г/л, выдерживают 15 мин, после чего осадки отделяют путем фильтрации. После такой обработки в растворе остается 50 мг/л Hg, и при этом обеспечивается очистка от радиоактивного йода в 30-100 раз.

Осветленный раствор (прод. 111) дозируют в проточный корректор, куда одновременно вводят восстановительный раствор (прод. 107). Время задержки смеси в корректоре составляет 2-5 минут, что достаточно для количественного восстановления железа(III) до неэкстрагируемого железа(II). Скорректированный раствор является питающим раствором экстракционного каскада и поступает в первый экстракционный блок.

В качестве экстрагента используется раствор 13,5% об. Д2ЭГФК+13,5% об. ТБФ+73% парафиновой фракции С13.

В первом блоке происходит экстракция целевых компонентов на 6 ступенях с концентрированием в 6-9 раз и промывка экстракта от примесей на 1 ступени. В 1-ю ступень дозируют оборотный экстрагент (прод. 112), в 6-ю ступень - откорректированный исходный раствор, а в 7-ю ступень - промывной раствор (прод. 115). Рафинат (прод. 113) выводится из 1-й ступени и передается на хранение с целью последующей утилизации. Промытый экстракт урана и молибдена (прод. 114) выводится из 7-й ступени и поступает в 2-ю ступень 2-го экстракционного блока. После окончания исходного раствора установка работает в режиме вытеснения радионуклидов, для чего в корректор дозируется в качестве исходного раствора раствор азотной кислоты (прод. 110).

Во втором экстракционном блоке происходит селективная реэкстракция молибдена. В 5-ю ступень дозируют азотнокислый раствор перекиси водорода (прод. 127), а в 7-ю ступень - слабокислый промывной раствор (прод. 125).

Для повышения очистки молибдена от урана реэкстракт молибдена промывают оборотным экстрагентом (прод. 122), который дозируют в 1-ю ступень. Из 1-й ступени выводится реэкстракт молибдена (прод. 129), который возвращается в ступень ввода питающего раствора первого блока для повышения степени концентрирования и очистки. По окончании операции его выводят и собирают для передачи на последующие операции. Экстракт урана (прод. 124) выводится из 7-й ступени и поступает в первую ступень 3-го блока.

На 3-м блоке проводится реэкстракция урана, совмещенная с регенерацией экстрагента, и заключительная промывка экстрагента. Для этого в 5-ю ступень этого блока дозируют раствор комплексообразователя (прод. 185). Реэкстракт урана (прод. 189) выводится из первой ступени и передается на хранение. В 6-ю ступень дозируют раствор азотной кислоты в качестве регенерирующего раствора (прод. 195). Хвостовой раствор (прод. 197) выводится из 6-й ступени и может быть объединен с рафинатом. Регенерированный оборотный экстрагент (прод. 196) выводится из 6-й ступени и возвращается в цикл.

Экстракционный процесс осуществляется в центробежных экстракторах.

Очищенный продукт имеет состав:

5,5-6 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; <0,1 мг/л Al; <0,01 мг/л U; 0,005-0,02 г/л Fe; <0,01 мг/л Cu;  $10^5$ - $10^6$  ГБк/л  $^{99}\text{Mo}$ ; < $1,5 \cdot 10^9$  Бк/л  $^{131}\text{I}$ ; < $10^8$  Бк/л  $^{103}\text{Ru}$ ; < $4,0 \cdot 10^6$  Бк/л  $^{127}\text{Sb}$ ; < $5 \cdot 10^5$  Бк/л  $^{95}\text{Zr}$ ; < $10^5$  Бк/л  $^{140}\text{La}$ ; < $10^7$  Бк/л  $^{132}\text{Te}$ ; < $1,1 \cdot 10^6$  Бк/л  $^{143}\text{Ce}$ ,  $\sim 2 \cdot 10^8$  Бк/л  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

Пример 2

Аппаратурно-технологическая схема узла экстракционного выделения молибдена из растворов облученных блоков идентична примеру 1. Составы растворов и их относительные потоки приведены в табл.4.

5 Переработке подвергают блоки из кермета двуокиси высокообогащенного урана с цинковым порошком в оболочке из нержавеющей стали, которую удаляют механически, после чего растворяют кермет в азотной кислоте. Растворение проводят без ртути с добавлением фторид-иона.

Исходный раствор после растворения облученного блока (прод. 101) имеет состав:  
 10 3,5-4,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; 10-12 г/л Zn; 1,2-1,4 г/л U; 0,1-0,2 г/л Fe; 100 мг/л Sr+Y;  $(1,3-3) \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{99}\text{Mo}$ ;  $\sim 1,5 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{131}\text{I}$ ;  $\sim 4,2 \cdot 10^{11}$  Бк/л  $^{103}\text{Ru}$ ;  $\sim 4,0 \cdot 10^{10}$  Бк/л  $^{127}\text{Sb}$ ;  $\sim 5,1 \cdot 10^{11}$  Бк/л  $^{95}\text{Zr}$ ;  $\sim 1,4 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{140}\text{La}$ ;  $\sim 2,1 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{132}\text{Te}$ ;  $\sim 1,1 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{143}\text{Ce}$ ;  $\sim 3,0 \cdot 10^{12}$  Бк/л  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

Исходный раствор (прод. 101) осветляют путем фильтрации. Осветленный раствор (прод. 111) дозируют в проточный корректор, куда одновременно вводят  
 15 восстановительный раствор (прод. 107). Время задержки смеси в корректоре составляет 2-5 минут, что достаточно для количественного восстановления железа(III) до неэкстрагируемого железа(II). Скорректированный раствор является питающим раствором экстракционного каскада и поступает в первый экстракционный блок.

В качестве экстрагента используется раствор 20% об. ДБФК+20% об. ТИАФ+60%  
 20 гидрированная нафтеновая фракция (РЖ-13).

В первом блоке происходит экстракция целевых компонентов на 6 ступенях с  
 концентрированием в 6-9 раз и промывка экстракта от примесей на 1 ступени. В 1-ю  
 ступень дозируют оборотный экстрагент (прод. 112), в 6-ю ступень откорректированный  
 25 исходный раствор, а в 7-ю ступень промывной раствор (прод. 115). Рафинат (прод. 113) выводится из 1-й ступени и передается на хранение с целью последующей утилизации. Промытый экстракт урана и молибдена (прод. 114) выводится из 7-й ступени и поступает в 2-ю ступень 2-го экстракционного блока. После окончания исходного раствора установка работает в режиме вытеснения радионуклидов, для чего в корректор дозируется в качестве исходного раствора раствор азотной кислоты (прод. 110).

30 Во втором экстракционном блоке происходит селективная реэкстракция молибдена. В 5-ю ступень дозируют азотнокислый раствор (прод. 127), а в 7-ю ступень - слабокислый раствор перекиси водорода (прод. 125).

Для повышения очистки молибдена от урана реэкстракт молибдена промывают  
 35 оборотным экстрагентом (прод. 122), который дозируют в 1-ю ступень. Из 1-й ступени выводится реэкстракт молибдена (прод. 129), который возвращается в ступень ввода питающего раствора первого блока для повышения степени концентрирования и очистки. По окончании операции его выводят из экстракционного каскада и собирают в приемный аппарат для передачи на последующие операции. Экстракт урана (прод. 124) выводится из 7-й ступени и поступает в первую ступень 3-го блока.

40 На 3-м блоке проводится реэкстракция урана, совмещенная с регенерацией, и промывка экстрагента. Для этого в 5-ю ступень этого блока дозируют раствор комплексообразователя (прод. 185). Реэкстракт урана (прод. 189) выводится из первой ступени и передается на хранение. В 6-ю ступень дозируют раствор азотной кислоты в качестве промывного раствора (прод. 195). Хвостовой раствор (прод. 197) выводится  
 45 из 6-й ступени и может быть объединен с рафинатом. Регенерированный и промытый оборотный экстрагент (прод. 196) выводится из 6-й ступени и возвращается в цикл.

Экстракционный процесс осуществляется в центробежных экстракторах.

Очищенный продукт имеет состав:

5,5-6,0 моль/л HNO<sub>3</sub>; <0,1 мг/л Zn; <0,01 мг/л U; 0,005-0,02 г/л Fe; 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> ГБк/л <sup>99</sup>Mo; <1,5·10<sup>9</sup> Бк/л <sup>131</sup>I; <10<sup>8</sup> Бк/л <sup>103</sup>Ru; <4,0·10<sup>6</sup> Бк/л <sup>127</sup>Sb; <5·10<sup>5</sup> Бк/л <sup>95</sup>Zr; <10<sup>5</sup> Бк/л <sup>140</sup>La; <10<sup>7</sup> Бк/л <sup>132</sup>Te; <1,1·10<sup>6</sup> Бк/л <sup>143</sup>Ce; ~2·10<sup>8</sup> Бк/л <sup>99m</sup>Tc.

5 Приведенные примеры показывают, что при использовании заявляемого технического решения можно проводить эффективное извлечение и концентрирование молибдена-99 из раствора урановой мишени, а также осуществлять полную регенерацию оборотного экстрагента с выделением урана в отдельный поток, что приводит к сокращению образующихся органических отходов.

10

Таблица 1  
Распределение иттрия по продуктам в ходе экстракции-реэкстракции 0,75 моль/л Д2ЭГФК и ее смесью с ТБФ в зависимости от концентрации азотной кислоты

Концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/л	Распределение иттрия			
	Коэффициент распределения иттрия в системе с Д2ЭГФК		Коэффициент распределения иттрия в соответствии с заявляемым техническим решением	
	Экстракция	Реэкстракция в присутствии 1,0 моль/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Экстракция	Реэкстракция в присутствии 1,0 моль/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1,0	240	62,8	30	11
2,0	19,2	12,3	2,8	1,8
3,0	4,2	3,8	0,57	0,47
4,0	2,1	1,9	0,28	0,25
5,0	1,4	1,4	0,19	0,18
6,0	1,1	1,4	0,16	0,15
7,0	1,1	1,2	0,14	0,14
8,0	0,9	0,4	0,12	0,10
9,0	1,2	0,9	0,16	0,11
10,0	1,8	1,2	0,24	0,15

25

Таблица 2  
Реэкстракция элементов из модельного экстракта и регенерация экстрагента

Реагент	Концентрация, г/л	Коэффициент распределения								Примечание
		1 промывка				2 промывка				
		U	Zr	Fe	Mo	U	Zr	Fe	Mo	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	<0,01	<0,01	0,04	<0,01					Медленное расслаивание, обе фазы мутные
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	<0,01	<0,01	0,7	<0,01					Пенится в ЦЭ
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	45	1,5	1	2	>10	1	0,5	1	>10	Образуется осадок
[NH <sub>2</sub> C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90									Образование 3-й фазы
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62	<0,01	<0,01	2	<0,01	-	-	0,5	-	Осадок на ГРФ
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ДТПА	62 20	<0,01	<0,01	0,7	<0,01	-	-	0,1	-	Без замечаний

Состав исходной орг. фазы: 13,5% ТБФ + 13,5% Д2ЭГФК + 5 г/л U + 0,5 г/л Zr + 0,5 г/л Mo + 0,5 г/л Fe + 0,1 моль/л HNO<sub>3</sub>. Соотношение фаз n=O:B=1.

30

35

40

Таблица 3  
Характеристика технологических потоков экстракционного узла в производстве молибдена-99 по примеру 1

Код потока	Характеристика продукта	Относит. расход, %	Ожидаемый состав продукта								
			HNO <sub>3</sub> , моль/л	Al, г/л	Hg, мг/л	U, мг/л	Fe, мг/л	Гамма-спектр, ГБк/л		Реагенты	
								<sup>99</sup> Mo	<sup>131</sup> I	Наименование	Концентрация
101	Исходный раствор	100	3,5-4,5	25-28	4000	1300	150	2000	1500		
105	Раствор осадителя	2								KI	350 г/л
111	Исходный раствор экстракции	102	3,5-4,5	25-28	50	1300	150	1900	20		
107	Восстановитель	10								Гидразингидрат	0,5 моль/л

45

										Аскорбиновая к-та	0,5 моль/л	
5	110	Вытесняющий раствор	35	7,0								
	112	Экстрагент	13,5							ТБФ Д2ЭГФК Тридекан	13,5% 13,5% 73%	
	113	Рафинат	112	3,2-4,1	23-26	≤0,1	≤0,1	135	≤10	≤10	Гидразингидрат Аскорбиновая к-та	0,04 моль/л 0,02 моль/л
	114	Экстракт U и Mo	14	0,65-0,8	≤0,1	300-400	8000-10000	10-20	14000	200		
	115	Промывной раствор	2,5	9,0								
	122	Экстрагент	3,5							300		
10	124	Экстракт U	17,5	0,1-0,2	≤0,1	270-360	7200-9000	9-18	≤10	190		
	127	Реэкстрагент Mo	0,5	5,0							H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,0 моль/л
	125	Промывной раствор	1	0,1								
	129	Реэкстракт Mo**	1,5	5,0-6,0	≤0,01	≤0,1	≤0,1	≤0,1	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0 моль/л
	185	Реэкстрагент U	30								(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ДТПА	60 г/л 20 г/л
15	187	Реэкстракт U	30		≤0,1	200-300	7000-8500	6-15	≤10	7500		
	193	Хвостовой раствор	10	1,0							CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>	80 г/л
	195	Регенерирующий раствор	10	2,0								
	196	Экстрагент	17							300		
	* - расход на партию раствора.											
20	** - данные по прод. 129 приведены для реэкстракта молибдена, вытесненного из каскада после отключения рефракса, при концентрировании в 100 раз по отношению к исходному раствору.											

Таблица 4  
Характеристика технологических потоков экстракционного узла в производстве молибдена-99 по примеру 2

Код потока	Характеристика продукта	Относит. расход, %	Ожидаемый состав продукта							Реагенты	
			HNO <sub>3</sub> , моль/л	Zn, г/л	U, мг/л	Fe, мг/л	Гамма-спектр, ГБк/л		Наименование	Концентрация	
							<sup>99</sup> Mo	<sup>131</sup> I			
101	Исходный раствор	100	3,5-4,5	10-12	1300	150	2000	500			
111	Исходный раствор экстракции	102	3,5-4,5	10-12	1300	150	1900	500			
30	107	Восстановитель	10							Гидразингидрат Аскорбиновая к-та	0,5 моль/л 0,5 моль/л
	110	Вытесняющий раствор	35	7,0							
	112	Экстрагент	13,5							ТИАФ ДБФК РЖ-13	20% 20% 60%
35	113	Рафинат	112	3,2-4,1	9-11	≤0,1	135	≤10	400	Гидразингидрат Аскорбиновая к-та	0,04 моль/л 0,02 моль/л
	114	Экстракт U и Mo	14	0,65-0,8	≤0,1	8000-10000	10-20	14000	440		
	115	Промывной раствор	2,5	9,0							
	122	Экстрагент	3,5						300		
	124	Экстракт U	17,5	0,1-0,2	≤0,1	7200-9000	9-18	≤10	190		
40	127	Реэкстрагент Mo	0,5	5,0							
	125	Промывной раствор	1	0,1						H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,0 моль/л
	129	Реэкстракт Mo**	1,5	5,0-6,0	≤0,01	≤0,1	≤0,1	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0 моль/л
	185	Реэкстрагент U	30							(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ДТПА	60 г/л 20 г/л
45	187	Реэкстракт U	30		≤0,1	7000-8500	6-15	≤10	7500		
	193	Хвостовой раствор	10	1,0						CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>	80 г/л
	195	Регенерирующий раствор	10	2,0							
	196	Экстрагент	17						300		
	* - расход на партию раствора.										

\*\* - данные по прод. 129 приведены для реэкстракта молибдена, вытесненного из каскада после отключения рефракса, при концентрировании в 100 раз по отношению к исходному раствору.

### Формула изобретения

5 1. Способ извлечения молибдена-99 из раствора, полученного растворением облученных урановых мишеней, включающий растворение мишени в азотной кислоте, подготовку раствора к экстракции, экстракцию молибдена из азотнокислого раствора раствором, содержащим диалкилфосфорную кислоту в разбавителе, промывку экстракта и реэкстракцию Мо раствором перекиси водорода в азотной кислоте, отличающийся тем, что подготовку раствора осуществляют путем фильтрации раствора и  
10 восстановления в протоке основной части железа(III) до железа(II), при этом экстракцию молибдена и соэкстрагирующихся примесей из азотнокислого раствора проводят непрерывно или циклически в экстракционном каскаде из многоступенчатых блоков экстракционных аппаратов в противоточном режиме синергетным раствором  
15 диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата в парафиновом разбавителе, промывают экстракт крепкой азотной кислотой, реэкстракцию Мо осуществляют раствором перекиси водорода в азотной кислоте повышенной концентрации, причем кислоту и перекись вводят в каскад совместно или отдельно и проводят процесс реэкстракции с возвратом реэкстракта - рефраксом в зону экстракции, а регенерацию экстрагента -  
20 раствором смеси слабощелочного реагента и комплексообразователя при совмещении ее с реэкстракцией урана, примесей циркония, железа и остатков молибдена.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что растворение урановой мишени проводят в присутствии ионов ртути или фтора, причем в процессе подготовки к экстракции из  
25 исходного раствора, при необходимости, удаляют ртуть путем осаждения иодида ртути в присутствии восстановителя, например нитрата гидразина.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для экстракции Мо используют смесь  
30 диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата с общей концентрацией 0,3-1,5 моль/л, растворенную в предельных углеводородах, причем соотношение диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата выбирают с учетом максимальных величин синергетного и антисинергетного эффектов.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что экстракцию молибдена проводят синергетным раствором диалкилфосфорной кислоты и триалкилфосфата в  
35 углеводородном разбавителе, предварительно обработанным в течение 1-2 ч раствором иода или иодида калия в азотной кислоте для насыщения стабильным иодом с последующей щелочной или карбонатной промывкой.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что реэкстракцию Мо проводят путем введения  
40 потока концентрированной азотной кислоты в середину блока зоны реэкстракции и введении слабокислого раствора перекиси водорода в конец блока, или введением потока сильнокислого раствора перекиси водорода в середину зоны реэкстракции при введении слабокислой промывки в конец блока, причем в обоих случаях проводят  
замывку реэкстракта обратным экстрагентом.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что реэкстракт Мо рефлаксируют в зону  
45 экстракции или на восстановление железа в исходном растворе перед экстракцией, причем при проведении процесса в циклическом режиме рефракс продолжают после прекращения подачи исходного раствора вплоть до полного вытеснения высокоактивного рафината из экстракционного каскада, после чего производят полный отбор молибденового продукта и промывают каскад.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что реэкстракцию урана, совмещенную с  
регенерацией экстрагента, проводят раствором метиламинкарбоната в смеси с

диэтиленпентауксусной кислотой (ДТПА) в эквивалентных количествах с последующей промывкой обратного экстрагента азотной кислотой.

5

10

15

20

25

30

35

40

45