

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»
АО «РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМ. В.Г. ХЛОПИНА»

На правах рукописи

НАУМОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА-99 ИЗ РАСТВОРОВ
ОБЛУЧЕННЫХ УРАНОВЫХ МИШЕНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РАСТВОРОВ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ В Н-СПИРТАХ

02.00.14 “Радиохимия ”

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Н.Д. Голецкий

Санкт-Петербург

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Общие сведения о производстве нуклидов биомедицинского назначения	10
1.1.1 Радионуклидная диагностика	10
1.1.2 Радионуклидная терапия	12
1.1.3 Способы получения искусственных радионуклидов	12
1.2 Типы генераторов ^{99m}Tc	14
1.3 Получение технеция- ^{99m}Tc медицинского назначения	15
1.4 Растворение облученной мишени	17
1.5 Методы выделения ^{99}Mo	20
1.5.1 Осадительные методы очистки ^{99}Mo	20
1.5.2 Сорбционные методы очистки ^{99}Mo	20
1.5.3 Сублимационный метод очистки ^{99}Mo	22
1.5.4 Экстракционное концентрирование молибдена в химической и радиохимической технологии	24
1.6 Общие сведения о гидроксамовых кислотах	26
1.7 Заключение по литературному обзору	28
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	30
2.1 Материалы и методики приготовления реагентов	30
2.2 Методы анализа.....	30
2.3 Методы лабораторных исследований.....	31
2.3.1 Методика экспериментов по экстракции	31
2.3.2 Методика исследования устойчивости гидроксамовых кислот.....	31
2.3.3 Методика исследований процесса растворения модельной уран-алюминиевой мишени	32
2.4 Методика проведения технологических испытаний	33
2.4.1 Динамические испытания	33
2.4.2 Испытания статического (периодического) процесса	36
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ МОЛИБДЕНА ГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ	37
3.1 Описание закономерностей экстракции	37

3.2 Влияние комплексонов на межфазное распределение молибдена	46
3.3 Обсуждение результатов	49
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ	50
4.1 Исследование устойчивости гидроксамовых кислот в водной фазе	50
4.3 Исследование устойчивости гидроксамовых кислот в двухфазной системе	54
4.4 Разработка метода реэкстракции молибдена из органической фазы	60
4.5 Обсуждение результатов	62
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-99 ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	63
5.1 Разработка метода растворения композитных уран-алюминиевых мишеней	63
5.2 Стендовые испытания непрерывного процесса выделения ^{99}Mo	65
5.3 Испытания статического (периодического) процесса выделения ^{99}Mo	67
5.4 Дальнейшее обращение с концентратом молибдена и сравнение схем производства концентрата реакторного ^{99}Mo	70
5.5 Технические предложения по регенерации урана	75
5.6 Разработка исходных данных для эскизного проектирования производства ^{99}Mo	77
5.7 Обсуждение результатов	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
ВЫВОДЫ	84
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	87

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

Короткоживущий ^{99m}Tc ($\tau_{1/2} = 6$ ч) на протяжении более 40 лет широко применяется в ядерной медицине. Он генерируется из материнского нуклида ^{99}Mo ($\tau_{1/2} = 66$ ч), на основе которого изготавливают генератор ^{99m}Tc для дальнейшего использования в медицинских учреждениях. До недавнего времени наиболее распространённым методом наработки материнского ^{99}Mo было кратковременное облучение в высокопоточном реакторе мишени из урана, обогащённого по ^{235}U ($> 90\%$ ^{235}U), с последующей экспресс-переработкой.

В настоящее время во всем мире к производству ^{99}Mo предъявляется требование по конверсии производства на низкообогащённый уран ($< 20\%$ ^{235}U). При сохранении существующих технологий такой переход приведёт к резкому увеличению объёма перерабатываемых низкообогащённых урановых мишеней и, как следствие, – к увеличению числа стадий производства с ростом объёма переработки и образованием большого количества отходов, в том числе содержащих уран.

Для производства с использованием мишеней, содержащих $< 20\%$ ^{235}U , необходимо упростить химический передел технологии с повышением разовой степени концентрирования и обеспечением гибкости производства ввиду неритмичности спроса. Поэтому разработка новой комплексной экстракционной технологии выделения и глубокой очистки ^{99}Mo с требуемыми показателями из азотнокислых растворов облучённых урановых мишеней и регенерацией урана после выдержки является **актуальной**.

Степень разработанности:

В литературе описаны различные способы выделения ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней. Однако они, как правило, громоздки и недостаточно селективны по отношению к ^{99}Mo . Эти способы в основном пригодны для выделения молибдена из высокообогащённого урана и, в силу низкой эффективности и высоких затрат на последующее обращение с отходами, содержащими высокообогащённый уран, подлежащий быстрому возврату в производство мишеней, не обеспечивают достижения указанной цели – перехода на низкообогащённые мишени.

Целью работы являлись поиск и изучение экстракционных систем для экспрессного выделения ^{99}Mo медицинского назначения из азотнокислых растворов облучённых

урановых мишеней с разработкой и испытаниями упрощённой технологии и макетов оборудования.

Задачи работы:

1. Исследовать основные закономерности экстракции Мо растворами высших алифатических гидроксамовых кислот в н-спиртах и их смесях с углеводородами в сравнении с аналогичными растворами бензогидроксамовой кислоты из растворов азотной кислоты и выбрать оптимальный состав экстрагента.
2. Исследовать термохимическую устойчивость гидроксамовых кислот в растворах азотной кислоты и в равновесных с ними растворах н-спиртов, а также и их смесей с углеводородами для определения возможности использования эффекта их полного разрушения на стадии реэкстракции молибдена в технологическом процессе.
3. Усовершенствовать технологию растворения композитных уран-алюминиевых мишеней в азотной кислоте с сокращением концентрации активаторов.
4. Разработать и испытать технологию селективного экстракционного концентрирования ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней в динамическом режиме на стенде центробежных экстракторов.
5. Разработать и испытать технологию селективного экстракционного концентрирования ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней в статическом (периодическом) режиме в цепочке ёмкостей.
6. Разработать принципиальную схему производства партий ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней с обогащением до 3 % по ^{235}U , включающую в себя растворение мишеней, селективное экстракционное выделение ^{99}Mo и дополнительную очистку ^{99}Mo и регенерацию урана.

Научная новизна

1. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена разбавленными растворами высших алифатических гидроксамовых кислот в н-спиртах и их смесях с углеводородами в сравнении с аналогичными растворами бензогидроксамовой кислоты из растворов азотной кислоты. Данные по экстракции молибдена лаурило- и каприногидроксамовой кислотой указывают на возможное образование в экстракте дигидроксамата молибденила при обязательном присутствии спирта в составе комплекса, имеющее место в случае каприногидроксамовой кислоты. Раствор каприногидроксамовой кисло-

ты в дециловом спирте в смеси с разветвлёнными углеводородами выбран как экстрагент для технологических целей.

2. Получены данные по скорости экстракции молибдена как реакции первого порядка относительно концентрации молибдена и необходимой длительности операций экстракции, промывок и реэкстракции в процессе выделения ^{99}Mo из азотнокислых растворов.

3. Изучен гидролиз бензогидроксамовой кислоты в водных и органических растворах азотной кислоты в н-спиртах, а также в двухфазной системе с выявлением условий протекания автокаталитического термохимического окисления гидроксамовых кислот. Установлены отличия в протекании гидролиза каприно- и лаурилогидроксамовой кислоты в сравнении с бензогидроксамовой кислотой, а также условия протекания автокаталитического разрушения в двухфазной системе с переходом от гидролиза к автокатализу в зависимости от условий проведения процесса, в результате чего выбраны оптимальные условия реэкстракции молибдена с максимальной степенью его концентрирования.

Теоретическая значимость работы

Полученные данные по стехиометрии реакции при экстракции молибдена лаурило- и каприногидроксамовой кислотой показали возможность образования комплекса дигидроксомата молибденила независимо от содержания спирта в составе аддуктов в случае каприногидроксамовой кислоты.

Выявленные условия протекания автокаталитической окислительно-восстановительной реакции окисления высших алифатических ГК в двухфазной системе с азотной кислотой, которые позволили определить оптимальные условия реэкстракции молибдена из органической фазы в статическом варианте экстракционного концентрирования Mo .

Практическая значимость работы:

Разработана комплексная технология селективного экстракционного выделения ^{99}Mo из урановых мишеней, включающая усовершенствованный способ растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте при низких концентрациях ионов ртути и фтора как активаторов. Также разработаны схемы селективного экстракционного концентрирования ^{99}Mo с использованием каприногидроксамовой кислоты в н-спиртах или их смесях с углеводородами при проведении процесса в динамическом режиме в центробежных экстракторах или в статическом (периодическом) режиме. Обе предложен-

ные технологические схемы обладают высокой производительностью и селективностью по отношению к ^{99}Mo . Многовалентные актиниды и продукты деления в таких условиях не экстрагируются, что позволяет упростить последующие этапы очистки ^{99}Mo от примесей с минимумом отходов. Показано, что статический вариант имеет десятикратное преимущество по кратности концентрирования молибдена в сравнении с динамическим вариантом процесса при минимизации задержки в системе за счёт более эффективной стадии резкстракции молибдена, основанной на термохимическом разложении ГК, а также реализуется в значительно более простом оборудовании. В статическом варианте схемы концентрирования извлекается 98 % Mo с концентрированием в ~ 200 раз; коэффициент очистки составляет: $\sim 8,5 \cdot 10^2$ от ^{125}I , $\sim 2 \cdot 10^4$ от Hg, $4,6 \cdot 10^4$ от Fe, $> 10^5$ от ^{239}Pu , $\sim 1,5 \cdot 10^6$ от U, $> 10^6$ от ^{239}Np , $> 10^6$ от Al. После отделения от основной массы урана и ПД окончательная очистка ^{99}Mo осуществляется высокотемпературным методом с сублимацией ^{99}Mo , что позволяет достигнуть требований, предъявляемым к препаратам медицинского назначения. Обе схемы позволяют легко регенерировать уран после выдержки ВАО путем экстракции с разбавленным трибутилфосфатом.

Методология и методы исследования:

Методологической основой диссертационной работы являются известные в мире теоретические и экспериментальные наработки в области жидкостной экстракции и математическая обработка полученных результатов. Системность подходов к поиску технических вариантов для решения технологической задачи получения ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней на конкретном примере: выбор основного метода решения задачи, разбивка решения задачи на стадии и составление технологической цепи, выбор оптимального решения исходя из многообразия химических свойств системы, синтез аппаратурно-технологической схемы.

Работа выполнялась путём получения равновесных данных в лабораторных условиях с их использованием при последующем проведении стендовых испытаний. При этом особое внимание было уделено роли фактора времени: замедленной скорости экстракции молибдена, выявленной при получении равновесных данных; полноте изотопного смешения при использовании препаратов ^{99}Mo (для чего анализ молибдена проводился спектрофотометрически и радиометрически параллельно); выходу на стационарный режим в динамических испытаниях, а также завершению процесса в статических испытаниях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Равновесные данные по экстракции молибдена и урана высшими алифатическими гидроксамовыми кислотами в сравнении с бензогидроксамовой кислотой в различных спиртах с учётом скорости экстракции Мо.
2. Результаты исследований по разложению каприногидроксамовой кислоты в малорастворимых в воде нормальных спиртах и их смесях с углеводородами в однофазной системе, равновесной с азотнокислым раствором и в двухфазной системе в контакте с растворами азотной кислоты.
3. Оптимизация условий растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте с получением устойчивых к осадкообразованию уран-алюминиевых растворов при их восстановительной обработке.
4. Результаты испытаний схемы экстракционного концентрирования ^{99}Mo в динамическом режиме на стенде центробежных экстракторов СЦЭК-342 на модельных растворах облучённой уран-алюминиевой мишени.
5. Результаты испытаний схемы экстракционного концентрирования ^{99}Mo в статическом (периодическом) режиме на модельных растворах облучённой уран-алюминиевой мишени с выбором варианта технологической схемы и оборудования.
6. Принципиальная схема производства ^{99}Mo из облучённых мишеней на основе диоксида урана с обогащением до 3 % по ^{235}U .

Степень достоверности результатов научных исследований

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на аттестованном оборудовании, обработка результатов измерений была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, носят систематический характер и имеют хорошую воспроизводимость. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Личный вклад автора в работу

Автор участвовал в постановке целей и задач данной работы, в выборе методов исследований, лично выполнил лабораторную часть, руководил и непосредственно участвовал в стендовых испытаниях, проводимых группой сотрудников, занимался анализом экспериментальных данных, обработкой и обобщением полученных результатов и формулированием выводов.

Апробация работы:

Материалы диссертации докладывались на десяти конференциях: Научно-технической конференции молодых учёных «Неделя науки – 2012» (Санкт-Петербург, 2012); V Российской школе-конференции по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озерск, 2012); II Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья (применение экстракции и сорбции)» (Санкт-Петербург, 2013); I Российской конференции по медицинской химии (Москва, 2013); Научной конференции «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке» (Санкт-Петербург, 2013); VI Российской молодёжной школе по радиохимии и радиохимическим технологиям (г. Озерск, 2014); VIII Всероссийской конференции «Радиохимия – 2015» (г. Железногорск, 2015); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ–2016» (Москва, 2016); V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); VII научно-технической конференция специалистов Атомной отрасли «КОМАНДА – 2017» (Санкт-Петербург, 2017); 2nd International Conference on Nuclear Chemistry (Las Vegas, 2017).

Публикации:

Результаты диссертационной работы изложены в 4 статьях в реферируемом журнале из перечня ВАК и в 3 патентах РФ.

Структура и объём работы:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 136 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о производстве нуклидов биомедицинского назначения

Ядерная медицина - одна из динамично развивающихся отраслей медицины, науки и техники. Её методы исследований, такие как ежегодные флюорографические исследования легких, рентгеновские исследования костных тканей человека стали частью нашей жизни, а методы компьютерной томографии, магнитно-резонансной томографии, однофотонной-эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ) и позитронно-эмиссионной компьютерной томографии (ПЭТ/КТ) позволяют полностью исследовать всевозможные системы в организме человека.

Это всё стало возможным благодаря успехам прикладной ядерной физики, которые создали ускорительную технику и ядерные реакторы, что позволило расширить границы доступности многочисленных радионуклидов и применять ускоренные элементарные частицы (фотоны, электроны, ионизированные атомы и нейтроны) для целей лучевой терапии. Развитие методов визуализации радиационных полей существенно расширило применение радионуклидов для диагностики различных заболеваний.

Ядерная медицина позволяет в заметной мере отказаться от традиционных хирургических операций. Многие болезни становятся просто невозможно вылечить без применения радионуклидной терапии, поскольку метастазы, распределенные по организму человека, невозможно обнаружить и разрушить без использования радиофармпрепаратов, которые поглощаются патологическими клетками и накапливают в себе радионуклиды, а после погибают от накопленной дозы излучения.

Ядерная медицина позволила также приблизиться к пониманию биологических процессов, протекающих в организме человека, изучить структуру тканей и органов, а также выявить патологические отклонения метаболических процессов, происходящих в организмах.

На сегодняшний день радионуклиды для ядерной медицины классифицируют как диагностические и терапевтические.

1.1.1 Радионуклидная диагностика

С помощью радионуклидной диагностики возможно выявление заболеваний на самых ранних стадиях и с высокой точностью, когда другими методами это невозможно еще установить, что позволяет проводить скорейшее лечение с самыми высокими шансами на полное и быстрое выздоровление [1]. В свою очередь, для диагностики разде-

ляют на нуклиды, применимые для ОФЭКТ и ПЭТ/КТ.

В медицинской практике для диагностики на данный момент может быть использован 81 изотоп, однако из всего многообразия радионуклидов наиболее востребованы ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{123}I , ^{125}I , ^{131}I , ^{111}In и ^{201}Tl – радионуклиды для ОФЭКТ [2, 3]. При этом препараты на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ используются в 80 % от общего количества диагностических процедур, а препараты на основе ^{201}Tl – в 13 % [2].

Радиофармпрепараты (РФП) на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$, получаемого так называемым "реакторным" или циклотронным способом, включают в себя различные соединения: альбумин- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для перфузии легких; ДТПА- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для исследований вентиляции легких; димеркаптоянтарную кислоту (ДМЯК- $^{99\text{m}}\text{Tc}$) и кальция глюконат- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для исследования функционального состояния почек; пертехнетат- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для сцинтиграфии щитовидной железы и других органов [2, 4, 5].

Одним из наиболее востребованных "циклотронных" изотопов является ^{201}Tl . Он используется в виде хлорида таллия-201 при сцинтиграфии для дифференцирования случаев пониженного кровотока и омертвления ткани в результате недостаточного кровоснабжения у пациентов с ишемической болезнью сердца.

Препараты на основе ^{123}I и ^{131}I используют для сцинтиграфии и терапии щитовидной железы, сцинтиграфии миокарда и визуализации опухолей. Иодгиппурат натрия- ^{125}I (^{131}I) – для исследования состояния почек [2].

РФП на основе лейкоцитов с ^{111}In применяют для сцинтиграфии инфекционных очагов, тромбоциты с ^{111}In – для сцинтиграфии тромбов; используются и многие другие препараты на основе ^{111}In [2]. РФП на основе цитрата- ^{67}Ga используют для распознавания злокачественных новообразований [2].

Для ПЭТ/КТ применяют радионуклиды, испускающие позитроны, которые могут быть как короткоживущие (^{45}Ti , ^{61}Cu , ^{66}Ga и др. с периодом полураспада $T_{1/2} \sim 3$ ч), так и ультракороткоживущие (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F с $T_{1/2}$ от 2 до 110 мин.) [2]. Чувствительность ПЭТ/КТ во много раз выше, чем компьютерная и/или магниторезонансная томография, что помогает самому раннему распознаванию патологических сдвигов задолго до появления морфологических изменений, и это особенно важно при диагностике опухолей, метастаз, воспалительных процессов, повреждений миокарда, эпилепсии и многих других заболеваний [6].

1.1.2 Радионуклидная терапия

Другим применением радионуклидов является радионуклидная терапия. На сегодняшний день радиоiodтерапия самый широко распространённый в мире метод радионуклидной терапии, на долю которого приходится свыше 70 % всех лечебных процедур, связанных с применением терапевтических РФП [6]. За последние годы, кроме широко используемого йода ^{131}I , значительно вырос спрос на такие радионуклиды, как стронций ^{89}Sr , самарий ^{153}Sm , палладий ^{103}Pd , рений ^{188}Re , иттрий ^{90}Y [2] различного способа производства.

Такие радионуклиды как ^{89}Sr , ^{153}Sm , ^{90}Y применяют для снятия болевого синдрома у больных с костными метастазами, что позволяет исключить для этих целей употребление наркотиков [2].

В радиоиммунной терапии для поиска раковых клеток в организме человека и разрушения их под действием поглощенного излучения используются моноклональные антитела, меченные β -излучающими радионуклидами (^{90}Y , ^{131}I) [6].

В радионуклидной терапии β -излучающие радионуклиды (^{90}Y , ^{32}P , ^{169}Er , ^{165}Dy , ^{153}Sm , ^{89}Sr , ^{186}Re , ^{188}Re , ^{177}Lu) нашли применение в ревматологии при лечении различных воспалительных процессов в суставах, а также при других видах их поражения [6].

1.1.3 Способы получения искусственных радионуклидов

В настоящее время радионуклиды получают тремя известными способами: в реакторах, в укорителях и в генераторах, для производства которых используются первичные радионуклиды обоих типов.

Реакторные радионуклиды получают путем облучения мишеней в потоках тепловых нейтронов с интенсивностью порядка 10^{13} нейтрон/см²·с, реже - $\sim 10^{15}$ нейтрон/см²·с [2]. При этом нейтроны инициируют различные реакции, представленные в таблице 1.1. Таким способом с помощью ядерных реакций можно получить около 90 радионуклидов. Основная используемая реакция - реакция радиационного захвата (n, γ), по которой нарабатывается большинство радионуклидов.

Реакции с вылетом заряженных частиц, в основном реакцию (n, p), используют для получения радионуклидов лёгких химических элементов: ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S , образование которых идёт с большим выходом на тепловых нейтронах [2].

Некоторые реакторные радионуклиды (^{91}Y , ^{95}Nb , ^{99}Mo , ^{131}I , ^{133}Xe и др.) получают по реакции деления путём облучения в реакторе мишеней из обогащённого урана [2].

Таблица 1.1 – Реакторные радионуклиды [2]

Ядерная реакция	Получаемый радионуклид
(n,γ)	⁵⁹ Fe, ⁶³ Ni, ⁶⁴ Cu, ⁷⁵ Se, ⁹⁹ Mo, ⁹⁷ Ru, ¹²⁵ , ¹³¹ I, ¹⁵³ Sm, ¹⁸⁸ W, ¹⁹⁸ Au, ²⁰³ Hg
(n,p)	¹⁴ C, ³² , ³³ P, ³⁵ S, ^{69m} Zn, ⁸⁹ Sr
(n,α)	⁴⁷ Sc
(n, 'n)	^{117m} Sn
(n,f)	⁹⁰ Sr, ⁹⁹ Mo, ¹⁰⁶ Ru, ¹³¹ I, ¹³³ Xe, ¹³⁷ Cs

Наряду с облучением в ядерных реакторах, искусственные радионуклиды получают на ускорителях заряженных частиц. На циклотронах или ускорителях мишени облучают заряженными частицами – протонами, дейтронами, гелионами-3 (-4) или другими ионами. В результате взаимодействия образуются радионуклиды преимущественно с дефицитом нейтронов. В зависимости от энергии ускоряемых протонов подразделяют пять уровней ускорителей. Радионуклиды, получаемые на ускорителях I - IV уровней, представлены в таблице 1.2.

Ускорители пятого уровня - сильноточные ускорители с $E_p > 200$ МэВ (мезонные фабрики) используются для производства тех радионуклидов, производство которых на циклотронах меньшего уровня невозможно или неэффективно [2].

Таблица 1.2 - Производство радионуклидов на медицинских циклотронах [2]

Циклотрон	Энергия протонов, МэВ	Ядерные реакции	Основные производимые радионуклиды
Уровень I	≤ 10	(p, n), (p, α)	¹¹ C, ¹³ N, ¹⁵ O, ¹⁸ F
Уровень II	≤ 20	(p, n), (p, α)	¹¹ C, ¹³ N, ¹⁵ O, ¹⁸ F, ⁶⁷ Ga, ¹⁰³ Pd, ¹⁰⁹ Cd, ¹¹¹ In, ¹²³ I, ¹²⁴ I, ¹⁸⁶ Re
Уровень III	≤ 45	(p, pn), (p, 2n), (p, 3n) и др.	²² Na, ³⁸ K, ⁵¹ Co, ⁶⁷ Ga, ⁶⁸ Ge, ⁷³ Se, ⁷⁵⁻⁷⁷ Br, ⁸¹ Rb (⁸¹ Kr), ¹¹¹ In, ¹²³ I, ²⁰¹ Tl, ²²⁵ Ac
Уровень IV	≤ 20	(p, 4n), (p, 5n) и др.	²² Na, ²⁸ Mg, ⁵² Fe, ⁶⁷ Cu, ⁷² Se (⁷² As), ⁸¹ Rb (⁸¹ Kr), ⁸² Sr (⁸² Rb), ¹⁰³ Pd, ¹⁰⁹ Cd, ^{117m} Sn, ¹²³ I, ¹⁴⁹ Tb, ²⁰¹ Tl

В тех случаях, когда заказчики радионуклидов находятся вдали от исследовательских и ядерных установок и/или ускорителей заряженных частиц, а также в местах, куда затруднена регулярная доставка радионуклидов и/или РФП, тогда прибегают к использованию радионуклидных генераторов [2]. Для этих целей используют «генетически» связанную пару радионуклидов. Один из них более короткоживущий (дочерний) постоянно образуется (генерируется) в результате распада другого (материнского) изотопа, имеющего больший период полураспада. Более короткоживущий дочерний нуклид является изотопом другого элемента по сравнению с материнским нуклидом, и поэтому он может быть быстро и многократно извлечён из небольшого устройства – генератора [2].

В своё время были опробованы и сегодня успешно используются в клинической практике следующие пары: $^{28}\text{Mg}/^{28}\text{Al}$, $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, $^{87}\text{Y}/^{87\text{m}}\text{Sr}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$, $^{132}\text{Te}/^{132}\text{I}$ и др. [2].

Большинство радионуклидов, которые нашли применение в качестве материнских, получают в ядерном реакторе [2]. Стоимость производства здесь становится ниже, чем на циклотроне.

В конце 50-х годов в Брукхейвенской национальной лаборатории (США) был сконструирован генератор технеция $^{99\text{m}}\text{Tc}$ на основе пары $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, который и по сей день играет ведущую роль в ядерной биомедицине [2, 7].

В настоящей работе рассматривается получение ^{99}Mo как материнского нуклида для производства лабораторных генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

1.2 Типы генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Сегодня применяют следующие типы генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$: хроматографические, экстракционные и сублимационные [8]. Наибольшее распространение получили генераторы хроматографического типа. Они достаточно компактны для поставки в клиники и представляют собой стеклянную, металлическую или пластиковую колонку, помещённую в защитный корпус генератора [8]. Сорбент связывает материнский нуклид ^{99}Mo , а дочерний $^{99\text{m}}\text{Tc}$ элюируют изотоническим раствором NaCl в виде $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ [8]. В современных сорбционных колонках используют активированный оксид алюминия, состоящий из композиции кристаллического тригидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и оксида алюминия (Al_2O_3) [9], в сочетании с другими сорбентами на основе силикагеля [10], оксидов марганца [11, 12] гидроокиси титана [13] и других.

Для описанного выше типа генераторов в качестве основы используют ^{99}Mo , выделенный из продуктов деления урана при высокой удельной активности. В других типах генераторов нашёл применение ^{99}Mo с малой удельной активностью и высоким содержанием стабильного Mo , полученного активационным способом.

В Радиевом институте был предложен технологический процесс получения препарата $^{99\text{m}}\text{Tc}$, представляющий собой растворение облученного MoO_3 в 5 моль/л KOH в смеси с 5 моль/л K_2CO_3 , экстракционное выделение $^{99\text{m}}\text{Tc}$ метилэтилкетонем, промывку экстракта от примесей 5 моль/л K_2CO_3 , упаривание очищенного экстракта $^{99\text{m}}\text{Tc}$ под вакуумом и переводом $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в изотонический раствор натрия [14].

Сублимационные типы генераторов основаны на различной температуре возгонке соединений MoO_3 и Tc_2O_7 . Для этого ранее использовали горизонтальные печи, внутри

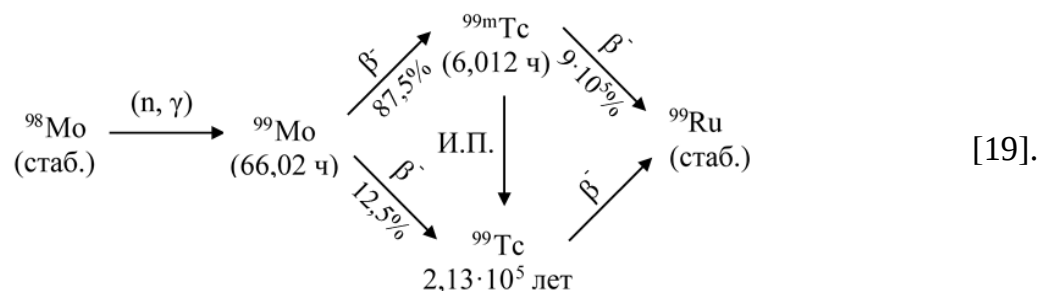
которых размещали облучению мишень ^{98}Mo , после чего в токе газа-носителя (влажный воздух, кислород и т.д.) проводили возгонку при температурах 500 – 850 °С, при выходе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 20-30 % [15, 16].

Более удачное применение сублимационного генератора было реализовано в Венгерской народной республике, где в госпиталях использовали в качестве мишенной молибдат титана при соотношении металлов равным единице, что позволяло в токе влажного воздуха при температуре сублимации $T_{C_2O_7}$ 311 °С обеспечить выход в 40-60 % [17].

1.3 Получение технеция-99m медицинского назначения

^{99m}Tc – один из основных радиоизотопов, применяемых в ядерной медицине [18]. Он получил широкое применение благодаря сочетанию его ядерно-физических свойств с возможностью ежедневного получения из генератора непосредственно в клинике. Энергия γ -излучения ^{99m}Tc составляет 140 кэВ, что обеспечивает достаточную проникающую способность, а в сочетании с отсутствием β -частиц и относительно коротким периодом полураспада радионуклида (~6 ч.) дает низкие дозы облучения пациента. Химические свойства технеция обеспечивают возможность получения большого количества простых и комплексных соединений, коллоидных препаратов, которые могут быть использованы в самых различных клинических ситуациях. ^{99m}Tc получают из ^{99}Mo , который имеет периодом полураспада 66 ч.

Одним из способов получения ^{99}Mo и, соответственно, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, является облучение в ядерном реакторе природного или обогащенного по изотопу ^{98}Mo молибдена по следующей схеме:



Таким способом удастся получить ^{99}Mo при облучении природного Mo с удельной активностью до 1 Ки $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$. При облучении ^{98}Mo удастся ее повысить до 4-10 Ки $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$ при обеспечении нейтронного потока до $10^{14} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ [2, 20, 21, 22]. Однако получаемого ^{99}Mo недостаточно для коммерческих объемов с загрузкой большого количества генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и отправки их в клиники, расположенные в различных странах и континентах, так что таким путем возможно только создание небольших уста-

новок по производству ^{99m}Tc [14] или генераторов ^{99m}Tc [23] с обеспечением препаратами ^{99m}Tc на региональном уровне.

На сегодняшний день ведутся альтернативные разработки получения ^{99}Mo из обогащенного Мо по изотопу ^{100}Mo путем облучения на линейном ускорителе по реакции $^{100}\text{Mo} (n, 2n), ^{100}\text{Mo} (p, pn) ^{99}\text{Mo}$ [20], а также из других элементов, например, $^{96}\text{Zr} (\alpha, n) ^{99}\text{Mo}$ [24]. На реакторах на быстрых нейтронах (14 МэВ) также возможно получение ^{99}Mo по реакции $^{100}\text{Mo} (n, 2n)$, поскольку здесь сечение захвата реакции составляет 1400 мбарн, что выше, чем для реакции на ^{98}Mo [20]. Получение ^{99}Mo принципиально возможно на сильноточных ускорителях электронов по фотоядерной реакции $^{100}\text{Mo} (\gamma, n) ^{99}\text{Mo}$ [18, 25] и на ускорителях заряженных частиц по реакции $^{100}\text{Mo} (p, pn) ^{99}\text{Mo}$ [26].

Несмотря на практически безотходный характер технологий с облучением изотопов Мо как в реакторе, так и на ускорителях, они пока не являются серьезной альтернативой способу производства этого медицинского изотопа методом деления урана в реакторе на тепловых нейтронах [2, 18, 20, 27].

С помощью этого способа получают ^{99}Mo с удельной активностью от 20-30 тыс. Ки $^{99}\text{Mo}/\text{г Мо}$ при нейтронном потоке до $10^{14} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. При этом сформированный рынок использования ^{99}Mo оценивается в ~1 млн. Ки в год при цене ~\$ 200 за 1 Ки [2]. Почти 95 % мировых поставок ^{99}Mo производится путем облучения мишеней из урана в алюминиевой оболочке на семи исследовательских реакторах, расположенных в Австралии, Канаде, Европе и Южной Африке [28].

Выделение ^{99}Mo из осколков деления урана является комплексной задачей, включающей изготовление мишеней, облучение их в ядерном реакторе, охлаждение мишеней в бассейне выдержки и радиохимическую переработку мишеней для выделения и очистки ^{99}Mo от остальных продуктов деления урана. Только после этого полученный ^{99}Mo может быть использован для изготовления генератора ^{99m}Tc . При этом должна быть обеспечена регенерация урана, который не может быть захоронен как ВАО.

Одной из основных проблем в производстве ^{99}Mo из осколков деления урана является использования для этих целей высокообогащенного урана ($> 90\% \text{ } ^{235}\text{U}$), что существенно повышает риск его распространения. Значительные количества высокообогащенного урана (ВОУ), суммарно превышающие те, что нужны для создания бомбы хиросимского типа, ежегодно применяются в качестве мишеней для нейтронов в канадских, европейских и южноафриканских реакторах для получения короткоживущих про-

дуктов деления, применяемых в ядерной медицине [29]. В 70-х годах, понимая опасность ядерного распространения и терроризма, связанных с мирным использованием ВОУ, правительства США и СССР начали проводить программу, упрощающую замену ВОУ на неоружейный уран с меньшим обогащением (НОУ), содержащий менее 20 % ^{235}U , в топливе для гражданских исследовательских реакторах и в мишенях для производства радиоизотопов [27, 29, 30].

Конверсия на НОУ сталкивается с техническими, регулятивными и экономическими проблемами. Производители должны создать возможности для обращения с увеличивающимся объемом отходов, связанных с мишенями из НОУ; они должны сконструировать новые мишени и разработать новые параметры процесса для облучения мишеней и их радиохимической переработки [27]. В прошлом такие производители, как компания "Nordion", указывали, что увеличение размеров установки, требующееся для переработки НОУ, делает процесс конверсии на НОУ неэкономичным [27]. Кроме того, продолжающиеся продажи производимого из ВОУ более дешевого ^{99}Mo , сбивают цены и делают ^{99}Mo , производимый из НОУ, неконкурентоспособным [27]. Несмотря на эти существующие проблемы по конверсии производства на НОУ, южноафриканская компания "NTP Radioisotopes" производит ^{99}Mo на основе НОУ. В будущем многие производители из неядерных государств также планируют осуществить переход на НОУ [27]. Большинство глобальных поставщиков молибдена-99 взяли на себя обязательство перейти от ВОУ к НОУ в качестве облучаемых мишеней с возможным завершением до конца 2019 года [28]. Со стороны правительств стран Европы, Северной и Южной Америки, Африки и стран Азиатско-Тихоокеанского региона была направлена просьба в МАГАТЭ о необходимости конверсии производств на НОУ при технической возможности к 31 декабря 2017 [31].

Основные вопросы, связанные с радиохимической переработки облученных урановых мишеней, будут рассмотрены в литературном обзоре далее.

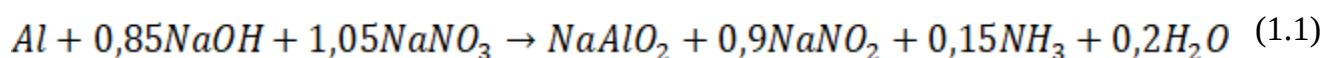
1.4 Растворение облученной мишени

Для облучения в реакторе используют композитные мишени, где в качестве основы используют обычно интерметаллид урана UAl_x или оксиды урана, обогащённого по изотопу ^{235}U [20]. Для эффективного теплоотвода в последнем случае применяют наполнители из алюминия, магния или оксида цинка [20, 32], а для герметизации мишени обычно используют алюминиевую оболочку, обеспечивающую надежную защиту от

выбросов каких-либо продуктов деления урана при облучении и транспортировке мишени [20, 33]. Обычно соотношение урана и алюминия в мишени лежит в пределах от 1:5 до 1:10 [20]. Столь высокое содержание алюминия вызывает сложности при последующей гидрометаллургической переработке уран-алюминиевых мишеней.

Наиболее близкими к задачам производства ^{99}Mo из уран-алюминиевых мишеней являются описанные в литературе способы растворения твэлов с алюминиевой оболочкой, используемых в различных типах реакторов.

Известен способ растворения твэлов в растворе щелочи [34, 35, 36, 37]. Кипящий раствор гидроокиси натрия с добавкой нитрата натрия используют для растворения оболочки из алюминия по уравнению (1.1):

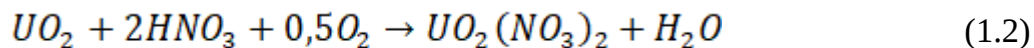


Добавка нитрата натрия необходима для подавления образования водорода во взрыво- и пожароопасных концентрациях. Теоретически возможно полностью подавить образование водорода большими добавками нитрата натрия. Но практически установлено, что при соблюдении стехиометрических соотношений уравнения (1.1) образование водорода и аммиака минимальное. После удаления оболочки и слива щелочных растворов оксидное топливо растворяют в азотной кислоте.

Растворение мишени из интерметаллидов или керметов урана с алюминием в алюминиевой оболочке в растворе щелочи позволяет основную часть ^{99}Mo перевести в раствор, при этом радиоид сравнительно прочно удерживается в растворе [20]. Уран в таких условиях остается в твердой фазе, после чего его растворяют в азотной кислоте и позже регенерируют. В случае мишени на основе диоксида урана в алюминиевой оболочке растворение в щелочи позволит, наоборот, в большей степени удержать ^{99}Mo в урановом остатке, а радиоид преимущественно перейдет в раствор щелочи.

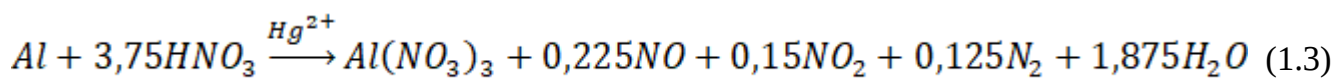
При сравнительном преимуществе мишеней на основе сплавов или соединений урана с алюминием, описанном выше, переход на НОУ приведет к резкому увеличению объема облучаемой мишени на его основе из-за меньшей доли ^{235}U в самой мишени, что делает ее непригодной для этих целей. Поэтому мишень на основе чистого диоксида урана или металлического урана является более предпочтительной, поскольку это позволит компенсировать увеличение объема НОУ в мишени при условии обеспечения герметичности и теплоотвода от мишени более компактным материалом, например, циркониевой трубкой, торцы которой загерметизированы пробками.

Растворение двуокиси урана в азотной кислоте [34, 35, 36, 37] происходит довольно быстро, и оно ускоряется по мере увеличения удельной поверхности контакта фаз. В присутствии кислорода возможно растворение без образования газообразных продуктов восстановления азотной кислоты, что может быть описано реакцией:



Применение двухстадийного растворения в случае мишени на основе диоксида урана с предварительным растворением алюминиевой оболочки в щелочи, а затем уранового остатка в азотной кислоте является нежелательным для последующего выделения короткоживущего изотопа ^{99}Mo . Это связано с тем, что при растворении алюминиевой оболочки часть молибдена перейдет в щелочной раствор, а другая его часть останется в урановом остатке. В данной ситуации возникает необходимость выделения молибдена из двух разнородных сред. Однако если после растворения алюминия в щелочи, полученный раствор нейтрализовать азотной кислотой и довести до определенного pH, после чего продолжить процесс растворения уже в азотнокислой среде, то после выделения молибдена (например, методом экстракции) возникнут сложности на этапе обращения с жидкими радиоактивными отходами. Кроме того, данный способ ведет к потерям оксида урана в виде коллоида в щелочном растворе.

Возможен вариант вскрытия алюминий-содержащего образца напрямую в азотной кислоте в присутствии солей двухвалентной ртути, которая препятствует образованию оксидной пленки на поверхности алюминия вследствие образования на ее поверхности амальгамы. Каталитическое действие иона двухвалентной ртути при растворении алюминия можно описать реакцией [34, 35, 36, 37, 38] (1.3):



В таких условиях ионы ртути взаимодействуют с радиоидом с удержанием его в растворе. С другой стороны, присутствие нитрата ртути до 5 ммоль/л Hg(II) препятствует дальнейшему экстракционному выделению ^{99}Mo из полученного раствора, например, ди-2-этил-гексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [20, 39]. Это связано с необходимостью проведения предварительной восстановительной обработки исходного раствора для подавления экстракции коррозионного железа и нептуния [40, 41], а в перспективе и подавления экстракции плутония при переходе на НОУ-мишень, что приведет в таких условиях к выпадению осадков металлической ртути. Это вынуждает после растворения алюминий-содержащего блока принудительно осаждать ртуть [39]. Для осаждения со-

лей ртути (II) в раствор вводят иодид калия, после формирования осадка раствор осветляют на фильтре. Дополнительное осаждение ртути позволяет повысить отчистку ^{99}Mo от радиоиода в 10 раз [39], но это в целом увеличивает общую длительность выделения относительно короткоживущего ^{99}Mo из мишени.

В работе [38] для растворения твэлов в алюминиевой оболочке было предложено введение добавки фторид-иона, которые не способствовали растворению и вызывали дополнительные трудности, связанные с коррозией оборудования.

Таким образом, требуется проведение исследований по оптимизации растворения уран-алюминиевых мишеней.

1.5 Методы выделения ^{99}Mo

Известны следующие способы выделения и очистки ^{99}Mo при переработке облученного урана: осадительный, сорбционный, сублимационный и экстракционный. Благодаря сочетанию нескольких методов удастся очистить ^{99}Mo от сопутствующих γ -излучающих нуклидов, а именно ^{131}I , ^{132}Te , ^{132}I , ^{103}Ru , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{239}Np и других, а также основных α -излучателей - ^{232}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{237}Np , что позволяет достигнуть надлежащего качества конечного продукта, соответствующего медицинскому назначению.

1.5.1 Осадительные методы очистки ^{99}Mo

Известны способы осаждения ^{99}Mo с помощью органических осадителей [42, 43]. В работе [42] для выделения ^{99}Mo из продуктов деления урана без носителя предлагается его соосаждать с бензоинноксимовым комплексом палладия с последующей экстракцией молибдена этилацетатом [20].

Известен метод осаждения ^{99}Mo бензальдоксимом при внесении природного Mo в качестве носителя [43].

Известен также метод [44] с использованием MnO_2 для разделения ^{99}Mo и других ПД. Потери ^{99}Mo в этом случае минимизируются за счет использования гидратированной MnO_2 с определенным размером частиц 0,1-0,5 мм [20].

К недостаткам рассмотренных осадительных методов можно отнести сложность дистанционного управления процессом и трудность его автоматизации, кроме того, введение носителя осложняет последующие этапы очистки ^{99}Mo как целевого продукта и увеличивает размеры генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

1.5.2 Сорбционные методы очистки ^{99}Mo

Широкое распространение получил сорбционный метод отчистки ^{99}Mo , поскольку

ку он легко автоматизируется и может управляться дистанционно. При этом небольших сорбционных колонок с эффективным сорбентом достаточно для практически полного выделения ^{99}Mo [20]. Для этих целей применяют как неспецифические неорганические сорбенты, обладающие высокой радиационной стойкостью, так органических высокоселективные сорбенты. Из неорганических сорбентов наиболее широко применялись для выделения ^{99}Mo сорбенты на основе оксида алюминия [45, 46, 47]. Они обладают высокой радиационной стойкостью, но, кроме ^{99}Mo , они сорбируют из слабокислых растворов другие анионные соединения различных элементов из числа ПД: I^- , RuO_4^- , TeO_3^- , TeO_4^- .

На ПО «Маяк» было предложено применение неорганического сорбента, селективного к ^{99}Mo , а именно Термоксид-5М, представляющий собой смесь оксидов циркония и титана [48, 49, 50]. Данная технологическая схема включала три сорбционных цикла очистки ^{99}Mo и аффинаж. На первом цикле производится сорбционная очистка ^{99}Mo на Термоксиде-5М с последующей доочисткой десорбата ^{99}Mo от сопутствующих примесей на органическом сорбенте LPS-500. Во втором цикле повторно проводилась очистка на Термоксиде-5М, после которой десорбцию проводили 0,1 моль/л NaOH. В третьем цикле на анионите Lewatit MP-500 доочищали ^{99}Mo , а окончательный аффинаж от летучих продуктов деления, в основном изотопов иода, проводили в шахтной печи без возгонки ^{99}Mo .

Известно применение активированных углей, содержащих серебро, для дополнительной очистки растворов молибдена от радиоиода после растворения облученной мишени в щелочах [51, 52].

К классу органических сорбентов можно также отнести сорбенты, импрегнированные органическими экстрагентами, например, Д2ЭГФК. Их могут применять как в начале процесса для отделения ^{99}Mo от основной массы примесных радионуклидов [53], так и для его дополнительной очистки на последующих стадиях [54]. Применение Д2ЭГФК в таких условиях позволяет проводить сорбцию ^{99}Mo из азотнокислых растворов до 5 моль/л HNO_3 . Для извлечения ^{99}Mo из щелочных растворов применяют сорбенты с анионообменными группами [22].

В работе [55] был предложен способ сорбционного выделения ^{99}Mo из растворов серной кислоты на сорбционной колонке, заполненной силикагелем с нанесённым на

нем раствором трибутилацетогидроксамовой кислоты в мезитиле. При этом десорбцию ^{99}Mo предлагалось осуществлять раствором карбоната аммония.

Благодаря разнообразию ионных форм молибдена в растворах различного состава можно подобрать условия, при которых процесс сорбционной очистки ^{99}Mo будет проводиться без корректировки состава.

В работе [56] была предложена схема сорбционного выделения ^{99}Mo , где после азотнокислого растворения облученной уран-алюминиевой мишени раствор направляют на сорбцию ^{99}Mo катионитом с фосфоновыми группами, например, СФ-5. Далее ^{99}Mo с катионита десорбируют слабощелочным раствором, из которого можно непосредственно извлекать ^{99}Mo на сильноосновном анионите, например, ВП-1АП. С анионита ^{99}Mo десорбируют кислым раствором, из которого можно повторно извлечь ^{99}Mo на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сорбция ^{99}Mo на оксиде алюминия позволяет провести очистку конечного продукта от возможных продуктов радиолитического распада катионита и анионита. Использование неорганического сорбента в конце процесса практикуется довольно часто [57].

1.5.3 Сублимационный метод очистки ^{99}Mo

В гидрометаллургической промышленности широко применяют метод возгонки триоксида Мо для получения Мо высокой чистоты [58].

Сложность осуществления метода сублимационной очистки ^{99}Mo связана, в первую очередь, с малой массой (несколько десятков мг) по сравнению с массой макрокомпонентов мишени (U, Al или других наполнителей). Данный метод позволяет проводить отгонку ^{99}Mo как из облученного урана без химической обработки облученной мишени, так и на окончательном этапе тонкой очистки ^{99}Mo , что более осуществимо.

В работе [59] было показано, что из частиц UO_2 с покрытием при температуре 1940 - 2320 °C выделяются ^{103}Ru , ^{99}Mo , ^{95}Nb , которые имеют высокие эффективные коэффициенты диффузии в топливе. Однако создание таких температур в технологическом процессе затруднительно. При более низких температурах при 1280 - 1300 °C из облученных урановых мишеней ^{99}Mo отгоняли на более 80 % в виде триоксида [60].

В работе [61] был предложен способ сублимации ^{99}Mo при температуре 270-340 °C из облученного оксида урана предварительно смешанного с 5-10 кратным избытком хлорида аммония при одновременном подаче инертного газа-носителя, содержащего хлористый водород. Такой способ позволяет отогнать до 95 % ^{99}Mo из облученного материала, однако ^{99}Mo будет загрязнен радиотеллуром.

Более практичное применение демонстрирует способ тонкой очистки ^{99}Mo сублимацией в конце процесса [62]. При этом бессолевым раствором ^{99}Mo упаривается досуха в кварцевой колбе, и затем из нее проводится сублимация ^{99}Mo в виде MoO_3 .

В работе [63] представлено промышленное применение вышеуказанного способа в производстве ^{99}Mo . В качестве облученной мишени используют сплав урана с алюминием в алюминиевой оболочке, который растворяют в растворе NaOH совместно с NaNO_3 , после чего раствор фильтруют от урана. Фильтрат последовательно отчищают от радиоиода на адсорбционной колонке, затем проводится сорбционная очистка на оксиде алюминия и ионнообменной смоле DOWEX-1. Десорбцию с последней колонки проводят гидрокарбонатом аммония, после чего раствор упаривают и проводят сублимацию молибдена при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Другим решением данного способа является проведение процесса возгонки ^{99}Mo из пор сорбентов, например, SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , обладающих устойчивостью к высокой температуре [64]. Возгонку ^{99}Mo проводят при температуре $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$, используя в качестве носителя газ, содержащий водяной пар.

Возгонка молибдена зависит от солевого состава раствора [48], который сначала упаривается досуха и затем из сухого остатка проводят сублимацию триоксида молибдена. Например, при использовании сорбционной очистки с применением селективного к молибдену сорбента Термоксид-5М, и десорбции 2 моль/л раствором гидроксида натрия, последующая возгонка молибдена становится невозможной. Если напрямую проводить возгонку с Термоксид-5М при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$, то 70 % молибденового продукта возгоняется в виде триоксида молибдена, а 30 % остается в пористой структуре сорбента. В случае нейтрализации щелочного раствора серной кислотой, при осуществлении продувки воздухом отгоняется всего лишь 28 % Mo , а остальное остается в расплаве [48].

В случае возгонки молибдена из расплава KCl при продувке HCl совместно с Cl_2 возможно проведение процесса при более низких температурах – $800\text{ }^\circ\text{C}$, с отгонкой до 99 % молибдена [48].

Оптимальным способом для обеспечения возгонки ^{99}Mo является предварительная десорбция ^{99}Mo с помощью незасоляющих термически разлагаемых реагентов, таких как растворы гидроксида аммония, гидроксида тетраэтиламмония, гуанидина, карбоната гуанидина или их смесей [50].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что предпочтительно проводить сублимацию MoO_3 или оксихлоридов молибдена после упаривания растворов, не содержащих посторонних катионов металлов, фосфора и других примесей, с которыми молибден может образовывать гетерополисоединения, препятствующие его возгонке [58].

1.5.4 Экстракционное концентрирование молибдена в химической и радиохимической технологии

Экстракционное выделение ^{99}Mo получило широкое применение, поскольку его основное преимущество состоит в возможности подбора специфического реагента для ^{99}Mo вместе с тем, возможность проведения процесса отделения ^{99}Mo от основной массы продуктов деления за короткий промежуток времени благодаря применению центробежных экстракторов [20, 39, 65, 66].

Учитывая короткий период полураспада ^{99}Mo (66 ч), целесообразно применять экспрессные и одновременно высокоселективные методы выделения ^{99}Mo из азотнокислых растворов облученных урановых мишеней. К таковым можно отнести экстракцию молибдена Д2ЭГФК [39, 54, 67] или дибутилфосфорной кислотой [68], реже для таких целей применяют амины [57, 69].

Экстракционное выделение ^{99}Mo Д2ЭГФК в сочетании с экстракционной хроматографией (Д2ЭГФК на фторопласте) был разработан в Институте биофизики (Россия) [20, 70]. Эта технология используется в настоящее время в АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» [20] с целью коммерческого производства ^{99}Mo и генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Использование диалкилфосфорных кислот в смеси с предельными углеводородами [71] требует введения солубилизатора, в качестве которого используют трибутилфосфат (ТБФ), что, с одной стороны, снижает коэффициенты распределения Mo , облегчая последующую операцию реэкстракции, а с другой - повышает извлечение урана, что снижает селективность метода. При этом реэкстракцию Mo осуществляют либо раствором перекиси водорода в 5 моль/л HNO_3 [72], либо щавелевой кислотой [73]. Существенным недостатком использования диалкилфосфорных кислот является загрязнение получаемого концентрата ^{99}Mo продуктами деструкции экстракционной смеси, содержащими фосфор, который мешает на дальнейших этапах очистки ^{99}Mo .

В Радиовом институте был разработан и испытан способ экстракционного концентрирования ^{99}Mo с синергетной смеси 13,5 % Д2ЭГФК и 13,5 % ТБФ в парафиновом разбавителе [39, 65]. Способ включал совместную экстракцию урана и молибдена и селек-

тивную реэкстракцию молибдена в сильноокислый раствор перекиси водорода. Регенерация экстрагента была совмещена с реэкстракцией урана, циркония и железа с помощью смеси ДТПА с $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$ (карбонатом метиламмония). Указанный способ позволяет сконцентрировать Мо более чем в 100 раз с выходом примерно 95 % при очистке от урана и алюминия более 10^7 и от железа, иода и ртути более 10^4 .

Известен способ переработки высокоактивного рафината 1-го экстракционного цикла ПУРЕКС процесса [74, 75] ТБФ с комплексообразователем ИМ-50, с целью извлечения молибдена, циркония и палладия для последующего их концентрирования и захоронения. Комплексообразователь ИМ-50 представляет собой очищенную техническую смесь алифатических гидроксамовых кислот с общим числом углеродных атомов C_7 - C_9 . Извлеченный в органическую фазу молибден, палладий, цирконий реэкстрагируют раствором щелочного характера для подготовки экстрагента к повторному использованию. Экстракцию Мо проводят при концентрации азотной кислоты 1-4 моль/л, а экстракцию Pd и Zr проводят при концентрации азотной кислоты 1-2 моль/л. В качестве разбавителя экстрагента Мо может быть использован оборотный экстрагент первого цикла переработки облученного топлива АЭС.

Более предпочтительной является экстракция ^{99}Mo азотсодержащими органическими соединениями. При таком подходе образующиеся продукты деструкции экстрагента легко разрушаются термической обработкой в процессе сублимационной очистки ^{99}Mo с образованием газообразных продуктов, что в целом позволяет получить более чистый ^{99}Mo . Одним из вариантов такого метода является извлечение молибдена с помощью оксимов. В промышленности реализован способ разделения молибдена и урана экстракционной смесью 10 % 5-нонилсалицилальдоксима в керосине с реэкстракцией в раствор 2 моль/л NH_4OH и 2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [76].

Наибольший интерес представляют способы выделения Мо с помощью гидроксамовых кислот (ГК) [74, 77, 58, 78], растворенных в алкилированных ароматических разбавителях [55] или в труднорастворимых жидких спиртах [77, 78], поскольку они обладают селективностью по отношению к Мо. Использование разбавленного трибутилфосфата [74, 75] для обсуждаемых целей менее интересно, по причинам, аналогичным с диалкилфосфорными кислотами. Обычно используют ароматические ГК, такие как бензогидроксамовая кислота (БГК) [58], или алифатические ГК с числом углеродных атомов от 7 до 12, а также разветвленные ГК, в частности, трибутилацетогидроксамовую кислоту [55].

1.6 Общие сведения о гидроксамовых кислотах

Гидроксамовые кислоты – соединения [77], в молекуле которых содержится группа $[-C(O)-N(OH)-]$, являются бидентатными лигандами, образующими со многими ионами металлов устойчивые комплексные соединения. Они широко применяются в аналитической химии.

Химико-аналитические свойства гидроксамовых кислот определяется наличием функциональной гидроксоматной группы $-C(O)-N(OH)$. Однако природа заместителя в ацильной и алкильной (арильной) частях гидроксилamina оказывает влияние на кислотно-основные характеристики, а следовательно, и реакционную способность гидроксамовых кислот.

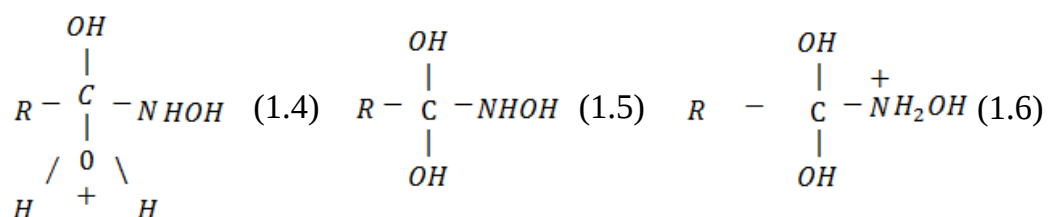
Гидроксамовые кислоты (кроме дигидроксамовых) являются слабыми одноосновными кислотами. Алифатические ГК кислоты обладают большей прочностью связи $O-H$, в отличие от ароматических гидроксамовых кислот, поскольку в них происходит смещение электронов в сторону гидроксамовой группы, что в свою очередь делает их менее реакционно способными. С ростом углеводородного радикала гидроксамовые кислоты реакционная способность их повышается.

Гидроксамовые кислоты подвержены гидролизу, который катализируется сильными кислотами. В большинстве работ кислотный гидролиз ГК изучали в водных растворах минеральных кислот HCl , $HClO_4$, H_2SO_4 , HBr [77, 79, 80, 81, 82]. Во всех этих работах было показано, что продуктами кислотного гидролиза являются соответствующие органические кислоты и гидроксилamina или его производные. В частности, из ГК $R-C(O)^+NH_2OH$, где R : C_2H_5 ; C_6H_5 ; $n-CH_3-C_6H_4$ [80] образуются соответствующие кислоты и гидроксилamin, из N - p -толилбензогидроксамовой кислоты образуются N - p -толилгидроксилamin и бензойная кислота [79], а из N -фенил- n -бутирогидроксамовой кислоты - масляная кислота C_3H_7COOH и фенилгидроксилamin C_6H_5NHOH [82].

При этом в работе [79], где изучали кинетику кислотного гидролиза ГК типа $RN(OH)C(O)C_6H_4X$, где R – фенил; o -, m -, p -толил; p -хлорфенил; X : $p-NO_2$, F , Cl , Br , I , H , CH_3 и CH_3O – в воде и 50 % диоксане при 55 °C было показано, что увеличение концентрации HCl от 0,5 до 6 моль/л вызывает резкое возрастание скорости реакции, которая имеет первый порядок по концентрации HCl . В работе [81] при гидролизе паразамещенных бензогидроксамовых кислот $R-C_6H_4CONHOH$, где R : H ; OH ; CH_3 ; CH_3O ; NO_2 ; Cl в диапазоне температур 45 – 85°C было показано, что зависимость константы

скорости гидролиза от концентрации кислоты имеет экстремальный характер, причем максимум соответствует полному превращению молекулы гидроксамовой кислоты (HL) в сопряженную кислоту (H_2L^+). В среде хлорной кислоты для разных заместителей необходимы различные максимальные концентрации водородных ионов (моль/л): 3,6 (CH_3O); 3,8 (CH_3); 4,2(H); 3,3 (OH); 4,4 (Cl), 5 (NO_2). В работе [82] при гидролизе N-фенил-н-бутирогидроксамовой кислоты была выявлена более высокая скорость гидролиза в растворах HCl по сравнению с $HClO_4$.

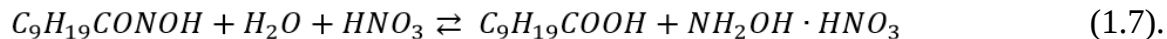
Линейная зависимость между логарифмом константы скорости гидролиза и логарифмом концентрации кислот указывает на бимолекулярный характер процесса [81, 83, 84, 85, 86]. Предполагается, что он приводит к разрыву связи C – N. Первая стадия механизма гидролиза гидроксамовых кислот предполагает присоединение воды к карбонильному углероду. В нейтральной среде скорость этой реакции меньше, чем в кислой на несколько порядков [87, 88]. При этом катализируемое кислотами присоединение H_2O приводит к образованию катиона (1.4), который отдавая при распаде протон, преобразуется в тетраэдрическое соединение (1.5) [77]. В кислой среде оно может протонироваться с образованием катиона (1.6).



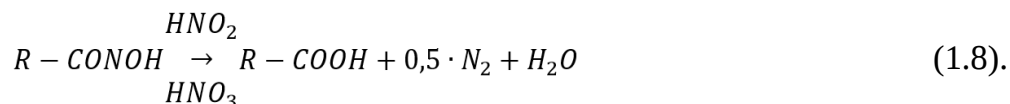
В дальнейшем катион (3) путем перегруппировки связей расщепляется на гидросиламин и карбоновую кислоту с выделением протона [89]. Методом протонного магнитного резонанса была подтверждена протонизация гидроксамовых кислот [80]. Предложенный механизм кислотного гидролиза ГК аналогичен гидролизу амидов [90].

В радиохимической промышленности ацетогидроксамовая кислота (АГК) используется в качестве легко разрушаемого комплексона при переработке ОЯТ АЭС в широком интервале концентрации азотной кислоты [91]. Показано, что скорость гидролиза АГК невелика и возрастает с повышением кислотности в водном растворе. Под действием γ -облучения в этих же условиях [92] скорость разложения существенно возрастает, и в еще большей мере зависит от концентрации азотной кислоты. Основными продуктами радиолиза являются закись азота и уксусная кислота, которая дальше разлагается с выделением метана.

В работе [93] было показано, что разложение каприлогидроксамовой кислоты (КГК) в октаноле-1 при 20°C при контактировании с водными растворами азотной кислоты имеет ряд особенностей. Авторы предполагают, что гидролиз из-за низкой растворимости КГК и октанола-1 в воде [94] нацело происходит в органической фазе по реакции (1.7):



Рост концентрации от 0,001 до 0,86 моль/л HNO_3 в органической фазе вызывает резкое возрастание скорости разложения КГК, причем реакция имеет второй порядок относительно концентрации HNO_3 . Это свидетельствует об изменении механизма реакции, который, по-видимому, становится окислительно-восстановительным. Возможно, на изменение характера взаимодействия КГК с HNO_3 повлияло окисление октанола-1 азотной кислотой, с образованием промежуточных быстродействующих окислителей, например, HNO_2 с последующим взаимодействием по реакции (1.8) [95]:



Известно также, что спирты могут окисляться HNO_3 с образованием карбоновых кислот [96]. При этом сама HNO_3 восстанавливается до окислов азота или азотистой кислоты, которые могут в свою очередь вступать в реакцию с ГК с их окислением, вызывая эффект автокатализа. Таким образом, необходимо проведение исследований по термической устойчивости экстракционной системы с ГК в высших спиртах в сравнении с другими растворителями с целью обоснования оптимальных условий для проведения рекстракции в процессе производства ^{99}Mo .

1.7 Заключение по литературному обзору

Наиболее востребованный в радионуклидной диагностике ^{99m}Tc получают с использованием генератора $^{99}Mo / ^{99m}Tc$. Его широкое применение стало возможным благодаря использованию препаратов ^{99}Mo с высокой удельной активностью, получаемых преимущественно из продуктов деления урана. Как правило, при этом в производстве облучают мишени из ВОУ в высокопоточном реакторе с последующей ультракороткой выдержкой. Применение ВОУ в гражданских целях повышает риски по его несанкционированному применению, что вынуждает производителей ^{99}Mo под давлением со стороны правительств многих стран и МАГАТЭ планировать в ближайшее время конверсию производств на использование НОУ.

Поскольку получение очищенного ^{99}Mo удастся достигнуть за счет значительного числа циклов очистки, таких как экстракционных, сорбционных и сублимационных, то при переходе на НОУ при сохранении производительности заметно возрастает длительность выделения ^{99}Mo , приводящая к его потерям вследствие распада. Для полноценного перевода производства "реакторного" ^{99}Mo с ВОУ на НОУ необходимо повысить на порядок степень его концентрирования и очистки за один цикл, что упростит последующие циклы его очистки.

В качестве первого цикла очистки ^{99}Mo при переходе на НОУ выгодно использовать экстракционные методы, как наиболее быстрые и производительные, с выведением урана в рафинат и последующей переработкой ВАО как для сокращения объемов отходов, так и для регенерации урана с возвращением его в производственный цикл.

В качестве селективного экстрагента заслуживают внимания органорастворимые гидроксамовые кислоты с радикалом $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$, растворенные в полярном несолеобразующем разбавителе, однако такое сочетание в данных целях ранее не предлагалось.

Для реэкстракции ^{99}Mo могут быть использованы как методы комплексообразования при повышенной концентрации азотной кислоты, так и методы термохимического разрушения гидроксамовых кислот, однако все эти подходы систематически мало исследованы, тем более в комбинации друг с другом.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методики приготовления реагентов

В работе использовались следующие реагенты: азотная кислота марки “ХЧ” (ГОСТ 11125-84), молибден металлический (ГОСТ 5.1820-73), пентанол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-3467-79), гексанол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-3499-87), гептанол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-2652-65), октанол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-529-75), нонанол-1 марки “Ч”, (ТУ 6-09-3331-78), деканол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-1514-75), додеканол-1 марки “Ч” (ТУ 6-09-3374-78), циклогексанол марки “Ч” (ТУ 113-03-358-83), изоамиловый спирт марки “ХЧ” (ГОСТ 5830-79), метилизобутилкарбинол (4-метил-2-пентанол) марки “Ч” (ТУ 2421-184-05763458-94), бензогидроксая кислота (БГК) марки “Ч” (МРТУ 6-09-1275-64), каприногидроксая кислота (КГК) марки “ХЧ”, лаурилогидроксая кислота (ЛГК) марки “ХЧ”, ацетогидроксая кислота (АГК) марки “ХЧ”, уранилнитрат марки “Ч”, железо (III) азотнокислородное 9-водное марки “ЧДА” ГОСТ 4111-74.

Изопар–М (производства ExxonMobil Chemical) очищенный по стандартной методике – промывкой с концентрированной серной кислотой, затем щелочью и водой [97]. Нитрат плутония очищенный экстракцией тионилтрифторацетоном (ТТА) и анионообменной сорбцией.

Для приготовления исходного раствора молибдена растворяли металлический молибден в азотной кислоте с концентрацией 5-9 моль/л при температуре 20 ± 2 °С получением растворов 10 - 100 г/л Мо в 6-9 НН₂О₃. Полученный раствор выдерживали 3-4 суток и отделяли от осадка, после чего выдерживали еще не менее 10 суток. Этот бесцветный раствор не взаимодействовал при титровании с перманганатом и, следовательно, не содержал Мо(V) [98]. Приготовленные устойчивые растворы, содержащие 0,1 – 10 г/л Мо, после разбавления кислотой или водой применяли для получения равновесных данных.

В работе использовались азотнокислые растворы ⁹⁹Мо (активность запасного раствора метки 3 ТБк/л и удельная активность 20 ГБк/г Мо) и растворы ¹²⁵I с активностью до 4,5 ГБк/л со стабилизацией форм иода в исходном модельном растворе при подготовке исходного раствора к экстракции.

2.2 Методы анализа

Концентрацию водорастворимых гидроксая кислот определяли колориметрическим методом с Fe (III) в серной кислоте [99] на спектрофотометре «Юнико 1201». Концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектро-

скопии с индукционно связанной плазмой на приборе Varian 725-ES. Также для этих целей применяли индивидуальные методики: концентрации молибдена определяли стандартным роданидным спектрофотометрическим методом [100] или методом изотопного разбавления ^{99}Mo с измерением после установления равновесия с $^{99\text{m}}\text{Tc}$; концентрации урана - ванадатометрией или спектрофотометрическим методом с Арсенazo III [101]; концентрации азотной кислоты - прямым титрованием с индикатором бромкрезоловый синий, а в присутствие солей урана и/или алюминия - потенциометрическим титрованием в среде 1 % водного раствора NaF [102]. Концентрацию плутония определяли радиометрически по α -спектру [103], $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{125}I и ^{239}Np - радиометрически по γ -спектру [104] с использованием сцинтилляционного γ -спектрометра-радиометра МКГДБ-01 «Радек» и кремневого детектора ДКПБ-3.

Относительная погрешность описания экспериментальных данных визуального титрования составляет не более 5%, спектрофотометрических измерений - 3-5 %, радиометрических - 5 – 7%.

2.3 Методы лабораторных исследований

2.3.1 Методика экспериментов по экстракции

Исследования экстракции Мо гидроксамовыми кислотами проводили в диапазоне концентраций Мо от 1,25 до 5,7 и гидроксамовых кислот от 9,4 до 27 ммоль/л. Указанные диапазоны концентраций изменялись в зависимости от условий проведения экспериментов.

Эксперименты по экстракции проводили в полипропиленовых пробирках вместимостью 15 и 50 мл при комнатной температуре (20 ± 2 °C). Фазы контактировали с использованием лабораторного вибрационного смесителя Biosan Vortex V-1 plus со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 1 минуты, что являлось достаточным для установления термодинамического равновесия.

Экстрагент готовили путем предварительного уравнивания водонерастворимых спиртов с соответствующими азотнокислыми растворами, после чего в спиртовой раствор вносили навеску ГК, в случае ограничено водорастворимых ГК кислот навеску вносили с учетом ее вымывания в водную фазу. Равновесные водную и органическую фазы разделяли центрифугированием, после чего отбирали пробы обеих фаз на анализ.

2.3.2 Методика исследования устойчивости гидроксамовых кислот

Опыты по разложению ГК проводились в однофазных водных или органических растворах ГК, содержащих HNO_3 или HClO_4 , используемую для сравнения, в пробирках

объемом 15 и 50 мл, а также и в двухфазной системе путем контактирования органических растворов ГК с азотнокислыми растворами различной концентрации при соотношении органической и водной фаз от $(O / B) = 1 : 1$ до $12,5 : 1$ при различных температурах с перемешиванием на магнитной мешалке. Определение скорости разложения ГК проводилось по изменению концентрации ГК во времени путем отбора проб из термостатируемой эмульсии с их быстрым охлаждением до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отделением органической фазы.

Содержание лаурилогидроксамовой (ЛГК) и каприлогидроксамовой (КГК) кислот в органических растворах определяли по специально разработанной методике, основанной на изменении коэффициентов распределения M_o (D_{M_o}) с изменением концентрации ГК. Для построения калибровочных кривых проводили серии экспериментов, в которой навески ГК растворяли в органических растворах, предварительно уравновешенных с HNO_3 , с получением стандартных растворов ГК в интервале от 0,01 до 0,1 моль/л. Такие растворы ГК контактировали при соотношении органической и водной фаз $(O / B) = 1 : 1$ с азотнокислыми растворами молибдена известной концентрации, содержащими метку ^{99}Mo . Далее по полученным D_{M_o} строили калибровочные кривые D_{M_o} от концентрации ГК, которые позволяли определить по D_{M_o} концентрацию ГК в исследуемом органическом растворе. Анализируемые на ГК охлажденные пробы органической фазы контактировали со стандартными мечеными ^{99}Mo растворами, определяли его коэффициент распределения и соотносили его с калибровочной кривой. Данный подход корректен, так как карбоновые кислоты, образующиеся при разложении ГК, не экстрагируют Mo [58].

2.3.3 Методика исследований процесса растворения модельной уран-алюминиевой мишени

Для изучения растворения алюминия в азотной кислоте были изготовлены образцы из сегментов шайб с коаксиальным отверстием, напильных из отливки алюминия марки А995, представленный на рисунке 2.1, с приблизительной площадью поверхности $4\text{--}5\text{ см}^2$ и массами 1,7–2,6 г. Растворение проводили в аппарате, из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, оснащенный обратным холодильником, линиями подачи реагентов и барботаж (она же линия донной выдачи), представленном на рисунке 2.2. Общий объем аппарата составлял 180 см^3 , рабочий объем 100 см^3 ; рабочая площадь внутренней поверхности аппарата, смачиваемая раствором составляла 130 см^2 . Аппарат нагревали при помощи кипящей водной бани или электроплитки.

Растворение проводили в 8 моль/л HNO_3 в течение 1-13 ч с периодическим взвешиванием образцов. Соли металлов-катализаторов вносили в виде растворов нитратных солей, а фторид-ион – в виде раствора плавиковой кислоты. Процесс растворения вели из условия получения конечного раствора, содержащего 25-28 г/л Al.

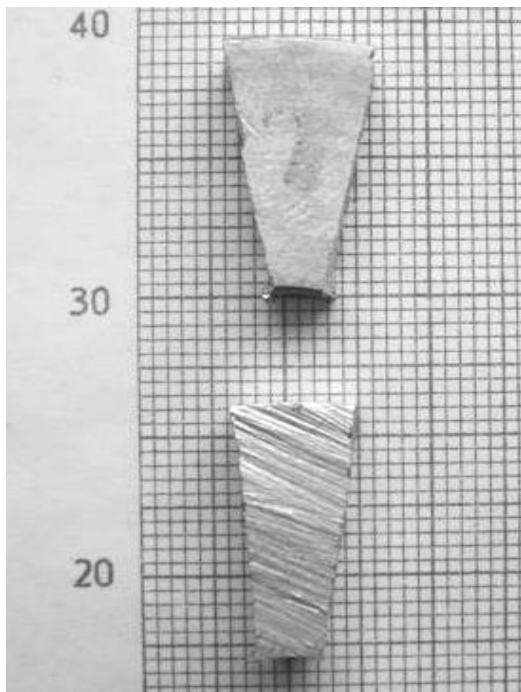


Рисунок 2.1 – Фотография сегмента дискового образца алюминия марки А995

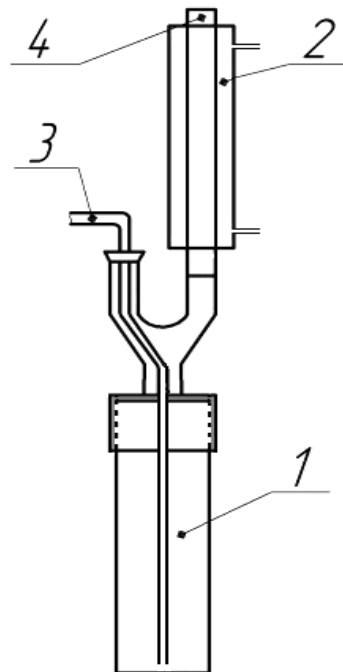


Рисунок 2.2 – Схема лабораторного аппарата-растворителя

Примечание – 1 - аппарат, 2 - холодильник, 3 - линия барботаж (линия донной выдачи), 4 - линия подачи реагентов.

По окончании полного растворения алюминия, раствор анализировали на содержание азотной кислоты титрованием в среде NaF и определяли в нем содержание железа [105] для вычисления скорости коррозии аппарата.

2.4 Методика проведения технологических испытаний

2.4.1 Динамические испытания

Для проведения технологических испытаний был перемонтирован стенд центробежных экстракторов СЦЭК-342 [106, 107] применительно к выделению Mo из модельного раствора облученной уран-алюминиевой мишени, имитирующий раствор облученной мишени Л2К [65], с использованием 11 ммоль/л КГК в октанол-1. Стенд для проведения испытаний включал один 12-ступенчатый центробежный экстрактор типа МЦЭ-30-12, представленный на рисунке 2.3. Технологическая схема динамических ис-

пытаний представлена в экспериментальной части [108].

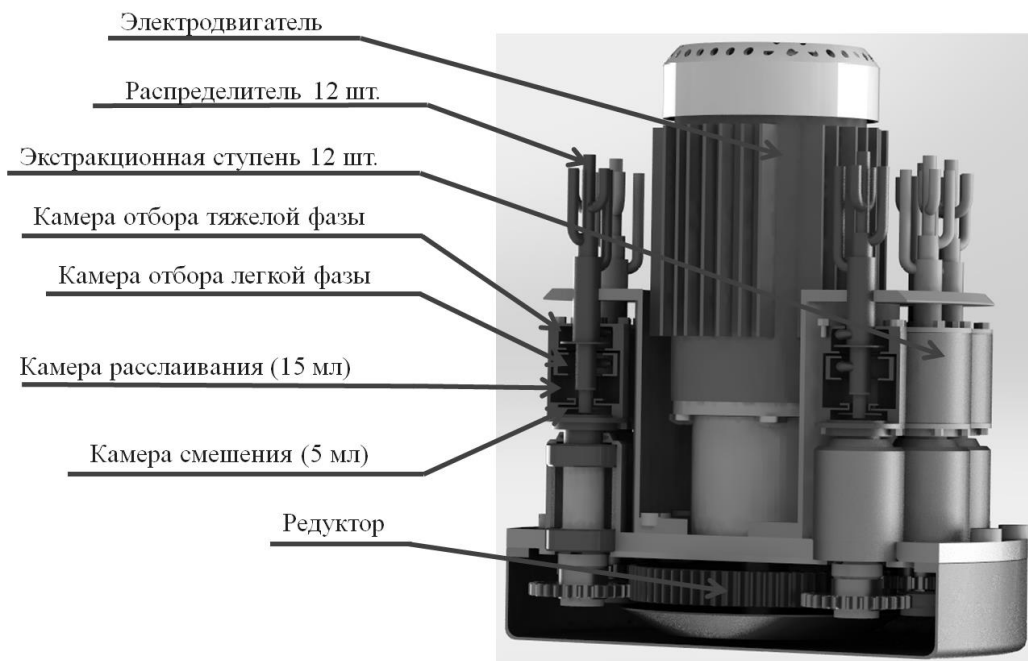


Рисунок 2.3 – Экстрактор центробежный МЦЭ-30-12

Продолжительность опыта составляла 4 ч, что было достаточно для выхода на стационарный режим, что контролировалось анализами выходящих продуктов. Методики анализов описаны выше.

Центробежный экстрактор имеет объем камеры смешения экстракционной ступени не более 5 мл, камеры расслаивания не более 15 мл. Скорость вращения экстракционных ступеней – 3680 об/мин, что вызывает повышение температуры растворов в экстракторе до ~40 °C [109].

Стенд оборудован автоматизированными системами управления технологическим процессом, такими как весовые дозаторы водных и органических потоков, уровнемеров оборотного экстрагента, приборов для определения концентрации азотной кислоты и урана.

Для проведения динамических экстракционных испытаний были задействованы только весовые дозаторы. Принцип работы весовых дозаторов водных и органических растворов состоит в порционном дозировании раствора из весовой емкости, которая с помощью тяги подвешена на тензометрическом датчике [110]. Принципиальная схема работы весового дозатора представлена на рисунке 2.4.

Дозатор представляет собой две емкости, одна из которых является расходной, а другая - весовой. Из весовой емкости выходит две полиэтиленовые линии, одна из которых является воздушной и подключена к воздушному электромагнитному клапану, а он, в свою

очередь, к задатчику давления, подключенному напрямую к ресиверу компрессора; вторая линия является донной, и при помощи нее раствор поступает в весовую емкость.

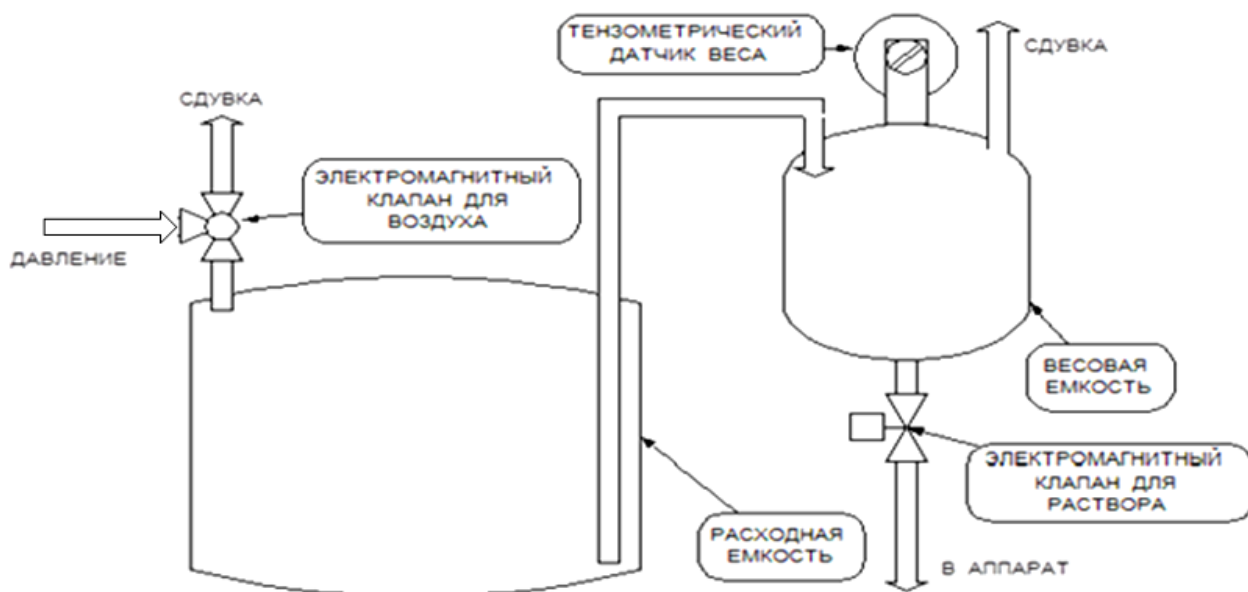


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема работы весового дозатора реагентов

Весовая емкость подвешена на тензометрический датчик, с помощью которого измеряется вес заполненной емкости, а на компьютере при задании плотности раствора программа пересчитывает массу жидкости в объем. Для уменьшения влияния на датчик массы полиэтиленовые линии с раствором входящих и выходящих из емкости имеют форму пружины. Выходящая линия входит в электромагнитный клапан для раствора, который и осуществляет подачу раствора с заданным расходом за счет времени открытия и закрытия клапана. Принцип работы воздушного клапана состоит в том, что при его открытии в расходной емкости возникает избыточное давление, при этом жидкость перетекает в весовую емкость. При помощи тензодатчика для нормальной дозировки растворов задается верхний и нижний предел заполнения расходной емкости, таким образом, чтобы дозируемый раствор успевал заполняться в весовую емкость, и она не успевала опустошаться. Таким образом, при включении дозировки весового дозатора, когда нет в весовой емкости раствора, открывается воздушный клапан и при помощи избыточного давления раствор поступает в весовую емкость, где заполняется до верхней границы заполнения, после чего воздушный клапан отключается. Одновременно с этим работает электромагнитный клапан для раствора, осуществляя его дозировку. После того как уровень раствора становится меньше, чем нижняя граница заполнения, то вновь открывается воздушный клапан для заполнения до верхней границы весовой емкости.

В зависимости от конструкции весовых дозаторов и используемых тензометрических датчиков веса на стенде применяют дозаторы с расходом от 5–50 мл/ч и 50–1000 мл/ч. Интегральная погрешность дозирования, приведенная к максимальному количеству раствора в весовой емкости, составляет $\pm 1,0 \%$ [110].

Связь всех элементов в единую автоматизированную систему контроля и управления технологического процесса осуществляется с помощью программы «Стенд экстракция», написанной с помощью пакета «LabVIEW» и устанавливаемой на пульте оператора [110]. Окно интерфейса программы представлено на рисунке 2.5.

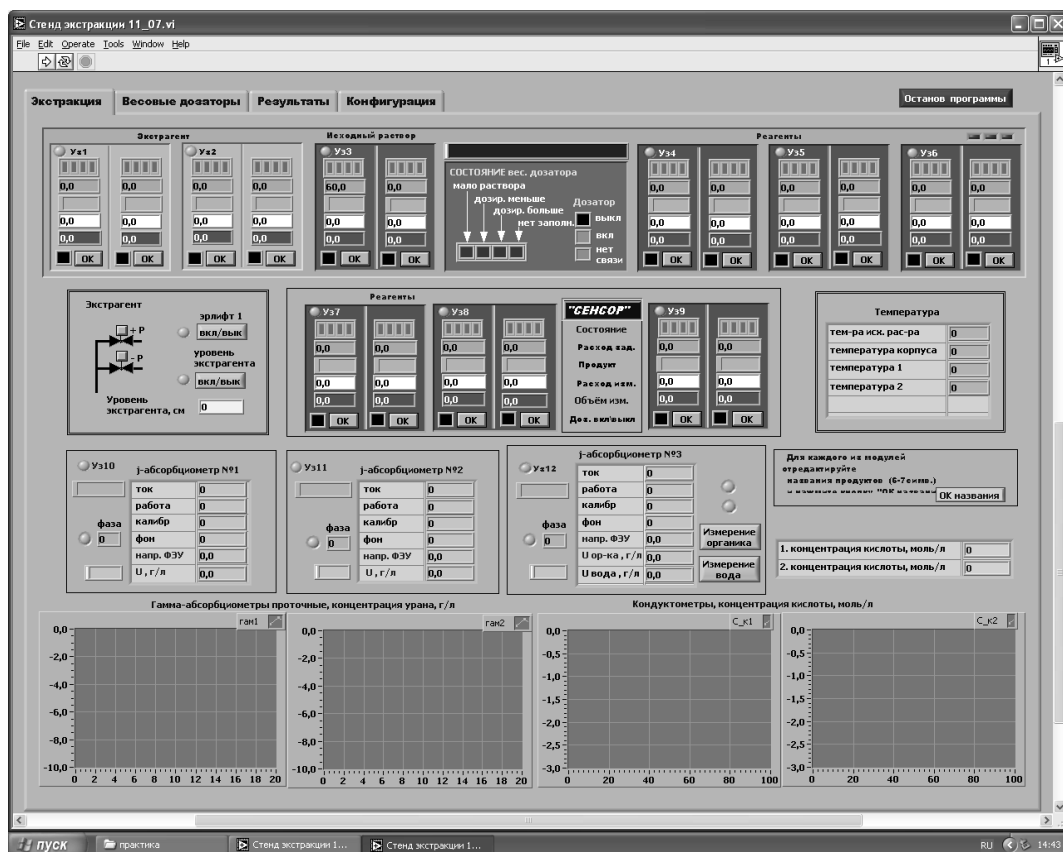


Рисунок 2.5 – Окно интерфейса программы «Стенд экстракции»

2.4.2 Испытания статического (периодического) процесса

Для проведения испытаний статического (периодического) процесса были использованы стеклянные делительные воронки разного объема в сторону уменьшения их объема при переходе от операций экстракции M_0 к промывке экстракта M_0 , промывки к реэкстракции M_0 . Исходный водный раствор моделировал раствор облученной уран-алюминиевой мишени Л2К [65]. В качестве экстрагента использовался раствор 27 ммоль/л КГК и 20 % деканола-1 в изопаре М. Технологическая схема статических испытаний представлена в экспериментальной части [108].

Для разрушения избытка ГК в экстракте на операции реэкстракции M_0 использовалась термостатируемая водяная баня.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ МОЛИБДЕНА ГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

3.1 Описание закономерностей экстракции

Экстракционное концентрирование ^{99}Mo можно осуществить с помощью спиртовых растворов ГК, ограниченно растворимых в водной фазе. В качестве комплексообразующего агента для экстракции молибдена были выбраны БГК, ЛГК и КГК. С целью выбора оптимального растворителя ГК были опробованы линейные спирты из ряда пентанол-1 – деканол-1, а также нелинейные первичный спирт 3-метил-1-бутанол и вторичный спирт 4-метил-2-пентанол. Третичные спирты не исследовали ввиду их малой доступности.

Из справочных данных для различных спиртов, представленных в таблице 3.1, следует, что с увеличением длины цепи углеводородного радикала возрастает термическая устойчивость спирта и резко снижается взаимная растворимость спирта и воды. Данные по взаимной растворимости были взяты из публикации IUPAC [111], а также из работы [112]. Необходимо отметить, что если многочисленные данные по растворимости спиртов в воде различаются у разных авторов несущественно, то данные по растворимости воды в спиртах имеют большой разброс, это можно объяснить тем, что воду не всегда определяли прямым способом по Фишеру или газовой хроматографией. В таблице 3.1 представлены данные, полученные этими методами, рекомендованные IUPAC [111]. В работе [112] концентрацию воды, напротив, рассчитывали по разности из материального баланса.

В результате проведённых исследований по распределению ГК и Мо в системе вода – азотная кислота – спирт, представленных в таблице 3.1, установлено, что БГК существенно вымывается в водную фазу, что затрудняет ее применение в технологии. КГК достаточно плохо растворима в воде ($3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л [113]) и при этом хорошо растворима в спиртах. ЛГК имеет растворимость в воде ниже предела ее обнаружения (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), однако к ее недостаткам можно отнести то, что она и продукты ее деградации в виде лауриловой кислоты плохо вымываются из спирта щелочными реагентами и при этом происходит образование устойчивых эмульсий.

Изучение влияния длины углеводородной цепи спирта на экстракцию ГК и Мо (таблица 3.1) выявило, что оптимальным для практического применения растворителем гидроксамовой кислоты является деканол-1, поскольку из всего ряда исследованных спиртов именно он обеспечивает самый высокий коэффициент распределения Мо. Кроме того, деканол-1 обладает самой высокой температурой вспышки, а также низкой растворимостью в

Таблица 3.1 – Экстракция Мо и HNO_3 растворами 9,4 ммоль/л ГК в различных спиртах из 2 моль/л HNO_3 при 20 °С и справочные данные по отдельным спиртам

Спирт	Мол. Масса	Плотность, кг/м³ [114]	Концентрация, моль/л	Температура, °C [114]		Растворимость, ммоль/л		Коэффициент распределения													
				кипения	вспышки	спирт в воде		вода в спирте [111]	HNO₃	ГК без Мо			ГК с Мо			Мо с ГК				U	
						[111]	[112]			БГК	КГК	ЛГК	БГК	КГК	ЛГК	без ГК	БГК	КГК	ЛГК		ГК
3-метил-1-бутанол	88	809	9,2	132	43	267	250	-	0,38	3,7	>100	>100	5,0	>100	0,43	125	75	90	0,10		
4-метил-2-пентанол	102	808	7,9	133	46	78	-	~ 2500	0,33	1,7			5,5		0,12	148	140	170	0,10		
Пентанол-1	88	811	9,2	138	49	245	200	~4350	0,41	2,5			5,3		0,47	104	55	75	0,11		
Гексанол-1	102	820	8,0	156	60	59	50	~ 3200	0,28	2,1			6,0		0,38	120	61	85	0,10		
Гептанол-1	116	822	7,1	176	74	15	10	~ 2600	0,22	1,9			4,1		0,32	130	71	95	0,09		
Октанол-1	130	824	6,3	195	86	3,5	2,8	~ 2100	0,16	1,7			3,4		0,29	139	81	106	0,07		
Нонанол-1	144	827	5,9	212	96	0,95	0,62	~ 1800	0,13	1,2	3,2	0,25	147	90	116	0,05					
Деканол-1	158	830	5,2	232	130	0,32	0,20	~ 1570	0,07	1,1	2,1	0,22	155	100	126	0,04					

Примечание – исходная концентрация в водной фазе: 1,25 ммоль/л Мо или 380 ммоль/л U.

воде, что делает его оптимальным для применения в технологии. Тем не менее, в дальнейших лабораторных исследованиях для получения достоверных аналитических данных при низком относительном насыщении экстракта ($< 10\%$) в качестве растворителя гидроксисамых кислот были также использованы гептанол-1 и октанол-1, причем последний достаточно широко используется в промышленности [115, 116]. Эти спирты позволяют с большей точностью определить остаточное содержание Мо в водной фазе вследствие более низких коэффициентов распределения Мо. В лабораторных опытах с деканолом-1 повышали концентрацию (активность) Мо в водном растворе или снижали концентрацию ГК для получения достоверных данных по межфазному распределению Мо.

Снижение и без того невысоких коэффициентов распределения HNO_3 в ряду от пентанола-1 до деканола-1, вероятно, связано с взаимной растворимостью спирта и воды, значения которых снижаются с увеличением длины углеводородной цепи спирта (таблица 1). Экстракция Мо спиртами также относительно невелика, и исходя из схожих коэффициентов распределения, можно предположить, что она протекает по аналогичному механизму взаимной растворимости. При этом экстракция Мо вторичным спиртом 4-метил-2-пентанолом как в присутствии ГК, так и без нее, не входит в общую зависимость коэффициентов распределения Мо от концентрации спирта в ряду линейных спиртов от пентанола-1 до деканола-1. Это связано с индуктивным действием заместителей [117], что снижает кислотные свойства 4-метил-2-пентанола по сравнению с линейными спиртами и объясняет более низкие коэффициенты экстракции Мо этим вторичным спиртом. Гидроксисамые кислоты в этом растворителе оказываются более сильными кислотами, при образовании аддукта ГК с Мо протон отщепляется легче, что объясняет более высокие коэффициенты распределения Мо.

Экстракция U при его характерной концентрации в реальных растворах облученных высокообогащенных урановых мишеней ~ 1 г/л также невелика [49], что определяет селективность предлагаемого метода.

В экстракционных процессах немалую роль играет скорость массопереноса. Ранее была отмечена медленная экстракция Мо ТБФ из азотнокислых растворов [118, 119], связанная с изменением химических форм Мо при переходе в экстракт из растворов HNO_3 . В азотнокислых средах предполагается существование гидроксомолибденил-катиона MoO_2OH^+ при концентрациях Мо порядка 1 ммоль/л [120]. По другим данным, при более высоких концентрациях Мо, моноядерные формы практически отсутствуют [121]. Таким образом, отсутствие моноядерных форм Мо в исходных азотнокислых растворах может влиять на скорость массопереноса Мо. В связи с этим были проведены се-

рии экспериментов, в которых было изучено влияние длительности контакта фаз в ходе экстракции и реэкстракции Мо (рисунок 3.1) при одинаковой концентрации исследуемых гидроксамовых кислот в органической фазе, равной 14 ммоль/л (в случае БГК с учетом ее вымывания в водную фазу), и повышенной концентрации Мо (5,7 ммоль/л в органической фазе).

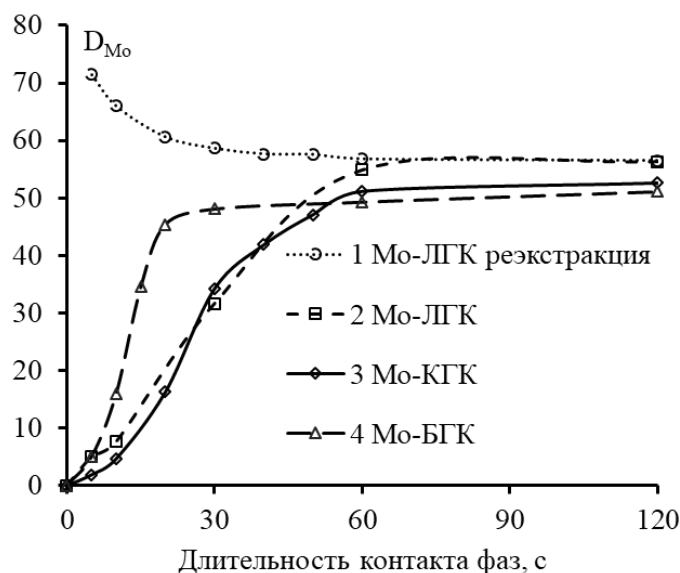


Рисунок 3.1 – Влияние длительности контакта фаз на реэкстракцию (1) и экстракцию (2-4) Мо

Примечание:

1 органическая фаза: 14 ммоль/л ЛГК (1,2), КГК (3), БГК (4) в деканоле-1; равновесная водная фаза: 2 моль/л HNO_3 .

2 исходное содержание Мо в органической (1) или водной (2-4) фазе 5,7 ммоль/л.

При сопоставлении динамики массопереноса Мо с различными ГК выявлено, что в случаях трудно растворимых в воде ЛГК и КГК равновесие достигается дольше (за 60 с), чем в случае водорастворимой БГК (~ 30 с). Можно предположить, что БГК образует в водной фазе комплекс с молибденом, который затем переходит в органическую фазу, чем ускоряет массоперенос ионов Мо через границу раздела фаз (ГРФ). Растворимость ЛГК ($< 1 \cdot 10^{-4}$) в водной фазе недостаточна для быстрого формирования комплекса с Мо в водной фазе, поэтому в случае ЛГК массоперенос Мо может осуществляться только через образование комплекса на ГРФ. Растворимость КГК в водной фазе ($3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л [94]), по-видимому, также недостаточна для увеличения скорости экстракции Мо.

Массоперенос в обратном направлении, то есть при реэкстракции Мо в раствор азотной кислоты из экстракта Мо с ЛГК, также является замедленным, как и в прямом процессе экстракции.

На основании данных, представленных на рисунке 3.1 были построены зависимости скорости экстракции Мо от текущей концентрации Мо в водной фазе. Формальный рядок реакции относительно концентрации Мо был определен с помощью стандартного приема [122] путем графического построения функции скорости реакции от текущей концентрации реагирующего вещества $\lg(\Delta C / \Delta \tau) = F(\lg C_{\text{т}})$, что отображено на рисунок 3.2. Скорость экстракции молибдена с помощью гидроксамовой кислотой описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации молибдена в водной фазе, что, возможно, связано с деполимеризацией молибдена [119].

Такое поведение Мо необходимо учитывать в технологии экстракционного концентрирования Мо. Для повышения полноты извлечения Мо в головном экстракторе следует предусмотреть ступени с увеличенными камерами смешения [123]. При низкой интенсивности перемешивания (при контактировании в делительных воронках) равновесие в системе Мо – ЛГК – деканол-1 – HNO_3 устанавливается более 15 минут.

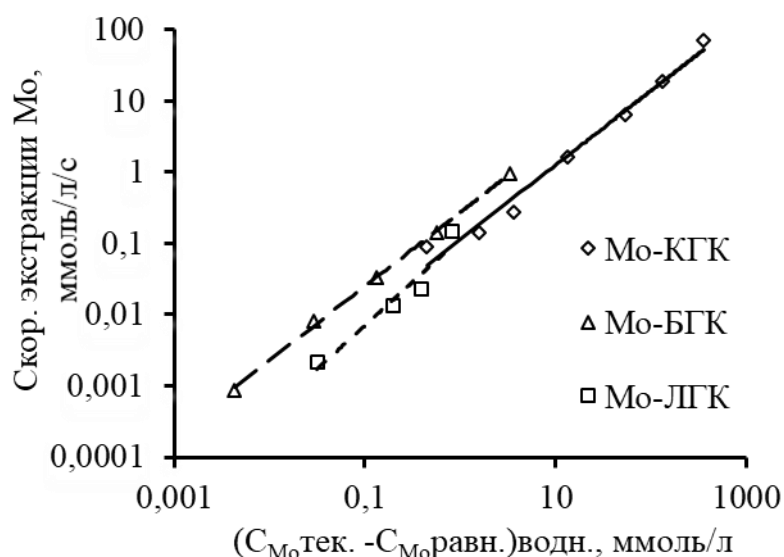


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации Мо в водной фазе на скорость его экстракции

Примечание:

1 органическая фаза: 14 ммоль/л КГК, БГК и ЛГК в деканоле-1;
водная фаза: 2 моль/л HNO_3 .

2 исходное содержание Мо водной (1-3) фазе 5,7 ммоль/л.

Было исследовано влияние концентрации азотной кислоты в исходном растворе на экстракцию Мо спиртовым раствором ГК. Установлено, что коэффициент распределения Мо убывает антибатно росту концентрации азотной кислоты (рисунок 3.3), что характерно для катионообменных (солеобразующих) процессов. При этом для КГК и ЛГК эта закономерность соблюдается во всем исследованном интервале концентраций азотной

кислоты (0,5 – 4 моль/л), тогда как для БГК это наблюдается только при концентрации HNO_3 выше 1,5 моль/л. При концентрации азотной кислоты ≥ 4 моль/л ГК начинают заметно разрушаться уже при комнатной температуре, что существенно ограничивает область исследования.

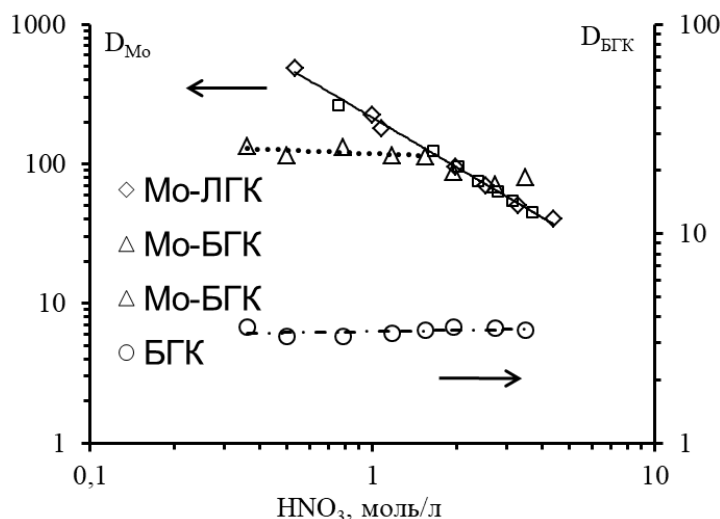


Рисунок 3.3 – Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию Мо и БГК раствором 9,4 ммоль/л ГК в гептанол-1, а также на экстракцию БГК ($n = \text{O} : \text{B} = 1 : 1$)

Примечание – исходная водная фаза: 1,25 ммоль/л Мо.

Исходный раствор для экстракции ^{99}Mo содержит материал растворенной композитной мишени, а именно, алюминий. В таблице 3.2 отражено влияние нитрата алюминия на экстракцию Мо. Установлено, что с ростом концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в водной фазе коэффициенты распределения Мо и HNO_3 линейно возрастают, что, возможно, говорит о связывании воды и снижении ее концентрации в свободном виде. Этот эффект требует дополнительного изучения.

Таблица 3.2 – Влияние высаливателя (нитрата алюминия) на экстракцию Мо и HNO_3 различными ГК в деканол-1.

Al, моль/л	Коэффициент распределения (D)				
	Мо			БГК	HNO_3
	ЛГК	КГК	БГК		
0	5	4,3	17,4	16,0	0,20
0,1	5,2	4,8	19,9	2,7	0,22
0,2	5,9	4,9	21,0	2,7	0,25
0,5	7,0	6,6	23,8	2,7	0,34
0,75	8,4	7,0	26,7	3,2	0,48
1	8,7	7,4	32,7	4,0	0,57

Примечание:

1 Водная фаза: 2 моль/л HNO_3 ; 9,4 ммоль/л ГК в экстракте.

2 Исходная водная фаза: 5,7 ммоль/л Мо.

Для представленной на рисунке 3.4 логарифмической зависимости D_{Mo} от общей концентрации ГК и ЛГК характерен слабовыраженный S-образный характер, особенно для КГК, что может быть вызвано связанностью части ГК в комплекс с Мо при ее низкой концентрации. Формальный угловой коэффициент касательной в линейной области для этих кривых близок к 2,7; в случае БГК угловой коэффициент касательной близок к 2.

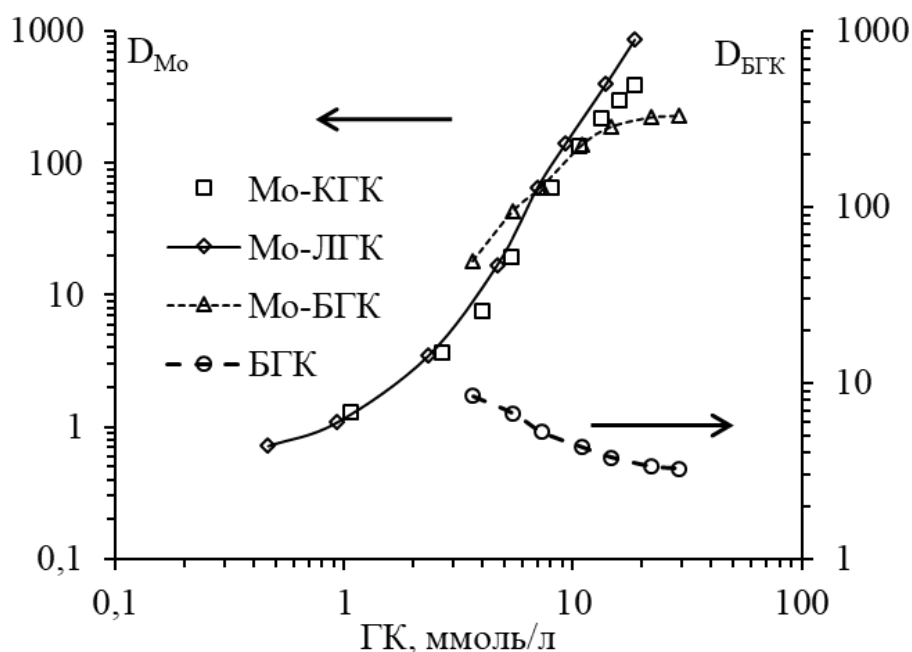


Рисунок 3.4 – Влияние концентрации ГК в гептанол-1 на экстракцию Мо и БГК ($n = O : B = 1 : 1$)

Примечание: водная фаза: 2 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация Мо 1,25 ммоль/л.

Данные на рисунке 3.4 были обработаны графоаналитическим методом с целью определения стехиометрического коэффициента экстракции. Зависимость коэффициентов распределения Мо за вычетом экстракции Мо гептанолом-1 строили от предполагаемой свободной концентрации ГК: $C_{ГК} - X \cdot C_{Мо}$, где X – предполагаемый стехиометрический коэффициент экстракции. Зависимости представлены на рисунке 3.5 а, б, в. При $X = 1,75$ и 2 угловые коэффициенты касательных для кривых ЛГК и КГК составляют 1,8, на основании стехиометрического коэффициента реакции можно предположить, что экстрагированное соединение представляет собой преимущественно дигидроксомат молибденила. В отличие от алифатических ГК, где свободная ГК полностью находится в органической фазе, в случае БГК, когда она распределена в обеих фазах, при $X = 2$ угловой коэффициент касательной составляет $\sim 1,25$, вероятно, аналогичный алифатическим ГК угловой коэффициент характерен для касательной к кривой при высокой концентрации БГК, а в случае представленных

данных, вероятно, не удастся учесть комплексообразование Мо в водной фазе, или же образуется несколько экстрагированных аддуктов Мо с БГК.

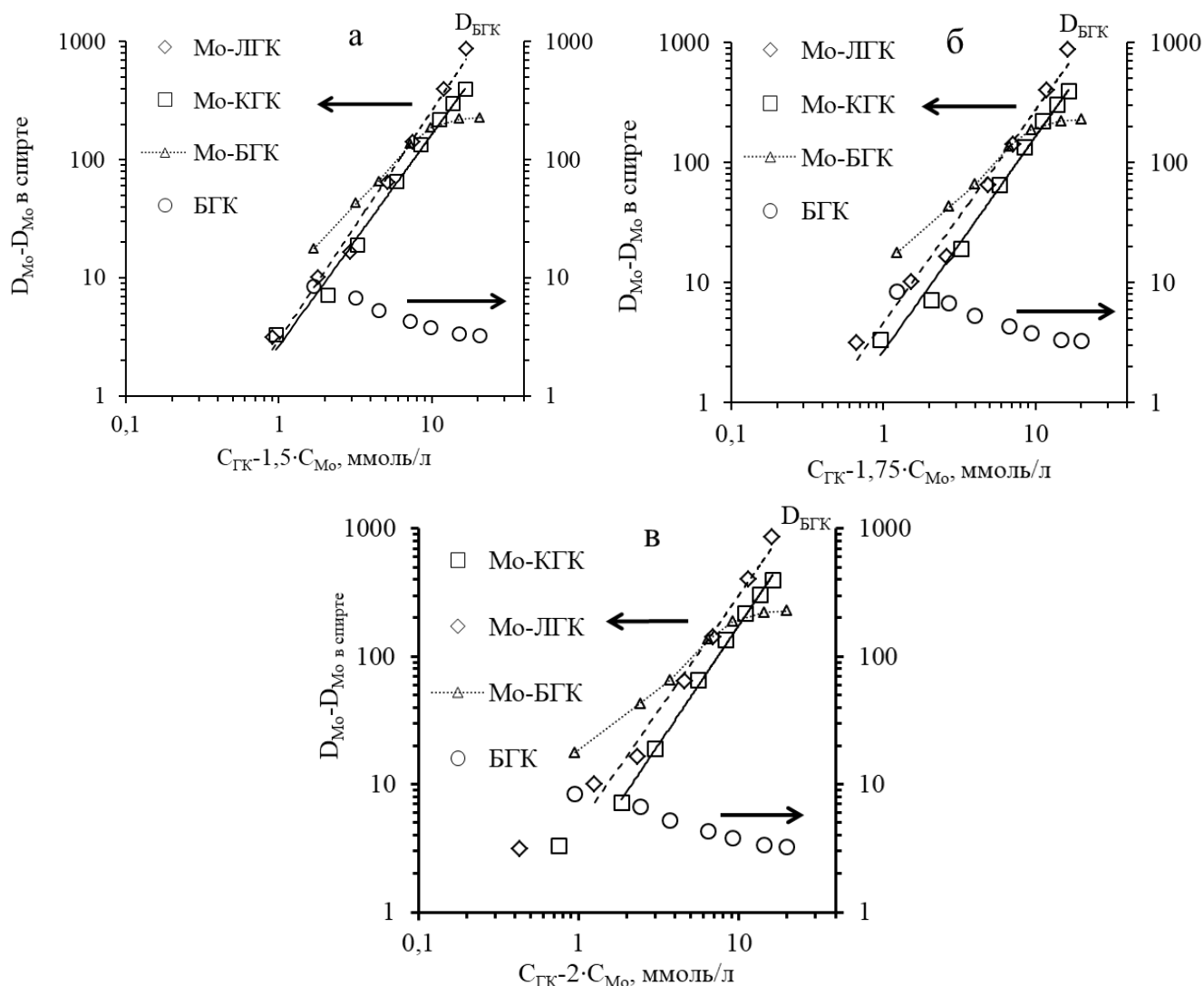


Рисунок 3.5 – Влияние свободной ГК в гептанол-1 на экстракцию Мо и БГК при предполагаемом стехиометрическом коэффициенте X: а – 1,5; б – 1,75; в – 2

Примечание – водная фаза: 2 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация Мо 1,25 ммоль/л; ($n = \text{O}:\text{B} = 1:1$).

С целью изучения роли спирта при экстракции Мо спирт разбавляли инертным неполярным разбавителем изопаром М, результаты исследований представлены на рисунках 3.6 и 3.7. Установлено, что в случае ЛГК и БГК наклон логарифмической зависимости коэффициента распределения Мо от концентрации спирта близок к единице, что позволяет предполагать вхождение одной молекулы спирта в состав экстрагируемого комплекса. Известно, что аддукты Мо с БГК состава Мо : ГК : спирт = 1 : 2 : 1 были выделены в работе [78], что косвенно может подтверждать возможность образования аддуктов аналогичного состава в исследуемой системе. В то же время для КГК зависимость коэффициентов распределе-

ния Мо от концентрации спирта выражена слабо, что свидетельствует об ином составе аддукта. Это может иметь значение при использовании в технологии, поскольку разбавление спирта инертными изопарафинами позволяет подавить экстракцию урана и других примесей, при этом сохраняются высокие коэффициенты распределения Мо.

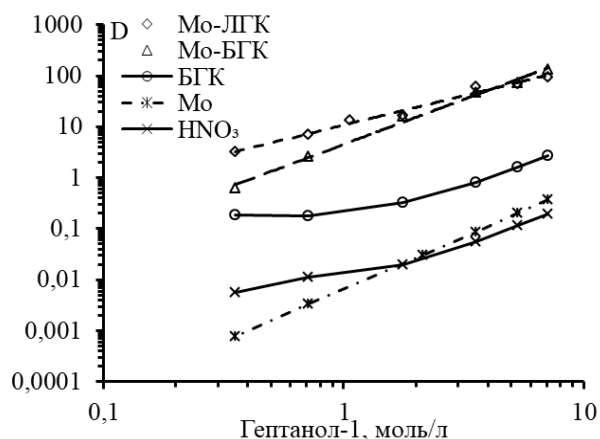


Рисунок 3.6 – Влияние гептанола-1 в изопаре М на экстракцию Мо

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ГК или без ГК.

2 равновесная водная фаза:
2 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация Мо: 1,25 ммоль/л.

Для определения емкости экстрагента были получены изотермы экстракции Мо ЛГК, КГК и БГК в гептаноле-1, а также изотерма экстракции Мо гептанолом-1 и вычисленные из них разностные изотермы экстракции Мо ЛГК, КГК и БГК. Изотермы представлены на рисунке 3.8.

При анализе разностных изотерм экстракции Мо с ЛГК и БГК (рисунок 3.8 б) в предельном насыщении экстракта Мо соотношение ЛГК : Мо и БГК : Мо равно 1,25, в случае Мо с КГК – 1,75. Это означает, что комплексы Мо с БГК и КГК не претерпевают изменений по мере насыщения экстракта, тогда как в комплексе с ЛГК соотношение ГК : Мо снижается до 1,25, то есть до такового с БГК. Возможно, это связано с вхождением спирта в состав аддукта.

Для выяснения истинного состава экстрагируемых соединений Мо с ГК требуется проведения комплекса физико-химических исследований, которые не является основной задачей данной работы.

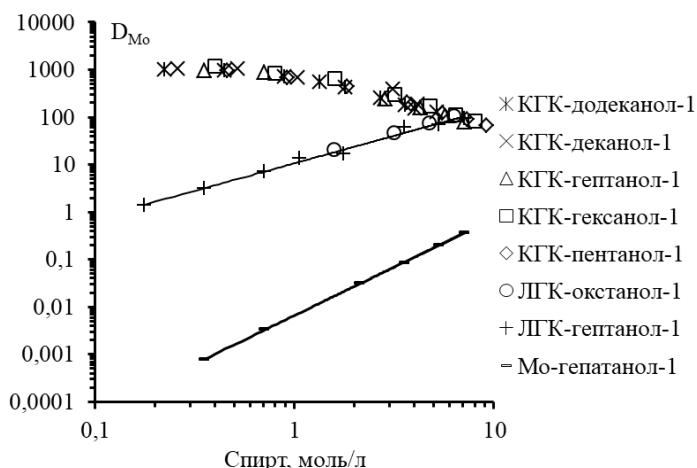


Рисунок 3.7 – Влияние спирта в изопаре М на экстракцию Мо

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ГК или без ГК

2 равновесная водная фаза:
2 моль/л HNO_3 ; исходная концентрация Мо: 1,25 ммоль/л.

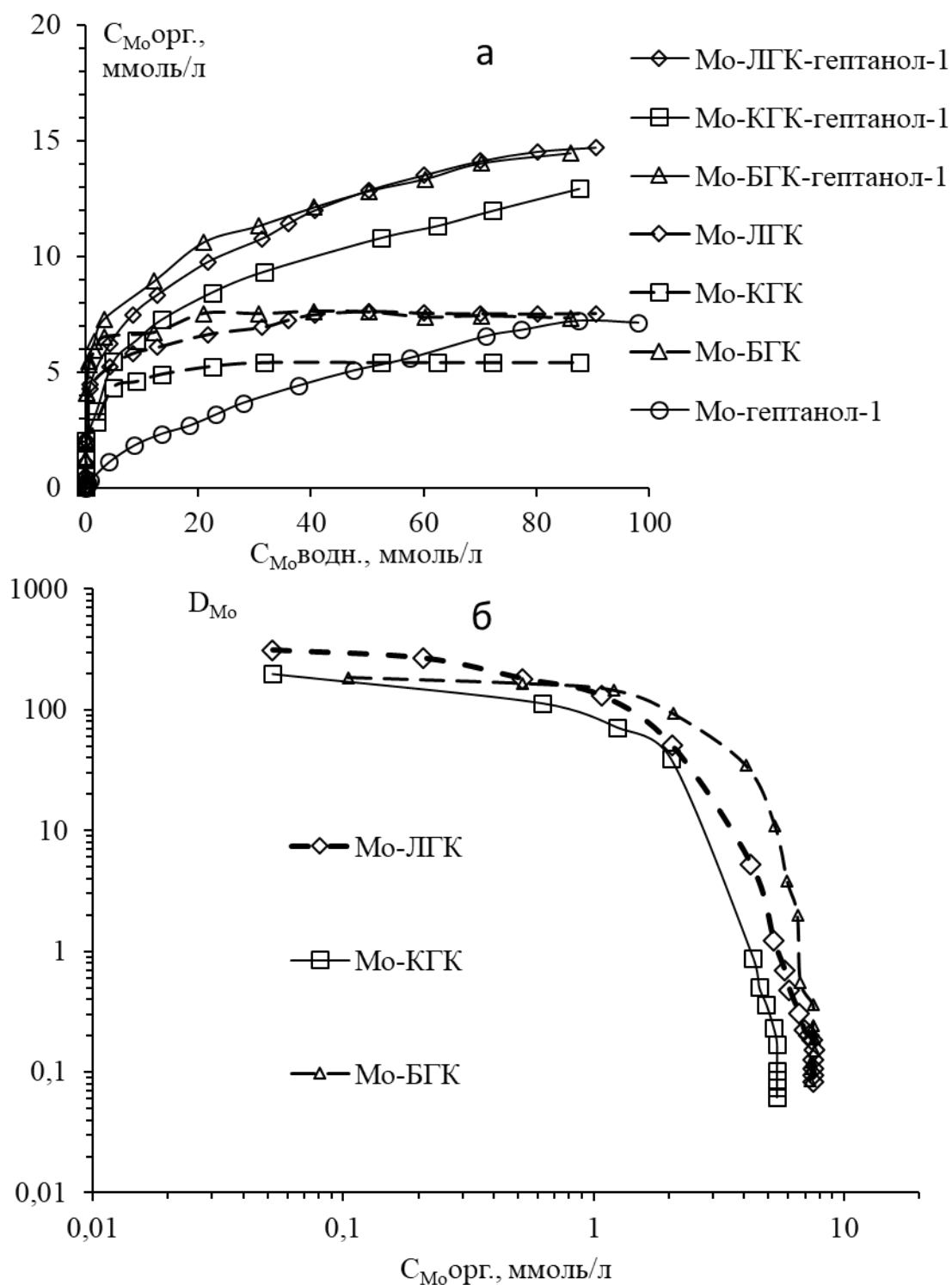


Рисунок 3.8 – Изотермы экстракции Мо ЛГК, КГК и БГК, Мо гептанолом-1 и разностные изотермы экстракции (а), а также их обработка (б)

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ГК в гептанол-1.

2 равновесная водная фаза: 2 моль/л HNO_3 .

Для применения в технологии в зависимости от условий проведения процесса оптимальная концентрация ГК в спирте должна составлять не менее 7 - 10 ммоль/л. При

такой концентрации удастся сконцентрировать Мо в 5 - 20 раз за один контакт без существенных потерь на последующей кислотной промывке экстракта от примесей небольшим объемом раствором азотной кислоты.

3.2 Влияние комплексонов на межфазное распределение молибдена

Как показано выше на рисунке 3.1, высокие коэффициенты распределения Мо на стадии экстракции во всем изученном диапазоне концентраций азотной кислоты ограничивают возможность проведения реэкстракции Мо путем варьирования ее концентрации. Поэтому для реэкстракции были опробованы различные растворы бессолевых комплексообразующих агентов: щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), АГК, H_2O_2 и оксалатодигидроксамовая кислота (ОДГК) (таблица 3.3). Установлено, что наиболее эффективными при реэкстракции Мо оказались H_2O_2 и АГК, при этом реэкстрагирующая способность $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на порядок хуже при данных условиях, а реэкстракция Мо с помощью ОДГК малоэффективна.

Таблица 3.3 –Реэкстракция Мо из органической фазы

Реэкстрагирующий раствор		$D_{\text{Мо}}$
Наименование реагента	Концентрация, моль/л	
Щавелевая кислота	0,5	2,5
Ацетогидроксамовая кислота	0,5	0,3
Перекись водорода	0,5	0,4
Оксалатодигидроксамовая кислота	0,16*	7

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в деканоле-1 +1,25 ммоль/л Мо.

2 водная фаза: 2 моль/л HNO_3 + комплексон, $n = \text{O}:\text{B} = 1$.

3 * -максимальная растворимость.

Влияние концентрации комплексонов АГК, H_2O_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на реэкстракцию Мо представлено на рисунке 3.9. С ростом концентрации комплексона установлено, что коэффициенты распределения Мо убывают в степени -0,5 в случае использования H_2O_2 и в степени - 1 в случае АГК и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Влияние концентрации HNO_3 на реэкстракцию Мо комплексонами H_2O_2 , АГК и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ представлено на рисунке 3.10. Установлено, что с увеличением концентрации HNO_3 более 1 моль/л при реэкстракции с помощью АГК коэффициенты распределения Мо убывают в степени около -0,5, тогда как изменение концентрации азотной кислоты мало влияет на реэкстракцию Мо раствором H_2O_2 , что существенно отличает исследуемую систему от системы с Д2ЭГФК [65], в случае которой при реэкстракции Мо перекисью водорода коэффициенты распределения Мо убывают пропорционально росту концентрации HNO_3 . В случае $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ реэкстрагирующая способность Мо падает пропорционально росту концен-

трации HNO_3 . Таким образом, в качестве бессолевого комплексона пригодны, как АГК, так и H_2O_2 , причем у АГК выше реэкстрагирующая способность, тогда как H_2O_2 и ее комплексы обладают неограниченной растворимостью в азотнокислых растворах. Комплексы Мо с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обладают более высокой термохимической устойчивостью в азотнокислых растворах. Окончательный выбор может быть сделан исходя из условий технологического процесса выделения Мо.

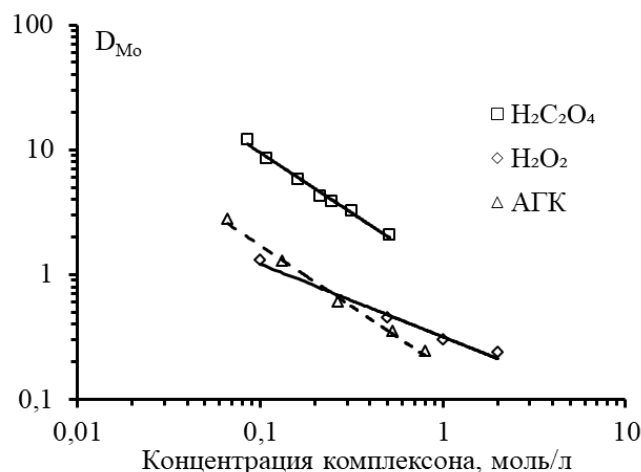


Рисунок 3.9 – Влияние комплексонов на реэкстракцию Мо

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в деканоле-1 + 1,25 ммоль/л Мо.

2 водная фаза: 2 моль/л HNO_3 .

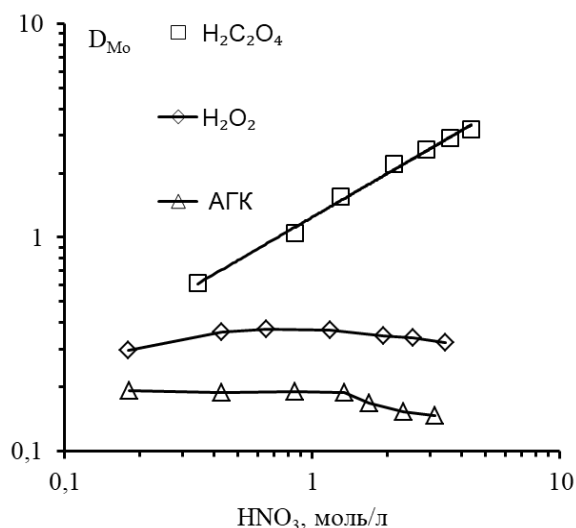


Рисунок 3.10 – Влияние концентрации HNO_3 на реэкстракцию Мо комплексонами

Примечание:

1 органическая фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в деканоле-1, 1,25 ммоль/л Мо.

2 водная фаза: HNO_3 + комплексон: 1 моль/л H_2O_2 , 1 моль/л АГК, 0,54 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3.3 Обсуждение результатов

Из всего набора испытанных ГК оптимальным набором свойств, необходимых для концентрирования и очистки «делительного» ^{99}Mo , обладает каприногидроксамовая кислота (КГК). К таким свойствам относится высокая экстракционная способность по отношению к Мо, отсутствие взаимодействия с U, низкая растворимость в воде и, в особенности в кислых растворах, достаточная скорость массопереноса через ГРФ при экстракции Мо, способность реэкстрагироваться в щелочно-карбонатные растворы без эмульгирования. Последнее свойство характерно и для продукта ее разложения – каприновой кислоты, которая не образует с Мо устойчивых комплексов.

Наилучшим растворителем гидроксамовых кислот из рассмотренных спиртов является деканол-1, который обладает слабой экстракционной способностью по отношению к Мо и U, низкой растворимостью и эмульгируемостью в водных растворах, в том числе в щелочных растворах. Приемлемым растворителем гидроксамовых кислот является также октанол-1 в смеси с углеводородным разбавителем (например, Изопаром-М), при этом коэффициент распределения БГК и ЛГК пропорционален концентрации спирта, тогда как для КГК выраженный эффект отсутствует.

Полученные данные по стехиометрии реакции при экстракции Мо ЛГК и КГК указывают на возможность образования в экстракте дигидроксамата молибденила при обязательном вхождении спирта в состав комплекса в случае КГК.

Снижение коэффициентов распределения Мо при повышении концентрации HNO_3 недостаточно для проведения реэкстракции Мо, вследствие чего для этих целей требуется применение различных бессолевых комплексонов, из которых наиболее эффективными являются H_2O_2 и АГК.

Для повышения эффективности реэкстракции Мо из органической фазы может быть использовано температурное разрушение аддукта Мо с ГК в экстракте с последующей реэкстракцией Мо в водные растворы [124, 125]. Для этого потребуется более подробные исследования термической устойчивости ГК.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ

4.1 Исследование устойчивости гидроксамовых кислот в водной фазе

Высокая растворимость БГК в воде существенно упрощает ее аналитическое определение в отличие от труднорастворимых ЛГК и КГК. По этой причине основная часть исследований была выполнена с использованием БГК, с последующим выявлением характерных отличий для высших ГК. Были проведены исследования по гидролизу и окислению БГК как в однофазных азотнокислых системах, а также в растворах HClO_4 , с последующими исследованиями в равновесных с ними фазах органического растворителя и в двухфазных системах с растворами HNO_3 и HClO_4 , соответственно. Полученные данные представлены в этой главе ниже [126].

Влияние концентрации HNO_3 в диапазоне от 0,1 до 4 моль/л на скорость гидролиза БГК изучали в интервале температур 20°C - 60°C . Для сравнения был рассмотрен гидролиз в HClO_4 при тех же условиях с целью учета реакций окисления возможных в случае HNO_3 .

Обработка экспериментальных данных в координатах $\ln(C_t / C_0) - t$ (рисунок 4.1 и 4.2), показала, что эти зависимости (рисунок 4.1, б) являются линейными. Согласно методу Ван-Гоффа [122], это указывает на первый порядок реакции гидролиза БГК под действием любой из этих кислот. Причем не выявлено разницы в действии азотной и хлорной кислот. Логарифмическая зависимость констант скорости реакции (угловых

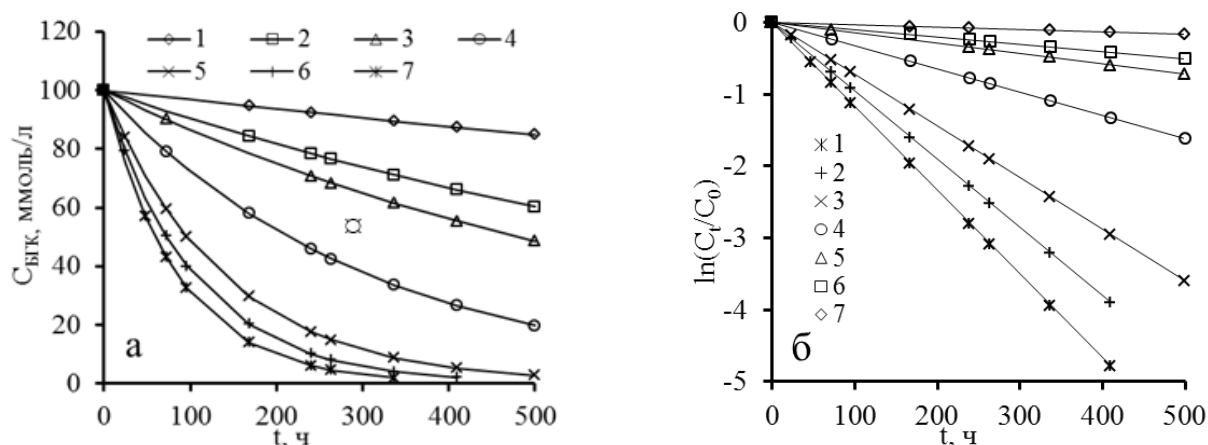


Рисунок 4.1 – Влияние концентрации азотной кислоты при температуре 20°C на скорость гидролиза 0,1 моль/л БГК в водном растворе в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах

Примечание – исходная концентрация HNO_3 , моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4

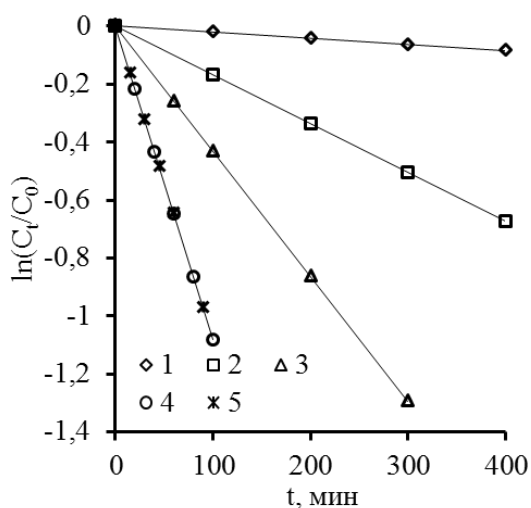


Рисунок 4.2 – Влияние температуры на скорость гидролиза 0,1 моль/л БГК

4 моль/л HNO_3 или HClO_4

при температуре, °C:

1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 60 для HClO_4

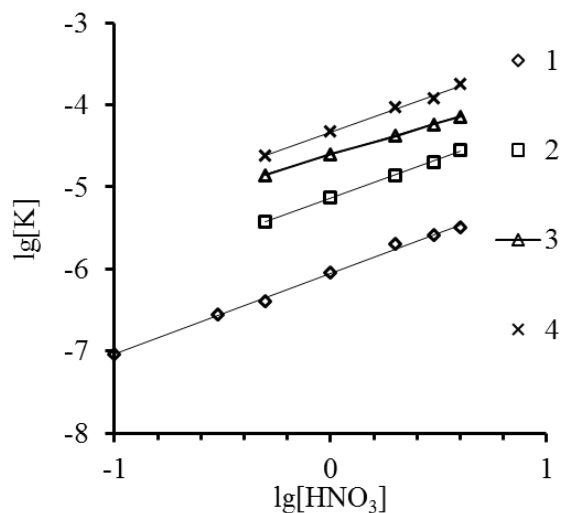


Рисунок 4.3 – Логарифмическая зависимость констант скорости гидролиза 0,1 моль/л БГК

от концентрации HNO_3 в диапазоне

0,5 - 4 моль/л при температуре, °C:

1 – 20; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60

коэффициентов) от концентрации HNO_3 , представленных на рисунке 4.3, указывает на первый порядок реакции относительно азотной кислоты. Вычисленные константы скорости реакции и периоды полупревращения при различных температурах систематизированы в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Гидролиз 0,1 моль/л БГК в азотной и хлорной кислоте при разных температурах

Конц. к-ты, моль/л	Параметры реакции гидролиза БГК в среде кислот при температуре, °C											
	HNO_3								HClO_4			
	20		40		50		60		40		60	
	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}
0,1	2110	$9,1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,3	690	$2,8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	480	$4,0 \cdot 10^{-7}$	51	$3,8 \cdot 10^{-6}$	1,3	$1,4 \cdot 10^{-5}$	7,9	$2,4 \cdot 10^{-5}$	53	$3,6 \cdot 10^{-6}$	7,1	$2,7 \cdot 10^{-5}$
1	210	$9,0 \cdot 10^{-7}$	26	$7,4 \cdot 10^{-6}$	7,8	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,1	$4,7 \cdot 10^{-5}$	29	$6,7 \cdot 10^{-6}$	3,8	$5,1 \cdot 10^{-5}$
2	100	$2,0 \cdot 10^{-6}$	14	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,6	$4,2 \cdot 10^{-5}$	2,1	$9,3 \cdot 10^{-5}$	16	$1,2 \cdot 10^{-5}$	2	$9,7 \cdot 10^{-5}$
3	70	$2,6 \cdot 10^{-6}$	10	$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,3	$5,8 \cdot 10^{-5}$	1,6	$1,2 \cdot 10^{-4}$	11	$1,8 \cdot 10^{-5}$	1,4	$1,4 \cdot 10^{-4}$
4	60	$3,2 \cdot 10^{-6}$	7	$2,8 \cdot 10^{-5}$	2,7	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	8	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Из полученных данных следует, что в растворах HNO_3 , как и в растворах HClO_4 , при температурах от 20 до 60 °C протекает гидролиз БГК и не происходит ее прямого окисления. Введение в раствор какого-либо из используемых спиртов не оказало никакого влияния на величины констант гидролиза, приведенные в таблице 4.1 [126].

4.2 Исследование устойчивости гидроксамовых кислот в органической фазе

Скорость гидролиза БГК в органической фазе в присутствии азотной кислоты по сравнению с водной фазой сопоставима при той же концентрации растворенной кислоты, схожая картина наблюдается и для 30% ТБФ в С13 (таблица 4.2), так и для системы со спиртом в контакте с HClO_4 (таблица 4.3). Однако картина взаимодействия существенно изменяется, и происходит резкое разрушение БГК, обусловленное ее окислением, если азотнокислая система с н-спиртом подвергнута нагреванию (таблица 4.2, рисунок 4.4).

Таблица 4.2 – Гидролиз и окисление 0,1 моль/л БГК в н-спиртах и 30 % ТБФ в С13 в присутствии азотной кислоты при различных температурах

Концентрация HNO_3 в органической фазе, моль/л	Параметры реакции гидролиза БГК при температуре, °С									
	Гептанол-1					Деканол-1				30 % ТБФ в С13
	20		40			20		40		40
	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	$t_{1/2}$, ч	$t_{1/2}$, ч	K , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}
0,1	-	-	70	$1,2 \cdot 10^{-5}$	630	$3,1 \cdot 10^{-7}$	50	$3,6 \cdot 10^{-6}$	460	$4,2 \cdot 10^{-7}$
0,3	410	$4,4 \cdot 10^{-7}$	*	-	350	$5,6 \cdot 10^{-7}$	*	*	150	$1,3 \cdot 10^{-6}$
0,5	-	-	*	-	280	$6,9 \cdot 10^{-7}$	*	*	90	$2,3 \cdot 10^{-6}$

Примечание – * в данных условиях протекает автокаталитическое окисление БГК – смотри ниже рисунок 4.4.

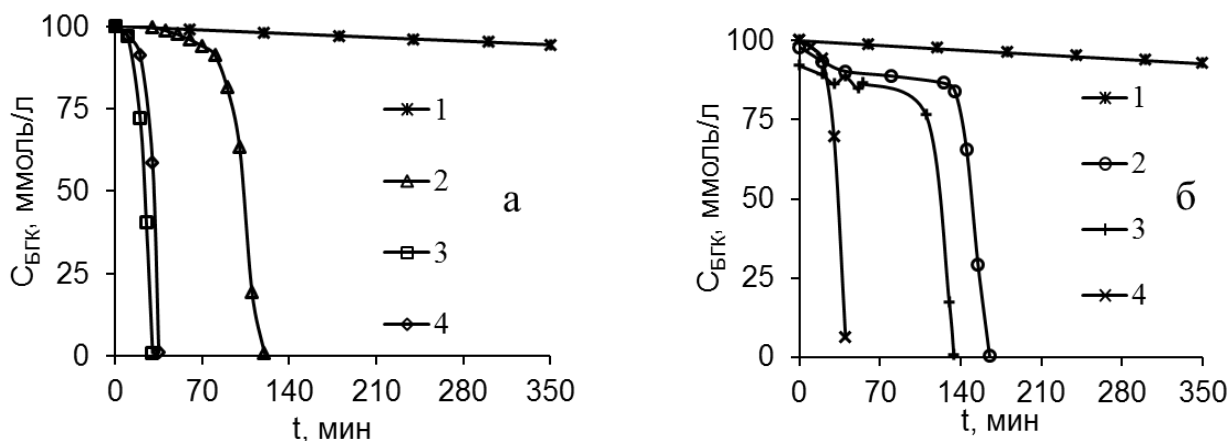


Рисунок 4.4 – Влияние концентрации азотной кислоты на окисление 0,1 моль/л БГК при 40 °С в системах с гептанолом-1 (а) и деканолом-1 (б), а также с их 50 %-ными растворами в С13

Приложение – концентрация HNO_3 , моль/л: 1 – 0,1; 2,3 – 0,3; 4 – 0,5 в спирте (1, 2, 4) и в 50 % спирте с С13 (3) при максимальной растворимости БГК в 50 % деканоле-1 92 ммоль/л. 1, 2, 4 – спирт, 3 – 50 % спирт в С13.

В системе без БГК можно наблюдать слабое снижение концентрации HNO_3 при взаимодействии гептанола-1 с HNO_3 (рисунок 4.5), что обусловлено окислением спирта

HNO_3 [96]. При этом концентрация HNO_3 снижается на величину почти вдвое больше при введении в систему БГК (рисунок 4.5), что свидетельствует о возможном протекании автокаталитического процесса по результирующей реакции:



где x, y, z – стехиометрические коэффициенты реакции.

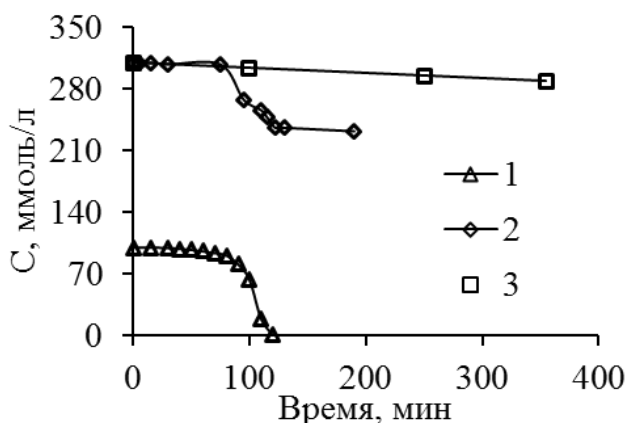


Рисунок 4.5 – Взаимодействие 0,1 моль/л БГК с 0,3 моль/л HNO_3 в гептанол-1, а также 0,3 моль/л HNO_3 с гептанолом-1 (без БГК) при 40 °С. 1 - БГК; 2– HNO_3 в присутствии БГК; 3 - HNO_3 без БГК

Следует отметить, что при прочих равных условиях скорость предполагаемой автокаталитической реакции окисления в деканоле-1 ниже, чем в гептанол-1, причем разбавление спирта вдвое парафиновой фракцией С13 почти не сказывается в случае гептанола-1 и заметно замедляет процесс в случае деканола-1. При этом сам спирт проявляет очень слабую склонность к окислению, что было установлено в условиях разрушения БГК (рисунок 4.5).

Таблица 4.3 – Гидролиз 0,1 моль/л БГК в н-спиртах в присутствии хлорной кислоты при различных температурах

Концентрация HClO_4 в органической фазе, моль/л	Параметры реакции гидролиза при температуре, °С					
	Деканол-1		Гептанол-1			
	20		40		50	
	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}
0,1	430	$4,4 \cdot 10^{-7}$	50	$3,9 \cdot 10^{-6}$	25	$7,7 \cdot 10^{-6}$
0,3	220	$8,6 \cdot 10^{-7}$	22	$8,9 \cdot 10^{-6}$	8,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$
0,5	170	$1,2 \cdot 10^{-6}$	13	$1,5 \cdot 10^{-5}$	5,9	$3,3 \cdot 10^{-5}$

По аналогии с БГК были проведены исследования по устойчивости КГК при различных температурах в гептанол-1 и деканоле-1 (рисунок 4.6), а также в смесях деканола-1 с С13 и 30 % ТБФ в С13 (рисунок 4.7). Исследования разложения КГК в водной фазе не могли быть проведены ввиду низкой растворимости КГК. Из представленных

полулогарифмических зависимостей (рисунки 4.6, 4.7) следует, что КГК подвержена гидролизу, поскольку уменьшение ее концентрации описывается уравнением первого порядка. Различия в гидролизе КГК в зависимости от длины углеводородной цепи спирта и его смеси с С13 не наблюдается вплоть до его разведения С13 до 50 %, дальнейшее разведение спирта изопарафинами приводит к росту величин констант гидролиза и устойчивости КГК к гидролизу. Вычисленные константы скорости реакции и периоды полупревращения систематизированы в таблице 4.4.

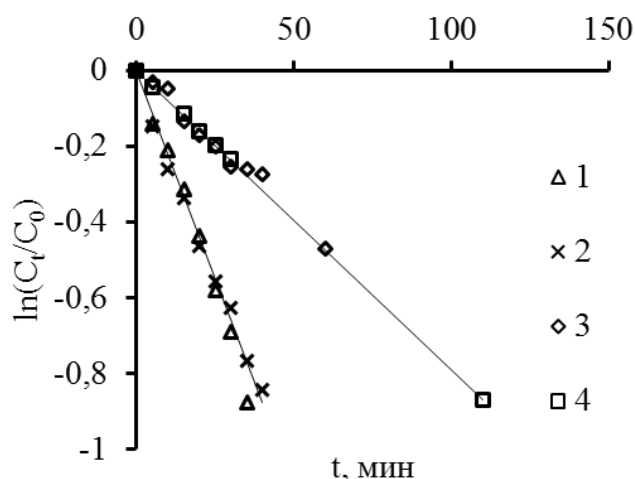


Рисунок 4.6 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК в гептанол-1 (1, 3) и деканол-1 (2, 4) при температуре, °С: 1,2 – 50; 3,4 – 60.

Органическая фаза содержит 0,3 моль/л

HNO_3

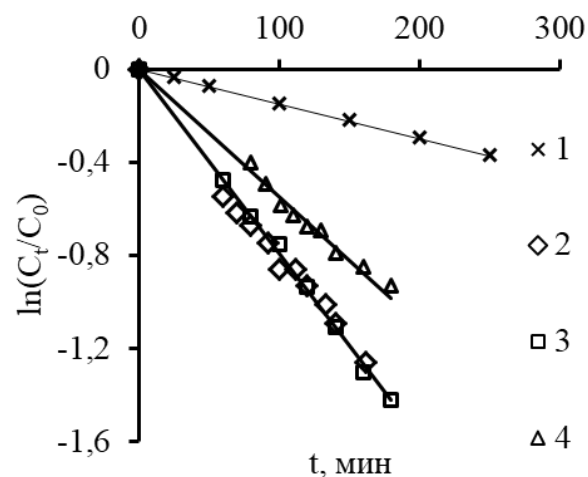


Рис. 4.7 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК при 50 °С в 30 % ТБФ в С13 (1) и деканол-1 и его смеси с С13, % об.: 2 - 20, 3,4 -50, 100.

Органическая фаза содержит 0,3 моль/л

HNO_3

Таблица 4.4 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК в н-спиртах и 30 % ТБФ в С13 в присутствии 0,3 моль/л HNO_3 при различных температурах

Экстракционная система	T, °С	$t_{1/2}$, ч	k, с^{-1}
20%-ный деканол-1 в С13	50	2,1	$9,2 \cdot 10^{-5}$
гептанол-1, деканол-1 или 50%-ный деканол-1 в С13	60	1,4	$1,3 \cdot 10^{-4}$
гептанол-1 или деканол-1	60	0,5	$3,8 \cdot 10^{-4}$
30%-ный ТБФ в С13	50	7,7	$2,5 \cdot 10^{-5}$

4.3 Исследование устойчивости гидроксамовых кислот в двухфазной системе

Поскольку рекстракция Мо протекает в двухфазной системе, было естественным исследовать, не проявляются ли при этом какие-либо особенности процесса разложения БГК, выходящие за рамки аддитивности вследствие ее межфазного распределения. С этой целью были проведены опыты по определению влияния температуры (рисунок 4.8, 4.9),

концентрации азотной кислоты (рисунок 4.10), соотношения фаз в эмульсии на протекание процесса окисления ГК (рисунок 4.11).

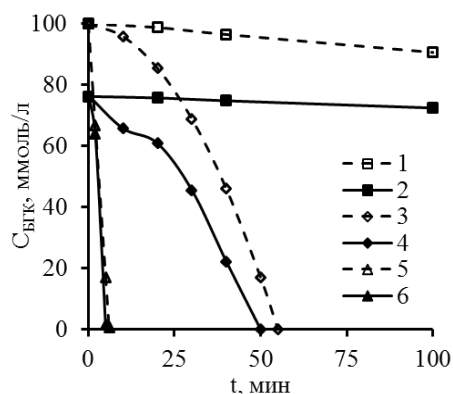


Рисунок 4.8 – Влияние температуры на разложение БГК при перемешивании двухфазной системы ($O / V = 1$) деканол-1 + 0,4 моль/л HNO_3 в равновесии с 2,6 моль/л HNO_3 при температуре, °C: 1, 2 – 30; 3, 4 – 40; 5, 6 – 50

Примечание – 1, 3, 5 – органическая фаза; 2, 4, 6 – водная фаза; начальная концентрация 0,1 моль/л БГК в органической фазе, в водной – 0,08 моль/л; то же для рисунков 4.9 - 4.11.

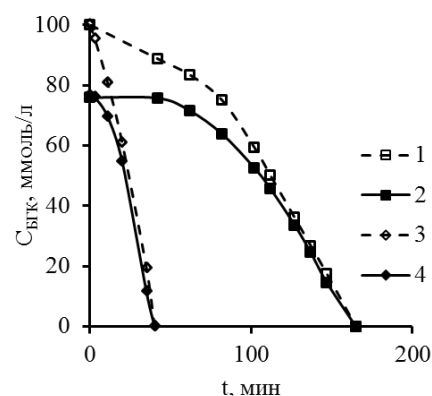


Рисунок 4.9 – Влияние температуры на разложение БГК при перемешивании двухфазной системы ($O / V = 1$) деканол-1 + 0,2 моль/л HNO_3 в равновесии с 1,8 моль/л HNO_3 при температуре, °C: 1, 2 – 50; 3, 4 – 60

Примечание – 1, 3 – органическая фаза; 2, 4 – водная фаза.

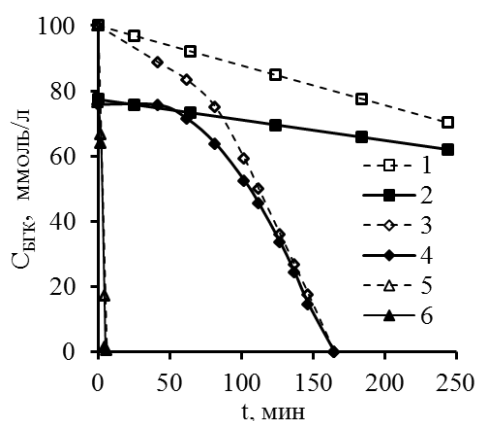


Рисунок 4.10 – Влияние концентрации HNO_3 на разложение БГК при перемешивании двухфазной системы ($O/V = 1$) при 50°C

Примечание – Органическая фаза: деканол-1 + HNO_3 , моль/л: 1 – 0,06, 3 – 0,2, 5 – 0,4; водная фаза: HNO_3 , моль/л: 2 – 0,95, 4 – 1,8, 6 – 2,6.

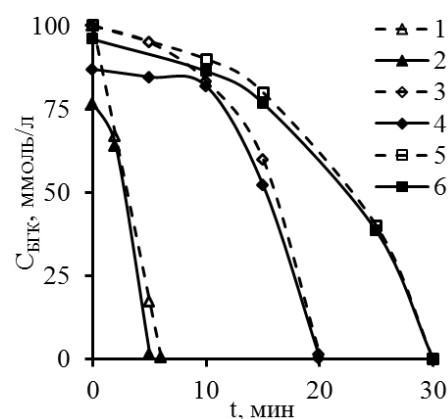


Рисунок 4.11 – Разложение БГК в двухфазной системе деканол-1 + 0,4 моль/л HNO_3 в равновесии с 2,6 моль/л HNO_3 при 50°C и различном соотношении объемов фаз O/V : 1, 2 – 1; 3, 4 – 5; 5, 6 – 10

Примечание – Фаза: 1, 3, 5 – органическая; 2, 4, 6 – водная.

В области минимальных значений температуры (рисунок 4.8) и концентраций HNO_3 (рисунок 4.10) можно наблюдать область гидролизного разрушения БГК, протекающего в обеих фазах. С ростом температуры и концентрации HNO_3 (рисунки 4.8–4.10) механизм реакции кардинально меняется в сторону автокаталитического разложения БГК, которое наиболее четко проявляется при температуре 50°C и содержании 0,2–0,4 моль/л HNO_3 в равновесной органической фазе. При этом автокаталитический эффект наблюдается одновременно в органической и водной фазе, несмотря на то что в водных растворах HNO_3 такого процесса не наблюдалось даже в присутствии растворенного спирта.

Существенным фактором, влияющим на устойчивость БГК, оказывается соотношение фаз (рисунок 4.11), которое с ростом объема водной фазы приводит к более быстрому разложению БГК. При переходе к экстракционной системе на основе 30%-ного ТБФ в С13 можно наблюдать (рисунок 4.12), что в двухфазной системе при соотношениях фаз О : В равное от 1 до 10 не наблюдается автокаталитического окисления БГК и происходит только гидролиз БГК в обеих фазах.

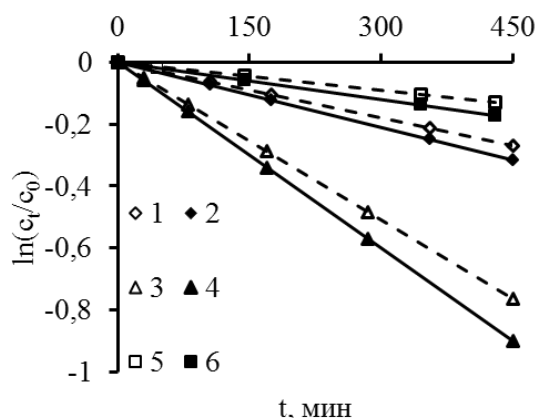


Рисунок 4.12 – Гидролиз БГК в двухфазной системе 30 % ТБФ с С13+0,3 моль/л HNO_3 равновесии с 1,4 моль/л HNO_3 при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1, 2 – 40; 3, 4, 5, 6 – 50 и соотношениях объемов фаз (О / В): 1, 2, 3, 4 – 1; 5, 6 – 10

Примечание – данные для фазы: 1, 3, 5 – органической; 2, 4, 6 – водной.

Поскольку наблюдаемое автокаталитическое окисление БГК в эмульсии деканола-1 с HNO_3 наблюдается одновременно в обеих фазах (рисунки 4.9 - 4.11), представляет интерес выявить условия такого протекания автокатализа. Автокатализ либо протекает в органической фазе, а наблюдаемое автокаталитическое разложение в водной фазе является следствием межфазного распределения БГК из-за ее высокой растворимости, либо автокатализ протекает одновременно и в водной, и в органической фазе за счет распределения промежуточного продукта в цепочке реакций окисления, имея в виду отсутствие сколько-

нибудь существенного взаимодействия спирта с азотной кислотой (рисунок 4.5). Для выяснения этого обстоятельства следует исследовать процесс разложения ГК с низкой растворимостью в водной фазе, например, КГК.

Обработанные экспериментальные данные по разложению КГК и ЛГК в двухфазной системе при 20 °С при различных концентрациях HNO_3 и соотношении фаз $\text{O} : \text{B} = 1$, представленные на рисунке 4.13, показывают, что в таких условиях протекает гидролиз ГК. Вычисленные константы скорости реакции и периоды полупревращения систематизированы в таблице 4.5.

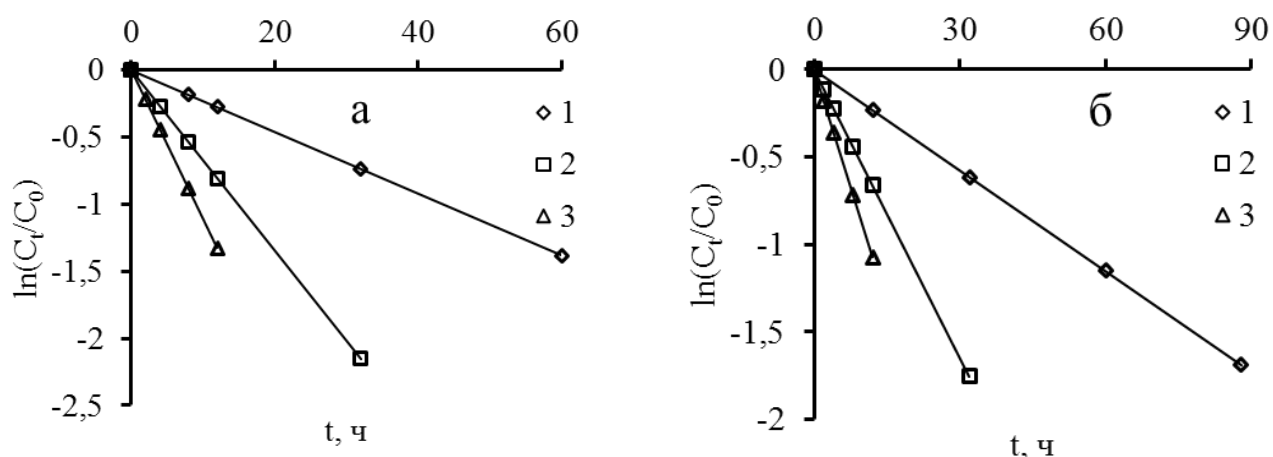


Рисунок 4.13 – Гидролиз КГК (а) и ЛГК (б) в деканоле-1 в двухфазной системе в равновесии с HNO_3 при 20°С и соотношении $\text{O} : \text{B}=1$

Примечание – а, б – HNO_3 (орг. фаза/водн. фаза), моль/л: 1 – 0,1 / 1,3; 2 – 0,3 / 2,2; 3 – 0,5 / 2,9

Таблица 4.5 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК и ЛГК в деканоле-1 в двухфазной системе в равновесии с HNO_3 при 20 °С при соотношении $\text{O} : \text{B}=1$

HNO_3 , моль/л		КГК		ЛГК	
ОФ	ВФ	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	k , с^{-1}
0,1	1,3	30	$6,4 \cdot 10^{-6}$	36	$5,3 \cdot 10^{-6}$
0,3	2,2	10	$1,9 \cdot 10^{-5}$	13	$1,5 \cdot 10^{-5}$
0,5	2,9	6	$3,110^{-5}$	8	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Поскольку по мере разбавления спирта парафинами достигаются более высокие показатели по очистке «реакторного» ^{99}Mo от сопутствующих примесей [108], а также повышается устойчивость КГК (рисунок 4.7), то исследования по разложению КГК проводились в среде 20 % гептанола-1 или деканола-1 с С13 при различных соотношениях фаз (рисунок 4.14) и различных температурах (рисунок 4.15). В случае 20 % гептанола-1 в С13 (рисунок 4.14, а) можно наблюдать, что в сравнении с 20 % деканолом-1 в С13 (рисунок 14, б) автокаталитическое разложение КГК происходит быстрее, а с ростом соотношения фаз наблю-

дается либо автокаталитическое окисление на начальном этапе, с ее затуханием и переходом разложения КГК в область гидролиза, либо вовсе не наблюдается автокаталитического окисления, а только гидролитическое разложение КГК.

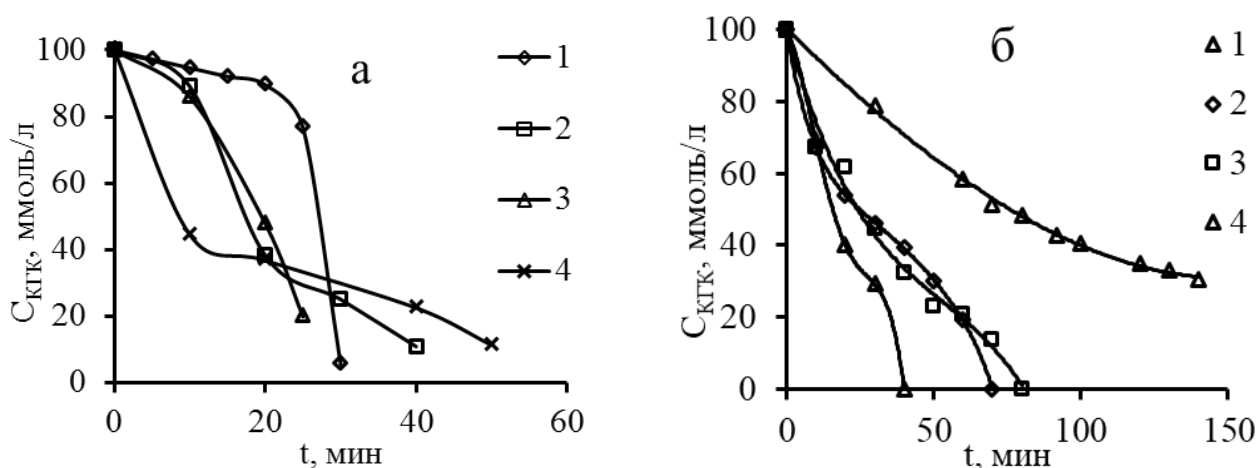


Рисунок 4.14 – Разложение 0,1 моль/л КГК в 20 % гептанол-1 (а) и 20 % деканол-1 (б) с С13 в присутствии 0,3 моль/л HNO_3 при 50°C и перемешивании двухфазной системы с различным соотношением фаз (О : В): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10

Примечание – концентрация HNO_3 в равновесной водной фазе, моль/л: а - 4,3; б - 6,5

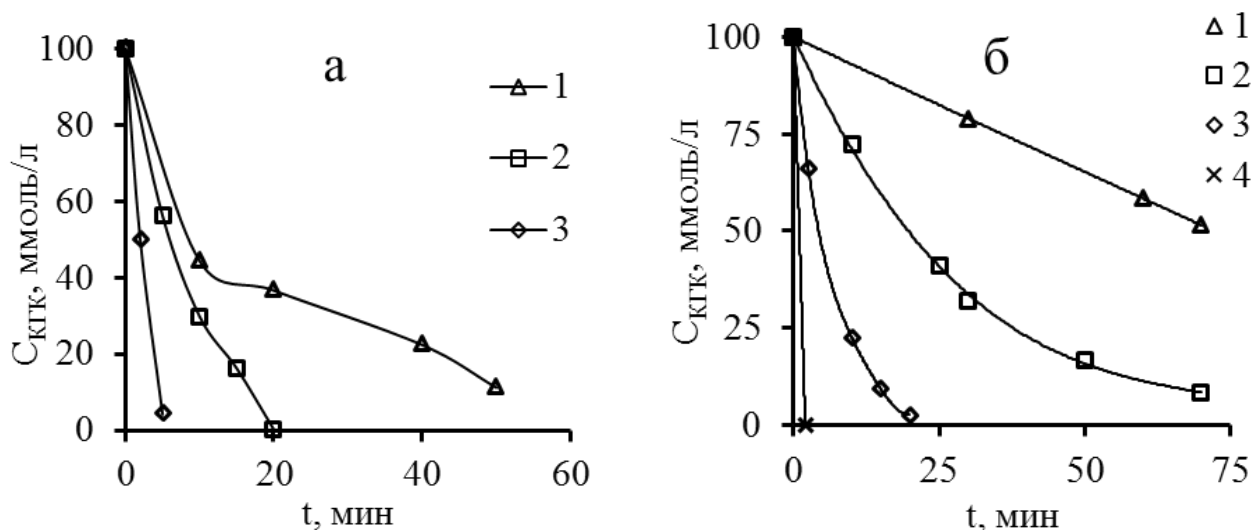


Рисунок 4.15 – Разложение 0,1 моль/л КГК в равновесной органической фазе, содержащей 20% гептанола-1 (а) или 20% деканола-1 (б) с С13, при перемешивании в двухфазной системе при О / В = 10

Примечание:

1 органическая фаза содержит 0,3 моль/л HNO_3 ; водная фаза содержит HNO_3 , моль/л: а - 4,3; б - 6,5.

2 температура, $^\circ\text{C}$: 1 – 50; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 80

В случае 20 % гептанола-1 в С13 (рисунке 4.15, а) при соотношении фаз О : В =10 с ростом температуры можно наблюдать, что при 50 °С на начальном этапе происходит автокаталитическое окисление КГК, с последующим затуханием и переходом разложения КГК в область гидролиза. Дальнейший рост температуры приводит к тому, что разложение КГК происходит в автокаталитическом режиме. При переходе к 20 % деканола-1 в С13 практически во всем исследуемом диапазоне температур наблюдается разложение КГК в режиме гидролиза, который при 70 °С проходит нацело, а при 80 °С процесс разложения КГК ускоряется настолько, что становится возможным предположить наличие автокатализа.

При переходе к экстракционной системе на основе 30% ТБФ в С13 с КГК (рисунок 4.16), как и ранее было установлено в случае с БГК (рис. 4.12), не наблюдается явления автокаталитического разложения КГК, а только ее гидролиз.

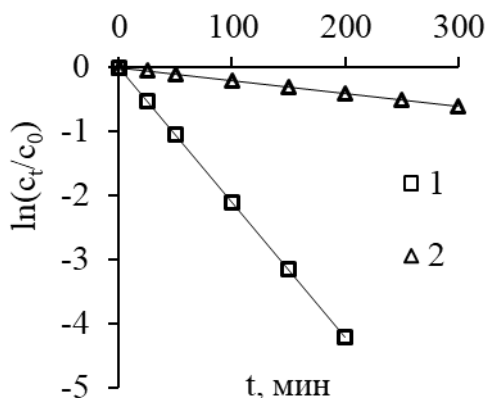


Рисунок 4.16 – Гидролиз КГК в 30 % ТБФ с С13 в двухфазной системе (1, 2) при температуре 50 °С

Примечание:

1 органическая фаза содержит 0,3 моль/л HNO_3 , водная фаза - 1,4 моль/л HNO_3 .

2 соотношение фаз (О / В): 1 – 1; 2 – 10

Из полученных данных следует, что для возникновения условий автокаталитического окисления КГК в органической фазе концентрация азотной кислоты недостаточно высока, тогда как в водной фазе мала концентрация самой КГК и трудно предположить, что реакция протекает в этой фазе с быстрым обменом продуктами с органической фазой. Возможно, что необходимые условия такого взаимодействия возникают на границе раздела фаз, и образующиеся хорошо экстрагируемые промежуточные продукты деградации азотной кислоты распространяют цепной механизм по всему объему экстракта.

Проведённые исследования позволяют предложить оптимальные условия для реэкстракции ^{99}Mo из растворов КГК в разбавленном деканоле-1 концентрированием молибдена до 10 раз при длительности процесса около 30 мин при температуре не менее 80 °С. Более детальные исследования по реэкстракции Мо изложены в следующем разделе.

4.4 Разработка метода реэкстракции молибдена из органической фазы

В таблице 4.6 приведены данные, полученные в опытах по реэкстракции Мо с разрушением КГК при нагревании. В первой серии (по порядку) можно наблюдать

Таблица 4.6 - Термохимическая реэкстракция Мо из растворов 27 ммоль/л (5 г/л) КГК в 20 % деканоле-1 с C13

Реэкстракция, 1 стадия (90 °С, 30 мин)									Реэкстракция, 2 стадия (20 °С, 10 мин. n = O : B = 10)								
Орг. фа- за Мо, мг/л		Водная фаза						n = O : B	Остаток, %	Водная фаза					Органич. фаза Мо, мг/л, конечная	Остаток, %	Эффективность суммарная, %
Исходная	Конечная	HNO ₃ , моль/л		Реагент		Концент. Мо, мг/л, конечн.	HNO ₃ , моль/л			Реагент		Мо, мг/л конеч.					
		Исходн.	Конечн.	Название	Концентр., моль/л		Исходн.			Конечн.	Название		Концентр. моль/л				
100	7,0	5	4,2	-	-	930	10,0	7,0	-	-	-	-	-	-	-		
50	5,5					445	10,0	11,0									
25	4,2					208	10,0	16,7									
10	2,6					74	10,0	25,6									
1	0,2					6	10,0	25,1									
50	6,8	5	3,9	-	-	540	12,5	13,7	5,0	3,1	АГК	0,20	490	1,00	1,9	98,1	
											АГК	0,40	490	0,80	1,7	98,3	
											H ₂ O ₂	0,25	480	2,00	4,1	95,9	
											H ₂ O ₂	0,50	480	1,80	3,6	96,4	
											H ₂ C ₂ O ₄	0,20	480	2,10	4,1	95,9	
	8,7	10	6,4	-	-	616	15	17,4	6,4	4,3	H ₂ C ₂ O ₄	0,20	480	2,00	4,0	96,0	
	10	2,4	5	4,1	-	-	95	12,5	23,6	4,1	3,3	АГК	0,20	96	0,40	3,5	96,5
H ₂ O ₂												0,20	94	0,60	6,4	93,6	
H ₂ C ₂ O ₄												0,20	92	0,80	7,9	92,1	
1	0,2	5	4,1	-	-	7	12,5	28,9	4,1	3,3	АГК	0,20	8	0,02	2,2	97,8	
											H ₂ O ₂	0,20	8	0,04	4,6	95,4	
											H ₂ C ₂ O ₄	0,20	8	0,06	7,6	92,4	
50	2,6	5	4,1	H ₂ C ₂ O ₄	0,1 0,3	974 975	10,0 10,0	2,6 2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
50	2,2	5	4,1	H ₂ C ₂ O ₄	0,2	597	12,5	4,5	4,1	3,3	АГК	0,20	492	0,80	1,6	98,4	
10	1,3					109	12,5	12,6			АГК	0,20	98	0,20	2,4	97,6	
1	0,1					9	12,5	9,3			АГК	0,20	8	0,02	2,0	98,0	

зависимость полноты реэкстракции Мо от его концентрации, что, по всей видимости, связано с повышением отношения остаточной концентрации неразложившейся КГК к Мо. Для сокращения потерь Мо можно дополнительно разрушить аддукты Мо с КГК введением дополнительного реагента, такого как АГК, H_2O_2 или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с последующей реэкстракцией Мо в тот же раствор. При этом введение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ как термически устойчивого соединения сделало возможным совместить стадию разрушения ГК и стадию вытеснения Мо из неразложившегося комплекса с ГК, что в свою очередь позволило достаточно эффективно повысить реэкстракцию Мо. Однако при понижении концентрации Мо в исходной органической фазе в процессе термохимической реэкстракции Мо наблюдается существенное снижение эффективности реэкстракции Мо не только в растворы чистой HNO_3 , но и в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Поэтому проведение термообработки без комплексона и его введение на второй стадии позволяет более полно реэкстрагировать Мо независимо от его концентрации.

С целью сокращения длительности и температуры процесса реэкстракции было предложено применить формалин в качестве индуктора образования окислов азота, которые эффективнее разрушают КГК (таблице 4.7). Использование формалина позволяет

Таблица 4.7 – Термохимическая реэкстракция Мо из растворов 27 ммоль/л (5 г/л) КГК в 20 % деканоле-1 с С13 в присутствии формалина (H_2CO)

Реэкстракция, 1 стадия (n = O : B = 12,5)									Реэкстракция, 2 стадия (20 °C, 5 мин. n = O : B = 10)								
Температура, °C	Время, мин.	Орг. фаза Мо, мг/л.		Водная фаза				Остаток, %	Водная фаза					Орг. фаза Мо, мг/л конечн.	Остаток, %	Эффективность суммарная, %	
				HNO ₃ , моль/л		Кон- центр. H ₂ CO моль/л	Мо, мг/л ко- нечн.		HNO ₃ , моль/л		Реагент		Мо, мг/л конеч.				
		исх.	ко- нечн.	исх.	ко- нечн.				исх.	ко- нечн.	наз- вание	конц., моль/л					
70	20	50	5,3	5	3,9	0,6	560	10,5	3,9	3,1	АГК	0,4	491	0,90	1,9	98,1	
			5,6		3,4	0,6	554	11,2	3,4	2,7	H ₂ C ₂ O ₄	0,2	481	1,80	3,6	96,4	
		50	5,9	7	3,1	0,7	552	11,7	3,1	2,5	АГК	0,4	492	0,80	1,7	98,3	
											H ₂ O ₂	0,5	482	1,80	3,6	96,4	
		10	2,1	5	3,6	0,6	99	21,0	3,6	2,9	АГК	0,4	98	0,30	2,5	97,5	
							0,8	0,2	3,5	8	25,0	3,5	2,8	АГК	0,4	7,7	0,03
90	10	50	5,5	5	1,5	0,4	556	10,9	1,5	1,1	H ₂ C ₂ O ₄	0,2	467	6,50	6,5	93,5	
	15		4,3		1,2	570	8,7	1,2	0,9	H ₂ C ₂ O ₄	0,2	495	0,40	0,9	99,1		
	10		4,7	7	3,5	567	9,3	3,5	2,8	H ₂ C ₂ O ₄	0,4	490	1,00	1,9	98,1		

снизить температуру с 90°C до 70°C с сокращением времени первой стадии с 30 мин до 20 мин по сравнению с термохимической реэкстракцией молибдена азотной кислотой (таблице 4.6). Окончательная реэкстракция при этом проводится при введении комплек-

сона (АГК, H_2O_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Проведение реэкстракции Мо формалином при 90 °С позволяет сократить продолжительность процесса с 30 до 10 мин. Влияние концентрации Мо в таких условиях будет аналогично таковому в таблице 4.6. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в опытах с формалином (таблица 4.7) расход азотной кислоты с учетом ее экстракции спиртом при переходе 70 °С к 90 °С возрастает. Вероятно, это связано с автокаталитическим взаимодействием формалина с азотной кислотой [127] и вовлечением КГК в реакцию индуцированного окисления. Одновременно этим можно воспользоваться для снижения конечной концентрации кислоты в реэкстракте Мо.

Несмотря на возможность снижения температуры процесса или конечной кислотности реэкстракта, введение формалина в процессе реэкстракции не оправдывает себя, поскольку повышает категорию взрывопожароопасности процесса.

Таким образом, основным вариантом реэкстракции Мо является термохимическое автокаталитическое разрушение КГК при высоком соотношении фаз, равном 10-12,5 с последующим введением в тот же раствор после его охлаждения концентрата легко разрушаемого комплексона для завершения реэкстракции.

4.5 Обсуждение результатов

Преобладающим механизмом разложения бензо- и каприногидроксамовых кислот в растворах азотной и хлорной кислот и равновесной органической фазе на основе гептанола-1, деканола-1, а также 30 %-ного ТБФ в изопарафинах C13 является гидролиз. В азотнокислой системе со спиртами при повышении температуры выше 50 °С наблюдается автокаталитическое окисление ГК, которое в случае БГК может протекать как в органической фазе, так и в эмульсии при одновременном протекании окисления БГК в органической и водной фазе. В случае труднорастворимой в растворах HNO_3 КГК автокатализ реализуется только при 70–80 °С при смешении фаз с тенденцией к затуханию с ростом соотношения фаз $n = \text{О} / \text{В}$ от 10 до 1, чем определяются условия реэкстракции Мо в этой системе. В практическом плане при производстве ^{99}Mo эффективность реэкстракции может быть повышена повторным контактированием с добавлением в систему бессолевых комплексообразующих агентов (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, АГК).

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-99 ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

5.1 Разработка метода растворения композитных уран-алюминиевых мишеней

Первой стадией гидрометаллургической переработки облученной мишени является ее растворение. Поскольку лимитирующим компонентом растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте является алюминий, то все дальнейшие исследования были направлены на изучение растворения образцов алюминия. В таблице 5.1 представлены результаты испытаний различных катализаторов при длительности растворения 1 ч. Были исследовано влияние солей ртути и меди, добавки плавиковой и трифторуксусной кислот, а также комбинации из указанных добавок. Как видно из представленных данных, наибольшая скорость растворения наблюдается при использовании в качестве катализатора солей ртути в количестве 4 г/л, или солей ртути в присутствии плавиковой кислоты в количестве 0,25 и 0,2 г/л, соответственно. Также очевидно, что растворение мишени может быть проведено без использования ртути, но с использованием меди в качестве катализатора растворения, причем концентрация меди должна быть не менее 20 г/л при максимальной температуре, исключающей закипание раствора.

Результаты испытаний по полному растворению алюминиевого образца при использовании наиболее эффективных составов с получением раствора, содержащего 25 – 28 г/л Al, а также коррозионному воздействию изучаемых реагентов на материал аппарата-растворителя представлены в таблице 5.2. Представленные результаты подтверждают эффективность использования растворов, содержащих низкие концентрации солей ртути и плавиковой кислоты, для растворения алюминий-содержащей мишени. Характерные кинетические кривые полного растворения образцов для оптимальных исследованных режимов даны на рисунке 5.1. Они показывают, что потеря массы образца идет с практически постоянной скоростью в течение 80–90 % длительности растворения. Применение в качестве катализатора нитрата меди принципиально возможно, но при этом время растворения возрастает до 13 ч, что нежелательно при производстве короткоживущего радиоизотопа, каковым является ^{99}Mo .

Таким образом, при введении в раствор 0,01 моль/л (0,2 г/л) HF концентрация ртути на стадии растворения может быть снижена в 20 раз, что не вызывает существенного увеличения скорости коррозии нержавеющей стали.

Таблица 5.1 – Влияние катализаторов и температуры на начальную скорость растворения алюминия

Реагент-катализатор		Температура, °C	Количество растворенного алюминия, г	Скорость растворения, г/м ² ·ч
Наименование	Концентрация, г/л			
Hg	4	100	0,497	1100
HF	0,18	100	0,130	290
Hg HF	0,25 0,2	100	0,431	960
Hg HF	0,25 0,2	100	0,429	1074
Hg HF	0,25 0,2	107	0,568	1420
Трифторуксусная кислота	10	100	0,089	200
Cu	10	100	0,151	300
Cu	20	107	0,245	610
Cu HF	5 1	100	0,132	290
Cu HF	20 1	100	0,140	310
Cu HF	20 1	107	0,323	720
H ₃ PO ₄	10	107	0,250	600

Примечание – длительность растворения в 8 моль/л HNO₃ 1 ч

Таблица 5.2 – Определение условий полного растворения образцов алюминия

Реагент-катализатор		Температура, °C	Масса образца, г	Длительность растворения, ч	Концентрация			Средняя скорость коррозии аппарата, г/м ² ·ч
Наименование	Концентрация, г/л				Al, г/л	HNO ₃ , моль/л	Fe, мг/л	
Hg	4	100	1,7672	5	27,5	4,2	150	0,2
Hg HF	0,25 0,2	100	2,6153	8	28	3,8	248	0,25
Hg HF	0,25 0,2	107	2,4855	4,5	26,5	3,2	220	0,43
Cu	20	107	2,2267	13	27	4,0	310	0,18
Cu HF	20 1	107	1,6953	10	28	3,6	1210	0,8

Во все полученные растворы был введён восстановитель (аскорбиновая кислота (АК) с гидразином), что имитировало восстановительную обработку исходного раствора

в аппарате-корректоре [128]. При обработке восстановителем раствора, содержащего 4 г/л Hg, выпал тяжелый светло-серый осадок предположительно элементарной или одновалентной ртути. При восстановительной обработке остальных растворов, включая растворы с низким содержанием ртути, осадкообразования не наблюдалось.

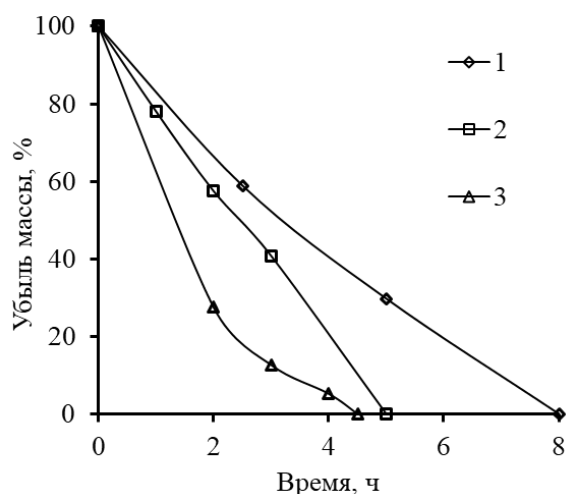


Рисунок 5.1 – Динамика растворения алюминиевой мишени в 8 моль/л HNO₃

Примечание – 1 – Hg²⁺ + HF, 90°C; 2 – Hg²⁺, 90°C; 3 – Hg²⁺ + HF, 107 °C

Данный способ растворения уран-алюминиевой мишени [65, 129, 130] был рекомендован к применению на опытно-промышленной установке «Молибден» ФГУП «ПО «Маяк» для повышения степени очистки от радиоиода (методом отгонки на данной стадии процесса) и ртути.

5.2 Стендовые испытания непрерывного процесса выделения ⁹⁹Mo

На стенде центробежных экстракторов СЦЭК-342 [106,107] был проведен эксперимент по экстракционному концентрированию ⁹⁹Mo по схеме, представленной на рисунке 5.2. Общее число ступеней в экстракционном каскаде было равно 12. Модельный раствор, соответствующий раствору облученного высокообогащенного уранового блока Л2К [108], содержал, моль/л: HNO₃ – 2, Al – 1,2, Fe – 5·10⁻³, U – 1,7·10⁻², Hg – 10⁻³. В раствор также были внесены метки 6,6 МБк/л ⁹⁹Mo и 5,5 МБк/л ¹²⁵I. В качестве экстрагента был использован раствор 11 ммоль/л каприногидроксамовой кислоты в октаноле-1, что обусловлено, в первую очередь, его коммерческой доступностью. Условия опыта и его результаты представлены в таблице 5.3.

Экстракционное концентрирование ⁹⁹Mo включало в себя следующие операции: обработка исходного азотнокислого раствора в корректоре с задержкой 10 мин для восстановления Fe³⁺, имитирующего продукты коррозии оборудования, до неэкстрагируемого Fe²⁺ добавлением раствора 0,6 моль/л АК и 0,6 моль/л нитрата гидразина [131]; экстракция

целевого компонента – Мо; промывка экстракта от примесей водным раствором азотной кислоты; реэкстракция Мо водным раствором, содержащим 2,5 моль/л H_2O_2 в 2 моль/л HNO_3 .

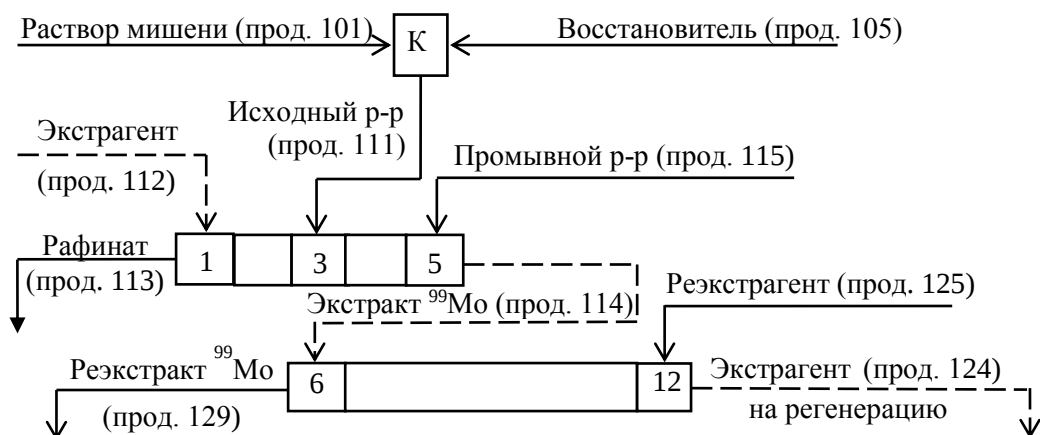


Рисунок 5.2 - Схема динамического стендового эксперимента

Примечание - обозначения в таблице 5.3

Таблица 5.3 – Состав и расходы технологических потоков

Код по- тока	Характеристика продукта	Рас- ход, мл/ч	Состав продукта								¹²⁵ I, МБк/л	Реагент и его концентрация
			HNO ₃ моль/л	U, мг/л	Fe, мг/л	Al, мг/л	Hg, мг/л	Mo (⁹⁹ Mo)				
								мг/л	МБк/л			
101	Раствор мишени	1000	2,0	4000	300	32000	200	8,0	6,6	5,5		
105	Восстановитель	50	2,0	-	-	-	-	-	-	-	0,6 моль/л N ₂ H ₄ NO ₃ 0,6 моль/л АК	
111	Исходн. раствор	1050	2,0	3810	285	30500	190	7,6	6,3	5,2		
112	Экстрагент	100	0,1	-	-	-	-	-	-	-	11 ммоль/л КГК, октанол-1	
113	Рафинат	1090	2,0	3800	280	31500	190	0,1	0,1	0,6		
114	Экстракт Мо	100	0,2	100	<5	<20		80	66	48		
115	Промывной р-р	30	2,0	-	-	-	-	-	-	-		
124	Экстрагент на регенерацию	100	0,2	<10	<5	<10		0,3	0,2	47		
125	Реэкстрагент Мо	75	2,0	-	-	-	-	-	-	-	2,5 моль/л H ₂ O ₂	
129	Реэкстракт Мо	75	2	120	3	10	<1	120	95	1,1		

Иод, проэкстрагированный вместе с Мо на 88 %, был выведен на ~87 % с экстрагентом на стадии реэкстракции Мо и удалён при последующей карбонатной регенерации экстрагента.

Стационарный режим установился через 4 ч. По окончании исходного модельного раствора вытеснение ^{99}Mo из ступеней центробежного экстрактора осуществлялось с помощью раствора 2 моль/л HNO_3 , подаваемого в третью ступень экстрактора, в течение 2 ч.

В результате стендового опыта ^{99}Mo был выведен в резкстракт на 98 % с концентрированием в 14,5 раз по отношению к исходному раствору. Очистка концентрата ^{99}Mo от примесей составила: от Al – более 40000, от Hg – более 2500, от Fe – более 1300, от ^{125}I – более 70, от U – около 500.

В дальнейшем схема может быть оптимизирована путем увеличения числа ступеней в каскаде. Это позволит повысить концентрирование Mo и его очистку от урана, иода и других примесей. Однако это увеличит общее время выделения ^{99}Mo за счет увеличения длительности пребывания технологических растворов в ступенях центробежных экстракторов. Поскольку производство ^{99}Mo имеет прерывистый характер, определяемый поставками партий ^{99}Mo , тореализация многоступенчатых экстракционных схем даже с применением центробежных экстракторов приводит к прямым потерям ^{99}Mo при пусках и остановках процесса. При организации непрерывного производства ^{99}Mo применение центробежных экстракторов может быть более эффективным.

5.3 Испытания статического (периодического) процесса выделения ^{99}Mo

С целью сокращения длительности процесса, повышения концентрирования Mo, а также снижения прямых потерь при пусках и остановках процесса был проведен эксперимент в статических условиях. Схема статического опыта представлена на рисунке 5.3. Составы и расходы технологических потоков, а также результаты представлены в таблице 5.4.

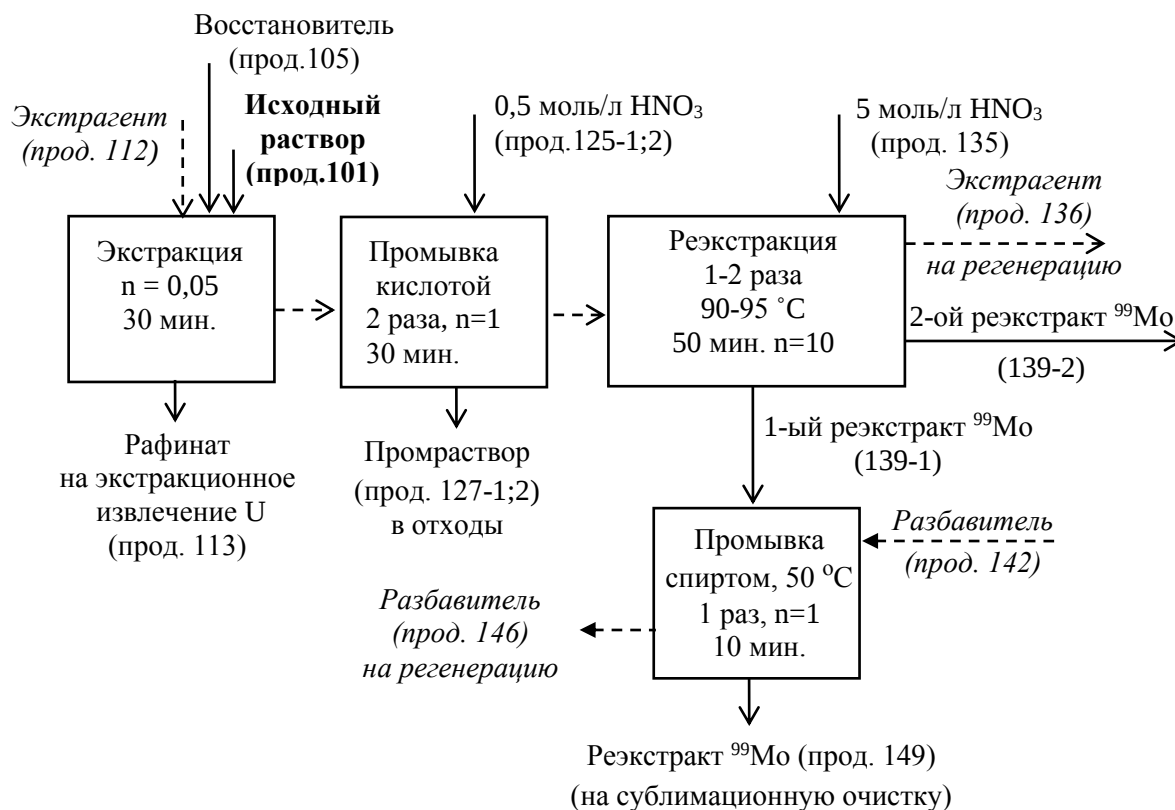


Рисунок 5.3 – Схема статического технологического эксперимента

Таблица 5.4 – Состав и расходы технологических потоков технологического опыта в статическом режиме

Код потока	Характеристика продукта	Расход, мл	Состав продукта										Реагент и его концентрация
			HNO ₃ , моль/л	U, мг/л	Fe, мг/л	Al, мг/л	Hg, мг/л	²³⁹ Np, МБк/л	Pu, мг/л	Mo (⁹⁹ Mo)		¹²⁵ I, МБк/л	
101	Исходный раствор	1000	1,2	25600	280	31070	200	4,1	33	3,1	15	5,2	
105	Восстановитель	60	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5 моль/л N ₂ H ₄ NO ₃ 0,54 моль/л АК
112	Экстрагент	50	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,5 ммоль/л КГК 20 % деканол-1 в изопаре-М
113	Рафинат	1060	1,2	23700	260	29300	170	3,9	33	0,03	0,15	4,4	0,2 моль/л N ₂ H ₄ NO ₃ 0,03 моль/л АК
114	Экстракт Мо	50	0,1	1000	-	-	-	-	0,51	61	300	11,3	
124-1	Промытый экстракт	50	0,1		-	-	-	-		61	300	8,8	
124-2	Промытый экстракт	50	0,1	-	-	-	-	-		61	300	8,2	
125-1	Промывной р-р	25	0,5	-	-	-	200	<10 ⁻³	-	-	-	-	
125-2	Промывной р-р	25	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
127-1	Раствор после промывки	25	0,3	1000	2,9	320	490	-	0,5	0,06	0,3	2,5	
127-2	Раствор после промывки	25	0,3	0,7	0,1	0,3	30	-	<0,1	0,02	0,08	0,6	
135	Резэкстрагент Мо	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5 моль/л HNO ₃
136-1	Экстрагент на резэкстракцию	50	-	-	-	-	-	-	-	6,6	32	8,1	
136-2	Экстрагент на регенерацию	50	-	-	-	-	-	-	-	1,6	8	8,0	
139-1	Резэкстракт Мо	5	4,4	3,3	1,2	6,5	2	<10 ⁻³	<0,1	547	2600	1,2	
139-2	Резэкстракт Мо	5	4,6	0,8	0,7	1,5	<0,1	<10 ⁻³	<0,1	50	244	1,0	
142	Разбавитель	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20 % деканол-1 в изопаре-М
146	Разбавитель на регенерацию	5	0,1	-	-	-	-	-	-	4,3	21	0,8	20 % деканол-1 в изопаре-М
149	Резэкстракт Мо на сублимацию	5	4,2	3,3	1,2	6,5	2	<10 ⁻³	<0,1	542	2600	0,42	

^{99}Mo концентрировали из модельного раствора облученного уран-алюминиевого блока Л2К (см. выше) с использованием раствора 27 ммоль/л КГК в 20 % деканоле-1 с изопаром-М. Удельная активность препарата ^{99}Mo составляла 15 МБк/л (5 ГБк/г Мо), а ^{125}I – 5,2 МБк/л без носителя.

Исходный раствор предварительно обрабатывали АК в смеси с гидразином (прод. 105) с выдержкой в течение 5 мин для подавления экстракции ^{239}Pu и ^{239}Np [128], а также Fe^{3+} (см. выше), при этом концентрация нитрата гидразина была увеличена в 6 раз по сравнению с динамическим опытом для предотвращения полного разложения гидразина в процессе экстракции Мо, поскольку в статических условиях длительность контакта фаз значительно больше. Длительность контактирования пооперационно составляло: на экстракции – 15 мин, расслаивании – 10 мин и разделении фаз – 5 мин. Длительность операции промывки с расслаиванием и разделением фаз – по 15 мин на каждую промывку. Длительность операции реэкстракции Мо определялась разрушением аддуктов Мо с ГК при температуре 90–95 °С в течение 30 мин и концентрированием Мо в двух продуктах (139-1 и 139-2) по 10 мин на каждую реэкстракцию. Длительность промывки первого реэкстракта (прод. 139-1) разбавителем (прод. 142) была равна 10 мин. Общая длительность процесса – 2 ч.

В результате из 1 л исходного раствора Мо был выведен на 88 % с первым реэкстрактом (прод. 139-1) при концентрировании в 180 раз и на 8 % – со вторым (прод. 139-2) при концентрировании в 16 раз. Коэффициент очистки Мо от U в первом реэкстракте составил $1,5 \cdot 10^6$, от ^{125}I около 850, от ^{239}Pu более 10^5 , от ^{239}Np более 10^8 , от Al более 10^6 , от Fe $4,6 \cdot 10^4$, от Hg $\sim 2 \cdot 10^4$. Общая длительность процесса может быть сокращена на 10–20 % за счет термохимической реэкстракции совмещенной с комплексообразования Мо щавелевой кислотой в водной фазе на стадии первой реэкстракции вместо проведения второй реэкстракции по аналогии с экспериментальными данными в таблице 4.6. Повышение очистки реэкстракта (прод. 139-1) от иода до $2,3 \cdot 10^3$ достигается путем его дополнительной промывки разбавителем (прод. 142) при температуре 50 °С, полученный таким образом конечный реэкстракт (прод. 149) может быть направлен на сублимационную очистку.

При параллельной проверке схемы (рисунок 5.3) было установлено, что повышения очистки реэкстракта (прод. 139-1) от Hg можно добиться путем её исключения из промывного раствора (прод. 125-1), в который она вводилась для повышения очистки от иода, что в среднем позволяло вывести в промывной раствор (прод. 127-1) около 1 % иода. Очистка конечного реэкстракта в таких условиях от Hg составила $>10^5$, при очист-

ке от I около $1,9 \cdot 10^3$. При переходе на оксидную урановую мишень с пониженным обогащением ($< 20 \% {}^{235}\text{U}$) без использования алюминия в составе мишени необходимости введения ртути в процесс растворения нет.

5.4 Дальнейшее обращение с концентратом молибдена и сравнение схем производства концентрата реакторного ${}^{99}\text{Mo}$

С целью определения путей дальнейшего обращения с концентрированным ${}^{99}\text{Mo}$, полученном при проведении экстракции в статическом (периодическом) режиме, оценки качества получаемого продукта и необходимости последующих этапов очистки для получения препарата, пригодного для зарядки генераторов ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$, и оценки длительности операций была проведена сравнительная оценка технологических схем. Оценка была проведена на основе доступного в литературе подробного описания разработанной технологии наработки препарата ${}^{99}\text{Mo}$ на ФГУП «ПО «Маяк» [49]. Такое сравнение представляется корректным, поскольку в качестве исходных материалов мишени, приведённых в статье и материалах данной работы, для исследований используется облучённый уран-алюминиевый блок Л2К и его модельные растворы [108]. Требования к препарату ${}^{99}\text{Mo}$ представлены в таблице 5.5. Сравнимые технологические схемы представлены на рисунке 5.4. Показатели технологических схем представлены в таблицах 5.6 и 5.7.

Таблица 5.5 - Требования к препарату ${}^{99}\text{Mo}$ [49]

Относительное содержание радиохимических примесей, Ки/Ки ${}^{99}\text{Mo}$		Концентрация химических примесей, мг/л	
Контролируемый параметр	Требование	Контролируемый параметр	Требование
${}^{131}\text{I}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	Al	$\leq 1,0$
${}^{103}\text{Ru}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	Fe	$\leq 0,5$
${}^{132}\text{Te}$	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Pb	$\leq 0,1$
${}^{95}\text{Zr}$	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Cu	$\leq 0,1$
${}^{95}\text{Nb}$	-	Mn	$\leq 1,0$
${}^{125}\text{Sb}$	-	Zr	-
${}^{140}\text{Ba}$	-	Hg	-
${}^{141}\text{Ce}$	-	Ni	-
${}^{89}\text{Sr}$	-	Mo	-
${}^{90}\text{Sr}$	$\leq 6 \cdot 10^{-7}$	Si	-
$\Sigma \gamma$ др.	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	-	
$\Sigma \alpha$	$\leq 1 \cdot 10^{-11}$		
Радиохимическая чистота, %		98,5	
Внешний вид препарата		Бесцветная прозрачная жидкость	
Объемная активность ${}^{99}\text{Mo}$ в препарате на расчетную дату, Ки/мл, не менее			1,0

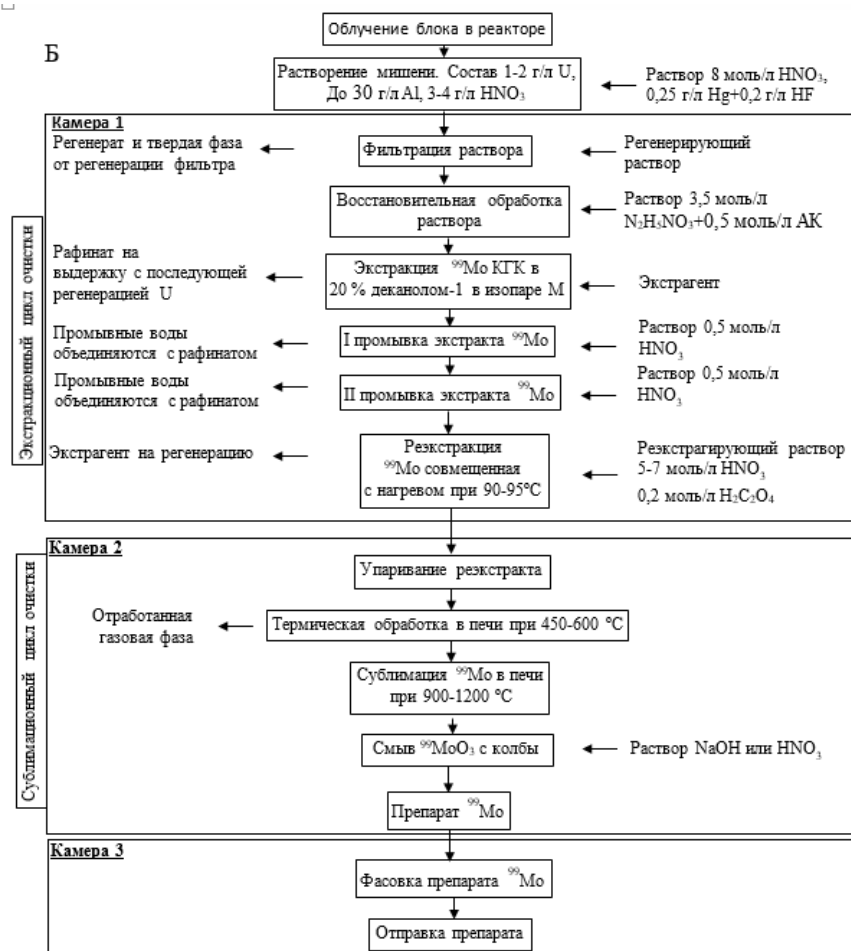
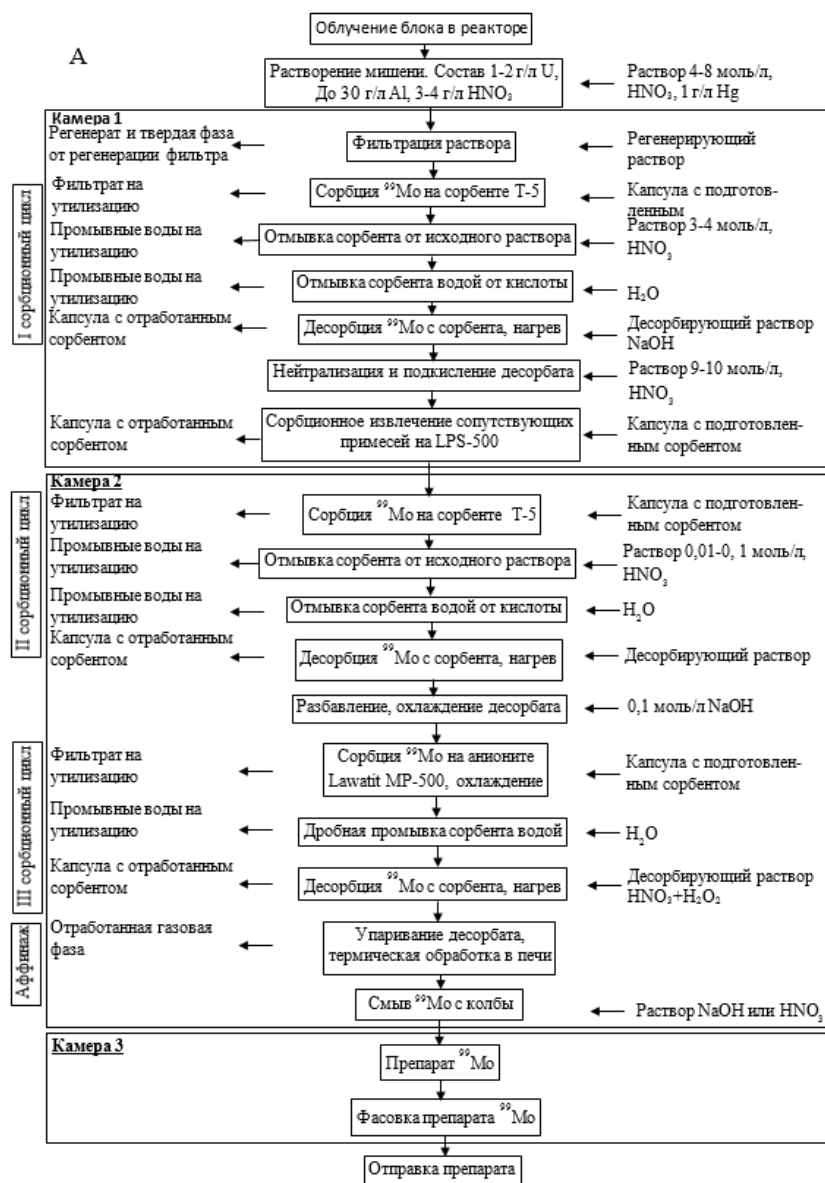


Рисунок 5.4 - Сравнение принципиальных технологических схем ФГУП «ПО «Маяк» (А) [49] и по предлагаемому способу (Б)

Таблица 5.6 - Результаты опытных операций по технологической схеме ФГУП «ПО «Маяк» [49]

Стадия процесса	Продукт	Объем, мл	Компонент						Выход Мо, %		Коэфф. концентрир. Мо		Коэфф. очистки от I		Длительность, ч
			Мо, мг/л	U, мг/л	Al, мг/л	Fe, мг/л	Hg, мг/л	¹³¹ I, Бк/л	На стадии	Σ	На стадии	Σ	На стадии	Σ	
Растворение	Исходный раствор	10000	4,8	1240,0	30700	32,0	1110,0	4,5·10 ⁹	-	-	-	-	-	-	~ 48 ч
1-ый сорбционный цикл	Фильтрат	11000	0,4	1070,0	26500	31,0	590,0	1,9·10 ⁸							
	Объедин. промывка	3950	0,06	2,80	0,9	0,3	19,3	8,9·10 ⁷							
	Десорбат	1600	25,3	0,05	0,9	2,0	0,4	2,8·10 ⁹	84	84	5	5	10	10	
2-ой сорбционный цикл	Фильтрат	1600	3,6	0,03	0,8	2,4	0,4	1,2·10 ⁸	-	-	-	-	-	-	
	Объедин. промывка	600	2,0	0,07	1,7	4,7	0,2	4,0·10 ⁸							
	Десорбат	600	58,0	0,10	0,8	0,6	0,3	9,8·10 ⁸	86	73	2	12	8	80	
3-ий сорбционный цикл	Фильтрат	600	0,7	0,06	1,3	0,1	0,4	<5,7·10 ⁷	-	-	-	-	-	-	
	Промывка	250+250	0,17	0,02	0,6	0,4	3,0	1,1·10 ⁸							
	Десорбат	300	104,0	0,10	1,5	11,0	0,3	<4,7·10 ⁶	90	65	2	22	420	3·10 ⁴	
Термообработка	Смыв с колбы	20	1540,0	0,03	5,5	4,8	1,0	<2,6·10 ⁶	99	64	15	320	30	9·10 ⁵	

Таблица 5.7 - Расчетные данные для операций по представляемому способу

Стадия процесса	Продукт	Объем, мл	Компонент								Выход Мо, %		Коэфф. концентрирования Мо		Коэфф. очистки от I		Длительность, ч																			
			Мо, мг/л	Мо, Бк/л	U, мг/л	²³⁴ U, Бк/л	Al, мг/л	Fe, мг/л	Hg, мг/л	¹³¹ I, Бк/л	На стадии	Σ	На стадии	Σ	На стадии	Σ																				
Растворение	Исходный раствор	10000	4,8	1,6·10 ¹²	1240	1,9·10 ⁷	30700	32,00	200	4,9·10 ⁹	-	-	-	-	-	-	6																			
Экстракционный цикл	Восстановительная обработка	10600	4,5	1,5·10 ¹²	1170,0	1,8·10 ⁷	29000	30,20	-	4,6·10 ⁹							-	-	20	20	9	9	0,5													
	Экстракция	500	95	3,2·10 ¹³	48,4	7,5·10 ⁵	-		-	1,1·10 ¹⁰	98,9	98,9	-	-	-	-								0,3												
	Рафинат	10600	0,1	1,6·10 ¹⁰	1150	1,8·10 ⁷	29000	29,70	190	4,2·10 ⁹	-	-													-	-	-	-	0,3							
	Экстракт I	500	95,0	3,2·10 ¹³	-	-	-	-	-	8,8·10 ¹⁰	99,9	98,8											-							-	-	-	0,3			
	I промраствор	500	0,1	3,0·10 ¹⁰	24	3,8·10 ⁵	160	0,20	15	2,8·10 ⁸	-	-												-										-	-	-
	Экстракт II	500	95	3,2·10 ¹³	-	-		-	-	8,7·10 ¹⁰	99,9	98,8																	-							
	II промраствор	500	0,1	8,2·10 ⁹	0,02	2,6·10 ²	0,2	0,01	0,2	2,8·10 ⁸	-	-													-	-	-	-					0,3			
	Экстрагент на регенерацию	500	3,5	1,2·10 ¹²	-	-		-	-	8,7·10 ¹⁰	-	-	-	-	-	-							0,3													
	Реэкстракт	50	915	3,1·10 ¹⁴	0,16	2,5·10 ³	6,4	1,37	0,1	1,1·10 ⁹	96,4	95,2												9,5						190	95	860		0,3		
Термообработка с возгонкой	Смыв с колбы	20	1800	6,0·10 ¹⁴	<0,001	<1,6·10 ²	<1,0	<0,50	-	4,9·10 ⁶	98	93,2					2,0	380	>10 ²	>10 ⁵	6															
Общая длительность наработки препарата																	~15																			

В отличие от схемы ФГУП «ПО «Маяк», растворение мишени перед экстракционным циклом очистки производится в 8 моль/л HNO_3 в присутствии 0,2 г/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по металлу и 0,2 г/л HF при 107 °С, что позволяет провести восстановительную обработку конечного раствора для подавления экстракции коррозионного железа, а также более эффективно удалить радиоидод из исходного раствора благодаря сокращению концентрации солей ртути. Экстракционное концентрирование при соотношении фаз $\text{O} : \text{B} = 0,05$ проводится с помощью раствора КГК в 20 % деканоле-1 в смеси с изопаром М с последующими двумя промывками экстракта 0,5 моль/л HNO_3 при соотношении фаз $\text{O} : \text{B} = 1$. Реэкстракция ^{99}Mo осуществляется при температуре 90-95°С при контактировании с раствором 5-7 моль/л HNO_3 и 0,2 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до 30 мин при соотношении $\text{O}:\text{B}=10$. В целом потери ^{99}Mo на экстракционном цикле очистке составляют не более 4 %.

Получаемый реэкстракт ^{99}Mo , представленный в таблице 5.7, не соответствует требованиям к препарату пригодному для зарядки генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и требует доочистки в 320 раз – от U, в 120 раз – от I, в 15 раз – от Al, в 6 раз – от Fe. Поскольку остаточные концентрации примесных элементов малы, а прочие компоненты реэкстракта являются терморазрушаемыми, то для достижения требуемых суммарных показателей по очистке можно воспользоваться высокотемпературным методом, описанным в литературе [50]. Процесс проводится в два этапа, где на первом осуществляется прокалка упаренного реэкстракта при температуре 450-600 °С, что позволяет провести отгонку легколетучих примесей (радиоизотопов иода, цезия, рутения и других), а на втором этапе проводят сублимацию триоксида молибдена при температуре от 900-1200 °С и его улавливание из газовой фазы на воздушном конденсаторе.

На основании проведенных расчетов, приведенных в таблице 5.7, можно предположить, что технологическая схема, состоящая из двух циклов очистки – экстракционного и сублимационного – позволит получать препарат, соответствующий требованиям для зарядки генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

По сравнению с технологической схемой ПО «Маяк», где цикл получения препарата составляет около 48 часов, предлагаемый в данной работе способ позволяет получить препарат ^{99}Mo за ~16 часов при меньших потерях, что повышает выход продукта суммарно в 1,7 раза. Большая длительность переработки облученного блока по технологической схеме ПО «Маяк» обусловлена большими объемами технологических продуктов и низкой степенью концентрирования ^{99}Mo на стадиях сорбции (не более 5).

На основании экспериментальных данных, полученных в данной работе, можно полагать, что экстракционная технологическая схема с высокотемпературной доочисткой ^{99}Mo позволит получать ^{99}Mo с требуемыми показателями при выделении его из облучённых мишеней из низкообогащенного урана не более 19 % ^{235}U , в том числе и с использованием стандартного топлива энергетических реакторов. Применение мишеней на основе таблеток диоксида урана позволит производить растворение мишеней в меньшем объеме раствора за счет исключения алюминия и повышения концентрации урана до 300 г/л. В таких условиях солевой фон, создаваемый уранил нитратом, позволит эффективно извлекать ^{99}Mo в органическую фазу. Однако при этом потребуются увеличить объемы промывок экстракта ^{99}Mo в 2 - 3 раза для предотвращения попадания урана в реэкстракт молибдена.

5.5 Технические предложения по регенерации урана

Неотъемлемой частью производства ^{99}Mo является регенерация урана с целью сокращения объемов отходов и возвращения урана в производственный цикл. Для этой цели наиболее подходит применение стандартного Пурекс-процесса (точнее, Процесса-25 для высокообогащенного урана [34]), который обеспечит очистку урана от продуктов деления и микроконцентраций трансурановых элементов с помощью промывки с АГК и гидразином.

В качестве экстрагента предлагается использовать 30 % ТБФ в изопаре М. Схема экстракционной регенерации урана, представлена на рисунке 5.5, включает экстракцию, промывку экстракта, реэкстракцию урана и регенерацию экстрагента. Составы технологических продуктов представлены в таблице 5.8. Расчет числа ступеней проводился по математической модели с использованием программы «Statiks» [132].

Выдержанный до распада радиоиода рафинат от экстракционного выделения Мо подается как продукт 211 в 8-ю ступень I-го экстракционного блока. В 1-ю ступень подается поток оборотного экстрагента (прод. 212). В ступень 12 дозируется раствор промывной стабилизатор (прод. 215) для смывки микроконцентраций плутония, циркония и других продуктов деления. Рафинат (прод. 213) выходит из 1 ступени и собирается в аппарате-сборнике. Выходящий из 9 ступени экстракт урана (прод. 214) поступает в 1-ую ступень II-ого экстракционного блока.

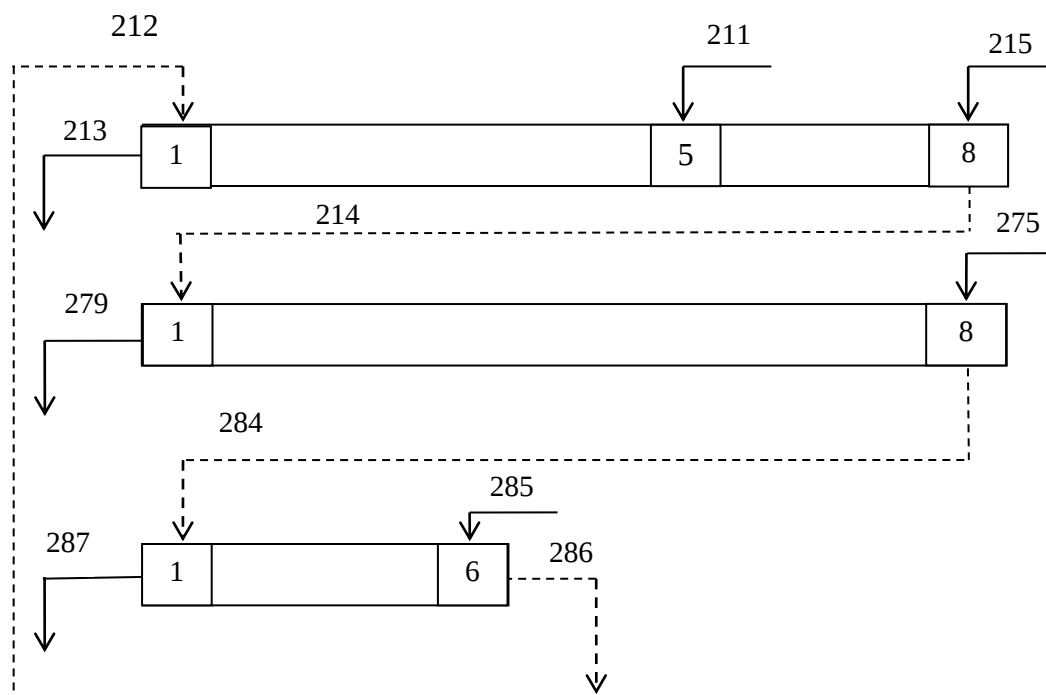


Рисунок 5.5 – Схема экстракционной регенерации урана

Таблица 5.8 – Составы и расходы технологических потоков

Код	Характеристика потока	Расход, мл/кг U	Состав раствора			
			HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Реагент	
					Наимен.	Конц., г/л
211	Исходный раствор	330	2,0	300		
212	Экстрагент (30 % ТБФ - Изопар М)	1000	-			
215	Промывной раствор	100	0,5		АГК	10
					N ₂ H ₄	10
213	Рафинат	396	1,6		АГК	2,5
					N ₂ H ₄	2,5
214	Экстракт U	1036	0,03	94		
275	Резэкстрагент U	1200	0,02			
274	Экстрагент на регенерацию	1000				
279	Резэкстракт U	1230	0,04	80		
285	Карбонатный раствор	100			NaHCO ₃	30
287	Отработанный карбонатный раствор	100	-		NaHCO ₃	25
286	Регенерированный экстрагент	1000	-			

На 2-ом экстракционном блоке осуществляется резэкстракция урана при температуре 50 °С. В 12-ю ступень вводится раствор горячей 0,02 моль/л HNO₃ (прод. 275), имеющая температуру 60-70°С, а из 1-ой ступени выводится резэкстракт U (прод. 279), который собирается в аппарате-сборнике.

Экстрагент (прод. 284) на внутрицикловую регенерацию выводится из 12-ой ступени экстрактора и поступает в 1-ую ступень смесителя-отстойника типа. В 6-ю ступень экстрактора подается водный карбонатный раствор (прод. 285). Из 1-ой ступени экс-

трактора выводится отработанный карбонатный хвостовой раствор (прод. 287), который собирается в аппарате-сборнике, а из 6-ой ступени выводится оборотный экстрагент (прод. 286), который возвращается в цикл в качестве прод. 212.

В качестве оборудования первых двух блоков может быть предложено применение центробежных экстракторов ЭЦР-33, а для регенерации экстрагента лабораторный смесительно-отстойный экстрактор с пульсационным переманиванием ЭСО-44.

5.6 Разработка исходных данных для эскизного проектирования производства ^{99}Mo

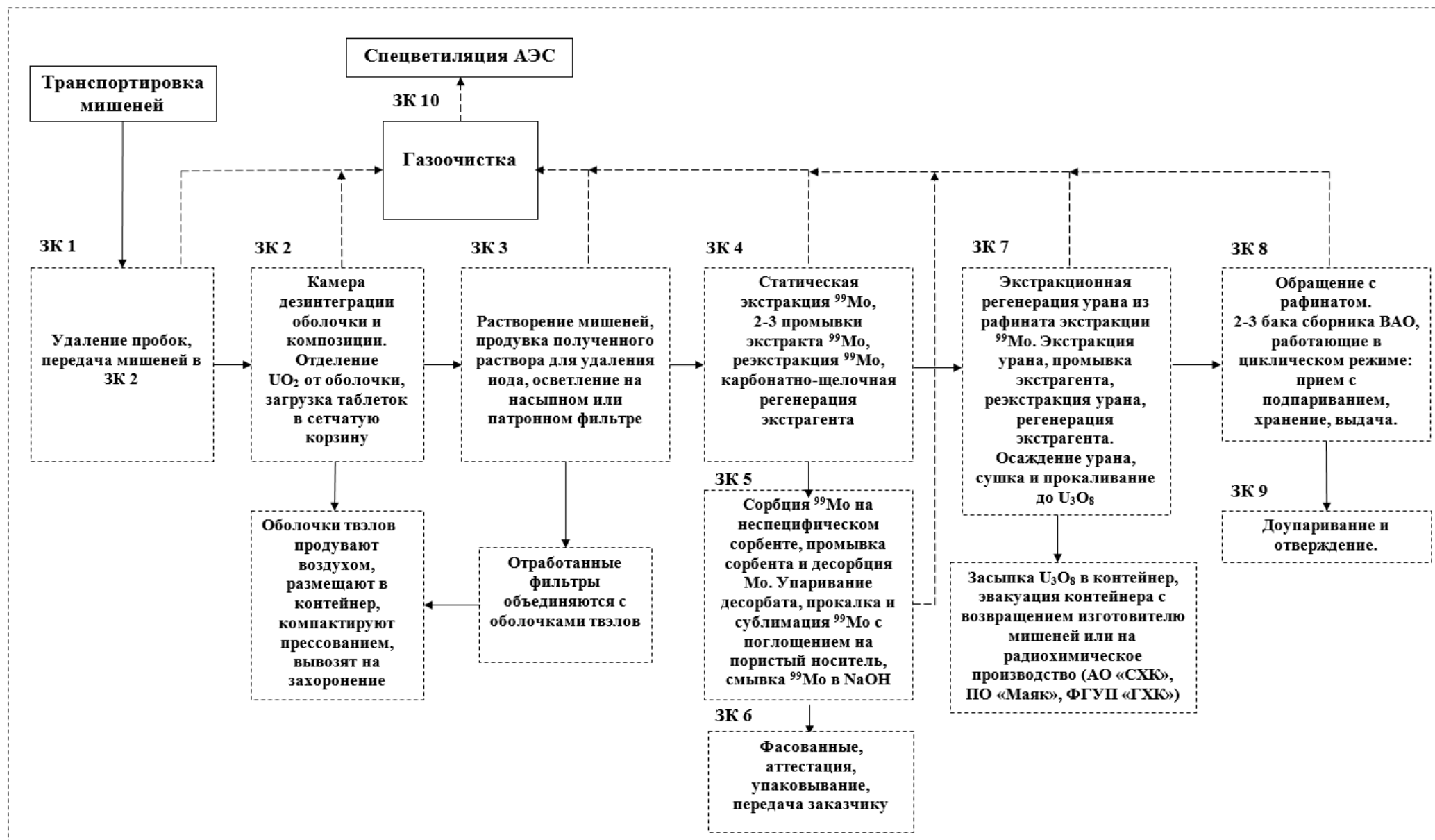
По запросу АО «Концерн Росэнергоатом» были разработаны исходные данные для эскизной проработки производства ^{99}Mo из российской мишени [133] с созданием радиохимического комплекса с производительностью 1500 Ки ^{99}Mo в неделю на основе предложенной выше технологии гидрометаллургической переработки облученных оксидных мишеней, содержащих 2,8 % ^{235}U . На переработку поступает партия облученных мишеней из заваренных циркониевых трубок с топливными таблетками общей массой 6331,1 г UO_2 . На момент выгрузки из реактора активность ^{99}Mo будет составлять 688 ТБк (18600 Ки). Мишени охлаждают в бассейне выдержки кассет (БВК) в течении 1 суток и затем разбирают под водой, после чего загружают в корзину и далее в транспортно-упаковочный контейнер, который за тем транспортируют на радиохимический комплекс (РХК).

Блок-схема, предполагаемого РХК с описанием операций, проводимых в «защитным» камерам (ЗК), представлена на рисунке 5.6.

-В цепочке ЗК РХК:

В ЗК-1 выгружают корзины с мишенями из транспортно-упаковочного контейнера, затем мишени вскрывают с двух сторон и удаляют пробки. Мишени снова укладывают в корзину и передают во вторую ЗК.

В ЗК-2 по первому варианту таблетки двуокиси урана извлекают из оболочки мишени выталкиванием, загружают в сетчатую корзину, помещают в контейнер и отправляют в ЗК-3. Оболочки дезинтегрируют, компактируют, засыпают в контейнер и удаляют на захоронение как ВАО. По второму варианту мишень дезинтегрируют целиком без разделения оболочек и композиции.

Рисунок 5.6 - Блок-схема установки выделения ^{99}Mo из облученной сборки мишеней

В ЗК-3 таблетки двуокиси урана (вместе с оболочками) загружаются в корзину в аппарат растворитель, заполненный раствором азотной кислоты. Отходящие газы поступают на локальный узел газоочистки в ЗК-10, включающий элемент для поглощения иода, и сбрасываются в спецвентиляцию.

Корзину с фрагментами оболочек выгружают и помещают в аппарат меньшего объема для контрольного растворения и промывки. Промрастворы используются при растворении следующей партии продукта. Промытые фрагменты продувают воздухом в корзине, перегружают в контейнер, компактируют прессованием и удаляют на захоронение.

Раствор мишени продувают воздухом для удаления иода и подвергают осветлению на насыпном или пористом фильтре, после чего передают в ЗК-4. Раствор содержит 300 г/л U + 1-2 моль/л HNO_3 .

Осадок на фильтре промывают; промыводы присоединяют к промводам от обработки оболочек, осадок отдувают с фильтра или эвакуируют вместе с насыпным материалом в корзинке и присоединяют к оболочкам.

В ЗК-4 производится селективное экстракционное извлечение молибдена с его очисткой от урана, микроконцентраций трансурановых элементов и продуктов деления, в первую очередь, гамма-излучателей. Процесс включает в себя селективную статическую экстракцию молибдена с высоким концентрированием, двустадийное разделение фаз, 2-3 промывки экстракта, и реэкстракцию молибдена в кислый раствор с концентрированием и карбонатно-щелочную регенерацию экстрагента. Общая степень концентрирования молибдена ~ 200 , коэффициент очистки лимитируется радиоиодом и составляет от него ~ 2000 (общий коэффициент очистки $> 10^4$). Водный раствор концентрата молибдена передается в ЗК-5.

В ЗК-5 проводится сорбция молибдена на неспецифическом сорбенте, например, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промывка сорбента и десорбция Mo. Десорбат ^{99}Mo упаривается досуха, прокаливается, после чего проводится сублимация ^{99}Mo . Улавливание ^{99}Mo из газовой фазы происходит в воздушном конденсаторе с последующим растворением возгона в щелочном растворе и его передачей на изготовление генераторов технеция-99m, осуществляемой в отдельной цепочке. Образующиеся в ЗК5 отходы объединяют с рафинатами от экстракционной переработки урана, осуществляемой в ЗК-7.

В ЗК-6 проводится аттестация, фасовка и упаковка продукта переработки в виде щелочного раствора молибдата натрия.

В ЗК-7 производится экстракционная регенерация урана из рафината экстракции молибдена. Процесс проводится для сокращения объема ВАО. Он включает в себя 4 операции: экстракцию, промывку экстракта, реэкстракцию урана, а также регенерацию экстрагента и осуществляется в непрерывном режиме на двухблочной лабораторной установке смесителей-отстойников или центробежных экстракторов известной конструкции.

Уран из реэкстракта осаждению несолеобразующим осадителем. Осадок сушат и прокаливают до U_3O_8 или UO_2 в зависимости от варианта процесса, затаривают в контейнер, направляют на склад, откуда после выдержки возвращают изготовителю мишеней или на радиохимическое производство (СХК, ПО «Маяк», ГХК). Маточный раствор обрабатывают для разрушения осадителя и объединяют с рафинатом. Объединенный водный хвостовой раствор передают в ЗК-8 каньонного типа для длительной выдержки.

Регенерирующий раствор передают в централизованную систему обращения с РАО совместно с раствором от регенерации экстрагента из ЗК-4.

По альтернативному варианту уран осаждают непосредственно из рафината экстракции молибдена оксалатом аммония, осадок отделяют на фильтре, а маточный раствор, объединенный с промывными водами, передают в ЗК-7 каньонного типа для длительной выдержки. Оксалатный осадок сушат, прокаливают до U_3O_8 , затаривают в контейнер и направляют на склад, откуда после выдержки возвращают изготовителю мишеней или на радиохимическое производство (СХК, ПО «Маяк», ГХК). При этом требуют проработки вопросы допустимости потерь урана до 2 % и достаточности очистки от альфа- и гамма-излучателей в 100 раз для направления на промежуточное хранение (склад) как САО.

В ЗК-8 устанавливаются 2 или 3 сборника ВАО, работающие в циклическом режиме: прием с подупариванием, хранение, выдача. Число аппаратов и обращение с ВАО зависит от совместимости последних с работой централизованной системы обработки РАО по составу радионуклидов и уровню активности, что подлежит дополнительной проработке. В случае их несовместимости должна быть предусмотрено отверждение ВАО, осуществляемое в ЗК-9.

Также имеется группа аппаратов-сборников отработанного экстрагента, работающая в режиме: прием/накопление, регенерирующая выдержка, возврат в цикл или на отверждение.

В ЗК-9 при необходимости проводится упаривание ВАО и их остекловывание, цементирование или керамизация. В ЗК-10 размещается оборудование системы газоочистки газовых потоков, отходящих от головных операций, а также при необходимости и от других установок.

Очистку газовоздушных потоков необходимо проводить от:

- аэрозолей, образующихся при вскрытии мишеней;
- оксидов азота, образующихся при растворении диоксида урана;
- иода (иод-131) и изотопов ксенона, образовавшихся при делении урана.

Очистка от аэрозолей проводится на двух последовательно соединенных аэрозольных фильтрах тонкой очистки. Оксиды азота улавливаются в абсорбционной насадочной колонне. Ксенон и иод улавливаются в адсорберах. Перед улавливанием ксенона необходимо провести осушку газового потока.

5.7 Обсуждение результатов

В результате исследований в 5 главе было оптимизировано растворение уран-алюминиевой мишени в 8 моль/л HNO_3 путем его проведения при низких концентрациях совместно присутствующих 0,25 г/л ионов ртути (II) и 0,2 г/л плавиковой кислоты при температуре выше 100°C .

Разработана и испытана на экстракционном стенде центробежных экстракторов технологическая схема непрерывного извлечения Мо из модельного раствора облученной уран-алюминиевой мишени на 98 % раствором КГК в октаноле-1 с его резэкстракцией в раствор комплексообразователя, характеризуемая концентрированием в 15 раз и коэффициентами очистки ~ 70 от ^{125}I , $\sim 5 \cdot 10^2$ от U, $1,3 \cdot 10^3$ от Fe, от $\sim 2,5 \cdot 10^3$ Hg, $> 10^4$ от Al при длительности процесса 6 ч.

Разработана и проверена на азотнокислом модельном растворе облученной уран-алюминиевой мишени схема статического (периодического) экстракционного концентрирования ^{99}Mo в цепочке емкостей с использованием раствора каприногидроксамовой кислоты в смеси 20 % деканола-1 в изопаре М и его резэкстракции в раствор азотной кислоты в присутствии комплексообразующего агента, совмещенной с термохимическим разрушением избытка ГК с общим концентрированием в ~ 200 раз при длительности процесса 2 ч и коэффициентах очистки молибдена от 10^3 до 10^6 .

Разработаны технические предложения по коммерческой наработке «реакторного» ^{99}Mo из облученных оксидных мишеней, содержащих $< 3\%$ ^{235}U .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В достаточной мере неожиданные результаты, полученные в ходе проведенной работы, демонстрируют, что для маломасштабных радиохимических производств с периодическим циклом выпуска продукции статические экстракционные методы переработки облученных мишеней с селективным извлечением целевого нуклида могут быть более эффективными, чем непрерывные даже при их осуществлении в центробежных экстракторах. Одной из причин такого эффекта является возможность работы более широком диапазоне соотношений фаз, чем характерное для экстракционных каскадов $10 > n > 0,1$ на операциях экстракции и реэкстракции, соответственно, при более продолжительном времени однократного отстаивания по сравнению с суммарным временем задержки в блоке центробежных экстракторов.

Высокая эффективность однократной экстракции с применением органофильных комплексонов известна давно и широко использовалась в аналитической химии. Однако обычно, чем выше эффективность однократной экстракции, тем труднее обеспечивается требуемая высокая эффективность реэкстракции. Это в итоге приводит к работе в узком диапазоне концентрации комплексона (включая относительно летучие кислоты) и порождает экстракционные каскады с многоступенчатыми блоками на каждой операции. Исключение составляют методы для реэкстракции целевого компонента, связанные с достаточно быстрым полным разрушением комплексона в экстрагенте используемом в низких концентрациях. Такой экстрагент должен по составу удовлетворять принципу CHON (углерод, водород, кислород, азот) или же продукты его разрушения должны оставаться в органической фазе и удаляться на стадии регенерации растворителя. Его окислителем должен быть или компонент среды (азотная кислота), или сильный нестойкий окислитель. Методы перекомплексования в этом плане менее эффективны, однако могут использоваться как дополнительные.

Предложенный способ производства радиомолибдена с использованием раствора каприногидроксамовой кислоты (КГК) в н-спиртах является примером успешной реализации такого подхода. Очень высокая селективность органофильного комплексона к молибдену позволяет использовать его в низкой концентрации в виде раствора в гидрофобных н-спиртах $C_8 - C_{10}$, достаточно устойчивых к окислению компонентами среды и применяемыми реагентами (азотная кислота, перекись водорода), причем продукты их

медленного окисления - карбоновые кислоты $C_7 - C_9$ легко удаляются слабощелочной промывкой. Это же относится и к продукту окисления КГК – каприновой кислоте.

К тому же в ходе работы были выявлены некоторые специфические химические свойства КГК, прежде всего, практически полное отсутствие зависимости коэффициента распределения молибдена от ее концентрации в спирте, в отличие от бензо- и лаурило-гидроксамовых кислот, что свидетельствует об особом строении экстрагированного комплекса молибдена, подлежащем отдельному исследованию. Кроме того было обнаружено, что в двухфазной азотнокислой системе с органической фазой в виде раствора КГК в деканоле-1 или его смеси и изопарафинами возможно возникновение гетерофазной автокаталитической окислительно-восстановительной реакции разрушения ГК при высоком значении соотношения фаз $n = O : B = 10 - 12,5$ при температуре выше $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, при том что в каждой из фаз отдельно она не идет и имеет место более медленный гидролиз КГК.

Разработанная аппаратурно-технологическая схема в целом является еще одним подтверждением концепции оптимизации технологической цепи по разнородным параметрам как единого целого, выдвинутой в отношении крупномасштабной технологии переработки ОЯТ АЭС [134]. В итоге, при первоначальной задаче улучшить существующий процесс производства биомедицинского ^{99}Mo из высокообогащенного композитного материала оказалось возможным адаптировать тот же усовершенствованный процесс под производство этого же нуклида из стандартного энергетического материала (UO_2 с обогащением 3 % ^{235}U) и его облучением в канале энергетического реактора (например, РБМК), по аналогии с действующим облучением мишеней из ^{98}Mo и их использованием как централизованного генератора ^{99}Tc для плотно заселенного региона [14]).

Следует отметить также, что использование н-спиртов в качестве растворителя (разбавителя) в радиохимической технологии может быть гораздо шире. Так было предложено использовать н-спирты и их смеси с изопарафинами в качестве разбавителя при фракционировании ТПЭ и РЗЭ с помощью сильных фосфорорганических экстрагентов (КМФО, ДБФК) [135], а позже с помощью ТОДГА, что недавно нашло подтверждение в работе японских исследователей [136].

ВЫВОДЫ

1. Предложена новая экстракционная смесь для извлечения ^{99}Mo из растворённых в азотной кислоте облучённых урановых мишеней – раствор каприногидроксамовой кислоты в нормальных малорастворимых в воде спиртах и их смесях с изопарафинами. Экстракционная система характеризуется высокой селективностью по отношению к молибдену при незначительной экстракции урана. Коэффициенты распределения молибдена из азотнокислых растворов достигают значений 100 и выше при низкой скорости массопереноса молибдена.
2. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена разбавленными растворами высших алифатических гидроксамовых кислот и бензогидроксамовой кислоты в н-спиртах и их смесях с углеводородами из растворов азотной кислоты. Данные по экстракции лаурило- и каприногидроксамовой кислот указывают на возможное образование в экстракте дигидроксамата молибденила при обязательном присутствии спирта в составе комплекса в случае каприногидроксамовой кислоты.
3. Установлено, что в двухфазной системе разложение гидроксамовых кислот азотной кислотой характеризуется изменением механизма с переходом от гидролиза к автокаталитическому окислению с ростом температуры и снижением отношения объёмов фаз от 10 до 1. Определены оптимальные условия реэкстракции молибдена, включая дополнительное использование комплексообразующих агентов.
4. Усовершенствован способ растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте при совместном присутствующих 0,25 г/л ртути(II) и 0,2 г/л плавиковой кислоты при температуре выше 100 °С.
5. Разработана оптимизированная схема статического (периодического) экстракционного концентрирования ^{99}Mo . Схема проверена на азотнокислом модельном растворе облучённой уран-алюминиевой мишени в цепочке ёмкостей с экстракцией ^{99}Mo раствором каприногидроксамовой кислоты в 20% деканоле-1 с изопаром М и реэкстракцией, совмещённой с термохимическим разрушением избытка гидроксамовой кислоты, в раствор азотной кислоты в присутствии комплексообразующего агента. Степень концентрирования молибдена составляет ~200 раз при длительности процесса 2 ч и коэффициентах очистки молибдена от 10^3 до 10^6 .
6. Статическая схема имеет десятикратное преимущество по кратности концентрирования молибдена в сравнении с динамической схемой и трехкратное сокращение длитель-

ности разовой переработки. Коэффициенты очистки от примесей превосходят динамическую схему до 10^3 раз.

7. На базе статического метода извлечения и очистки ^{99}Mo разработаны исходные данные для эскизного проекта коммерческой наработки ^{99}Mo из облучённых оксидных мишеней, содержащих 3% по ^{235}U , включающую в себя растворение мишеней, селективное экстракционное выделения ^{99}Mo и дополнительную очистку ^{99}Mo сорбционным и/или сублимационным методом и регенерацию урана экстракцией разбавленным трибутилфосфатом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарности сотрудникам отделения прикладной радиохимии АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина» Б.Я. Зильберману, А.А. Мурзину, Д.Н. Кухареву, А.С. Кудинову, И.В. Блажевой, Ю.А. Наумовой и Н.В. Сапожниковой за помощь в работе и в проведении трудоемких экспериментов. Выражает признательность также сотрудникам института Д.А. Ткачуку и В.В. Бунцеву за предоставление высокоактивных препаратов облученного молибдена-98, используемых в данной работе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОФЭКТ - однофотонно-эмиссионная компьютерная томография

ПЭТ/КТ – позитронно-эмиссионная компьютерная томография

ДМЯК - димеркаптоянтарная кислота

РФП – радиофармпрепарат

ВОУ – высокообогащенный уран

НОУ – низкообогащенный уран

Ди2ЭГФК - ди-2-этил-гексилфосфорная кислота

ГК - гидроксамовая кислота

ЛГК - лаурилогидроксамовая кислота

КГК - каприногидроксамовая кислота

БГК - бензогидроксамовая кислота

АГК - ацетогидроксамовая кислота

ОДГК – оксолатодигидроксамовая кислота

ТБФ – трибутилфосфат

АК – аскорбиновая кислота

CHON - углерод, водород, кислород, азот

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yukia, A. Nuclear Technology Review 2010. 54th IAEA General Conference. GC(54)/INF/3, IAEA NDS, 2010.
- 2 Боева, О.А. Применение изотопов в клинической медицине и медико-биологических исследованиях: в 2 ч. Ч. 1. Основы ядерной медицины: учеб. пособие / О.А. Боева – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016 – 168 с.
- 3 Кузьмина, Н. Б. Что такое ядерная медицина? / Н.Б. Кузьмина – М.: НИЯУ "МИФИ", 2012. - 32 с.
- 4 McCready, R. A. History of Radionuclide Studies in the UK: 50th Anniversary of the British Nuclear Medicine Society / R. McCready, G.B. Gnanasegaran, B. Jamshed // Gopinath Gnanasegaran Institute of Nuclear Medicine University College Hospital, London. – 2016. – 152 p.
- 5 Ilse, Z. Technetium-99m pharmaceuticals preparation and quality control in nuclear medicine. Z. Ilse // University of Vienna, Vienna. – 2007. – 325 p.
- 6 Боева, О.А. Применение изотопов в клинической медицине и медико-биологических исследованиях: в 2 ч. Методы и аппаратура: учеб. пособие / О.А. Боева // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016 – 200 с. – 2 ч.
- 7 Richards, P. Technetium-99m: An historical perspective / P. Richards, W.D. Tucker, S.C. Srivastava // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. -1982.-vol. 33-№.10. -p. 793-799.
- 8 Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова // М.: ИздАТ, 2000. –704 с.
- 9 Maki Y., Y. Murakami Y. ^{99m}Tc generator by use of silica gel as adsorbent / Y. Maki, Y. Murakami // Nippon Kagaku Zasshi. -1971. -v. 9212, -p. 1211–1212.
- 10 Техническое описание и инструкция по эксплуатации генератора технеция-99m ГТ – 2 TSH 42 -006-2008. – Академия наук республики Узбекистан институт ядерной физики. 2008. – с. 8.
- 11 Получение и выделение радиоактивных изотопов : [Сб. ст.] / Отв. ред. П. К. Хабибуллаев, А. А. Кист // АН УзССР, Ин-т ядер. физики;. - Ташкент : Фан, 1983. - 279 с.
- 12 Генератор технеция-99м типа ГТ-4К. Изделие медицинского назначения [Электронный ресурс] http://www.isotop.ru/files/treecontent/nodes/attaches/0/43/generatortehnicia99mtipa_gt-4k.pdf. Изототоп.

- 13 Qazi, Qm., Ahmad M. Preparation and evaluation of hydrous titanium oxide as a high affinity adsorbent for molybdenum (^{99}Mo) and its potential for use in $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators / Qm. Qazi, M. Ahmad // *Radiochim Acta*. –2011. –v. 99, - №. 4. – p.231–235.
- 14 Филянин, А.Т. / Создание экстракционных центробежных полупротивоточных для производства радионуклидов медицинского назначения: дисс ... канд. техн. наук: 05.17.02 / А.Т. Филянин ; Институт физической химии РАН. –Москва, 2004. –146 с.
- 15 Skuridin, V. Obtaining molybdenum-99 in reactor IRT-T with using resonance neutron / V. Skuridin, E. Solodovnikov, E. Chibisov, E. Nesterov // *The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium*. June 23-July 01, 2002. Dubna, Russia. -p.136-137.
- 16 Process and apparaturs for preparing radioactive material : заявка 4884171 ЕВП : МПК G 21 G 1/00, G21G2001/0042 / H.B. Hupf, E.N. Smith. -№1361432 ; заявл. 20.10.1971 ; опубл. 24.07.1974. Брит.
- 17 Zsinka, L. New Portable Generator for the Sublimation of Technetium-99m / L. Zsinka, J. Kern // *International Conference on Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*. October 22-26, 1984 Tokyo, Japan.- p. 95-106.
- 18 Николайчук, Л.И. Анализ информационного потока по проблеме производства изотопов ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для ядерной медицины / Л.И. Николайчук, В.А. Попов, А.И. Тутубалин, О.В. Кривченко, А.Г. Шепелев // *Вопросы атомной науки и техники*.-т. 80.-№4-2012.-с. 160-162.
- 19 Le V.S. Methods of increasing the performance of radionuclide generators used in nuclear medicine: daughter nuclide build-up optimisation, elution-purification-concentration integration, and effective control of radionuclidic purity/ V.S. Le, Z.P. Do, K.M. Le, V. Le, N.N. Le. // *Molecules*. -2014. –v. 19.-№ 6. -p. 7714-7756.
- 20 Зыков, М.П. Методы получения ^{99}Mo / М.П. Зыков, Г.Е. Кодина // *Радиохимия*. 1999.- т. 41. -№ 3, -с. 193-204.
- 21 Климов, В.А. Физика ядерной медицины. Часть 1. Физический фундамент ядерной медицины, устройство и основные характеристики гамма-камер и коллиматоров γ -излучения, однофотонная эмиссионная томография, реконструкция распределений радионуклидов в организме человека, получение радионуклидов. / В.А. Климов // Учебное пособие. – М.: НИЯУ "МИФИ", 2012. - 308 с.
- 22 Ali, A. Production Techniques of Fission Molybdenum 99 / A. Ali, J. Ache // *Radiochimica Acta*.- 1987.-v. 41. - №2/3. -p. 65-72.

- 23 Рогов, А. С. Разработка технологии изготовления сорбционного генератора технеция- ^{99m}Tc на основе активационного ^{99}Mo : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / А. С. Рогов ; ФГАОУВО НИТПУ. – г. Екатеринбург., 2018. - 24 с.
- 24 Pupillo, G. Accelerator-based production of ^{99}Mo : a comparison between the $^{100}\text{Mo}(p,x)$ and $^{96}\text{Zr}(\alpha,n)$ reactions / G. Pupillo, J. Esposito, F. Haddad, N. Michel, M. Gambaccini // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. -2015.-v. 305. № 1.-p. 73-78.
- 25 Давыдов, М.Г. О возможности получения ^{99}Mo и ^{99m}Tc на ускорителях электронов / М.Г. Давыдов, С.А. Марескин // Радиохимия.-1993.-т. 35.-№ 5.-с. 91-96.
- 26 Lagunas-Solar, M.C. Cyclotron production of NCA ^{99m}Tc and ^{99}Mo . An alternative non-reactor supply of instant ^{99m}Tc and $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ generator / M.C. Lagunas-Solar, P.M. Kiefer, O.F. Carvacho, C.A. Lagunas, Y.P. Cha // Applied Radiation and Isotopes.-1991.-v. 42,-№ 7.-p. 643-657.
- 27 Hoedl, S. A. The Production of Medical Isotopes without Nuclear Reactors or Uranium Enrichment / S. A. Hoedl, D.W. Updegraff // Science and Global Security.-2015.-v. 23.-p. 121-153.
- 28 New report examines molybdenum-99 production and use [Электронный ресурс] // National Academies of Sciences: сайт.-Режим доступа: <https://phys.org/news/2016-09-molybdenum-production.html>, свободный.-Загл. с экрана.-Яз. англ.
- 29 Von Hippel, F. N. Feasibility of Eliminating the Use of Highly Enriched Uranium in the Production of Medical Radioisotopes / F. N. Von Hippel, L.H. Kahn // Science and Global Security.-2006.-v.-14, p. 151-162.
- 30 фон Хиппель, Ф. Всеобщий подход к устранению высокообогащенного урана из топливных циклов всех ядерных реакторов / Ф. фон Хиппель // Наука и всеобщая безопасность.-2004.-т.12,-№ 3.-с. 137-164.
- 31 Communication dated 30 January 2017 received from the Permanent Mission of Norway concerning a Joint Statement on Minimising and Eliminating the Use of Highly Enriched Uranium in Civilian Applications. 60th IAEA General Conference. INFCIRC/912, IAEA NDS, 2017.
- 32 Козырева-Александрова, Л.С. Промышленный метод выделения ^{99}Mo из облученных в реакторе урановых мишеней / Л.С. Козырева-Александрова, Е.М.Синицын, В.Г.Залесский, Н.В. Бычков, В.Е. Лесничий, В.С. Таканов, Л.А. Смахтин. П.Т. Ткаченко, В.Н. Корнейко, Н.П. Макарова // Тез. докл. IV Межд. Симп. стран-членов СЭВ по радио-

фармацевтическим препаратам и наборам радиоиммунологического анализа. 16-18 дек. 1986 г. Обнинск.-с. 15-16.

33 Пат. 2476941 Российская Федерация, МПК G21G 1/02 (2006.01). Мишень для наработки изотопа ^{99}Mo / Е.И. Понькин, М.В. Проничев, В.Н. Усов, А.И. Бардов, Д.П. Бугаев, А.П. Петров ; заявитель и правообладатель ЗАО "Уральская химико-технологическая компания Урал-ХТК", ООО "Урал-Диал". – 2010144805/07; заявл. 01.11.2010; опубл. 27.02.2013.

34 Переработка ядерного горючего / Под ред. С.М. Столлера и Р. Ричардса: Пер. с англ. - М.: Атомиздат, 1964. - 647 с.

35 Переработка топлива энергетических реакторов [Текст] : Сборник статей / Сокр. пер. с англ. Э. А. Межова и В. С. Шмидта ; Под ред. д-ра техн. наук, проф. В. Б. Шевченко. – М.: Атомиздат, 1972. - 263 с.

36 Шведов, В.П. Ядерная технология / В.П.Шведов, В.М.Седов, И.Л. Рыбальченко, И.Н. Власов.- М.: Атомиздат, 1979, -68 с.

37 Агеенков, А.Т. Подготовка облученного ядерного топлива к химической переработке / А.Т. Агеенков, Э.А. Ненарокомов, В.Ф. Савельев, А.Б. Ястребов. -М.: Энергоатомиздат, 1982.- 124 с.

38 Ильенко, Е.И. Современное состояние технологии переработки отработавшего топлива АЭС: Обзор / Е.И. Ильенко, Н.А. Степанова, Л.Г. Царицина. -М.: ЦНИИАтоминформ.- Вып. I (18).-1988.- 81 с.

39 Пат. 2545953 Российская Федерация, МПК C22B 34/34 (2006.01), C22B 3/40 (2006.01). Способ извлечения молибдена-99 из раствора облученных урановых мишеней / Голецкий Н. Д., Мурзин А.А., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Зильберман Б.Я., Блажева И.В., Кудинов А.С., Агафонова-Мороз М.С., Федоров Ю.С. ; заявитель и правообладатель НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина", ФГУП "ПО "Маяк". – 2013130120/02; заявл. 01.07.2013; опубл. 10.04.2015.

40 Zilberman, B.Ya. Dibutylphosphoric acid and its acid zirconium salt as an extractant for separation of transplutonium elements and rare earths and for their partitioning / B.Ya. Zilberman, Yu.S. Fedorov, O.V. Shmidt, V.M. Esimantovskiy, D.N. Shishkin, E.A. Puzikov, O.N. Egorova, S.A. Rodionov, N.D. Goletskiy, G.R. Choppin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.-2009. v. 279.-№ 1.-p. 193–208.

- 41 Пат. 2295166 Российская Федерация, МПК G21C 19/46 (2006.01). Способ экстракционной переработки высокоактивного рафината Пурекс-процесса для отработанного ядерного топлива атомных электростанций / Голецкий Н. Д., Зильберман Б. Я., Шмидт О. В., Кухарев Д. Н. ; заявитель и правообладатель ГУП НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2005122969/06; заявл. 19.07.2005; опубл. 10.03.2007.
- 42 Das, S. K. Carrier free separation of ^{99}Mo from fission products / S.K. Das, A.G.C. Nair, S. M. Deshmukh, Satya Prakash // International symposium on radiochemistry and radiation chemistry (Plutonium - 50 years). February 4-7, 1991. Bombay, India.- P. AR16/1- AR16/2.
- 43 Руденко, Н.П. Радиоактивные изотопы молибдена / Н.П. Руденко, З.В. Пастухова // М.: Атомиздат, 1965. 48 с.
- 44 Verfahren zum Abtrennen von Spaltmolybdän : заявка 4231997 ЕВП : МПК C01G 39/003, G21C 19/46, Y02W 30/883 / A. Ali Sameh, W. Leifeld. -№000004231997 ; заявл. 24.09.1992 ; опубл. 05.01.1994. Герм.
- 45 Shehata M.K., Al-Bayoumy S., El-Garhy M. The adsorption behavior of $^{99}\text{Mo(VI)}$, U(VI) , Zr , and Nb(V) on alumina / M.K. Shehata, S. Al-Bayoumy, M. El-Garhy // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.-1971.- v. 8.-№ 2.-p. 231-234.
- 46 Boessert W., Bernhard G., Hladik O., Schwarzbach R. Ausgewählte technische und technologische Lösungen beim AMOR-Verfahren / W. Boessert, G. Bernhard, O. Hladik, R. Schwarzbach // Kernenergie. -1984.- v. 27.- № 11-12.-p. 469-472.
- 47 Bernhard, G. Separation of Radionuclides from a Fission Product Solution by Ion Exchange on Alumina / G. Bernhard // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.-1994.-v. 177. - № 2.-p. 321-325.
- 48 Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А., Шмидт О.В. Сублимационный аффинаж сорбата (десорбата) молибдена» / Т.А. Бойцова, А.А. Мурзин, В.А. Бабаин, О.В. Шмидт. // Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям «Радиохимия 2009», 6-10 сентября 2010 г. Озерск.-с. 84-85.
- 49 Баторшин, Г.Ш. Разработка технологии производства препарата молибдена-99 на ФГУП «ПО «МАЯК»/ Г.Ш. Баторшин, К.В. Бугров, Ю.А. Ворошилов, В.С. Ермолин, Н.М. Коннов, М.В. Логунов, С.А. Лукин, О.Н. Макаров, С.В. Фадеев, Н.Г. Яковлев // Вопросы радиационной безопасности.-2014.-т. 73.-№ 1.-с. 3-15.
- 50 Пат. 2560966 Российская Федерация, МПК G21G 4/08. Способ получения препарата молибден-99 / Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Логунов М.В., Ворошилов Ю. А., Буг-

ров К.В., Макаров О.Н., Фадеев С.В., Яковлев Н.Г., Денисов Е.И., Бетеников Н.Д., Мурзин А.А., Бойцова Т.А.; заявитель и правообладатель ФГУП "ПО "Маяк". – 2013150458/07; заявл. 12.11.2013; опубл. 20.08.2015.

51 Кузин, И.А. Сорбция молибдена активированными углями и анионитами / И.А. Кузин, Т.Г. Плачонов, В.П. Таушканов // Журнал прикладной химии.-1961.-т. 34.-№ 11, с. 2426-2430.

52 Arino H., Kramer H.H. Separation and Purification of Radiomolybdenum from a Fission Product Mixture using Silver-coated Carbon Granules / H. Arino, H.H. Kramer // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes.-1978.-V. 29.-№ 2.-P. 97-102.

53 Verfahren zur gewinnung von hoch ^{99}Mo : заявка 4231997 ЕВП : МПК C22 B34/34 / G. Bernhard, M. Friedrich. -№000000260715 ; заявл. 15.06.87 ; опубл. 05.10.1988. DDR.

54 Al-Janabi M. A. A., Kaleefa H. A., Jalhoom M. G., Abbas E. H., Al-Warith A.S. Radiochemical separation of ^{99}Mo from natural uranium irradiated with thermal neutrons / M.A.A. Al-Janabi, H.A. Kaleefa, M.G. Jalhoom, E.H. Abbas, A.S. Al-Warith // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry- 1987.- v. 111.- № 1.- с. 165-175.

55 Пат. 85402520.2, МПК G21G 19/46, G21F 9/00. Process for the recovery of molybdenum-99 from an irradiated uranium alloy target / Gerard Koehly, Charles Madic ; Commissariat A L'energie Atomique. – FR № 8420011 ; заявл.: 28.12.1984 ; опубл. 17.12.85. Фр.

56 Vysokoostrovskaja, N.B. Sorption processes for production of Mo-99 and Tc-99m used in medicine / N.B. Vysokoostrovskaja, A.V. Egorov, M.P. Zykov et al. // Proceedings of the 3rd international symposium on technetium in chemistry and nuclear medicine, Sept. 6-8, 1989.-Padove, Italy.-v. 3.-p. 331-317.

57 Kubota, M. Preparation of ^{99}Mo , ^{132}Te isotopes and $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{132}I generators / M. Kubota, H. Amano // Journal of Radioanalytical Chemistry.-1977.-v. 40.-№ 1-2.-p. 41-49.

58 Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. ч. III. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е. М., «Высш. школа», 1976. 321 с.

59 Kurata, Y. Fission Product Release from Triiso-coated UO₂ Particles at 1940 to 2320 °C / Y. Kurata, K. Ikawa, K. Imamoto // Journal of Nuclear Materials. -1981. -v. 98. -№1/2. -p. 107–115.

60 Motojima K. Separation of ^{99}Mo from Neutron — Irradiated UO₂ by Vacuum Sublimation: Apparatus and Recovery of ^{99}Mo / K. Motojima, M. Tanase // Applied Radiation and Isotopes.-1977.-v. 28.-№ 5.-p. 485-489.

- 61 А.с. 197786 Чехословакия, МПК G 21 C 1/02. Method of obtaining ^{99}Mo from irradiated uranium oxides / Fisher M., Malek, Z. – № 14798428 ; заявл.: 31.01.1978 ; опубл. 1.05.82.
- 62 Munze R. Large scale Production of Fission ^{99}Mo using a Fuel Element of a Research Reactor as Starting Material / R. Munze, O. Hladic, G. Bernhard, W. Boessert, R. Schwarzbach // Applied Radiation and Isotopes.-1984.-v. 35.-№ 8.-p. 749-754.
- 63 Beyer, G.J. The Rossendorf Experiences in Fission-based Mo-99 Production [Электронный ресурс] / G.J. Beyer // International Atomic Energy Agency: сайт.-Режим доступа: <https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/Technical-Areas/RRS/documents/mo99/BEYERmo99CM.pdf>, свободный.-Загл. с экрана.-Яз. англ.
- 64 Пат. 3616391 Германия, МПК C01G 39/02. Process for the fine purification of fissionable molybdenum / Burck J., Ali S.H. ; Kernforschungezentrum Karlsruhe GmbH. –№ 20048123; заявл.: 15.05.86 ; опубл. 19.11.87.
- 65 Голецкий, Н.Д. Разработка и испытания процесса экстракционного извлечения молибдена-99 медицинского назначения из растворенных облученных урановых мишеней / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.С. Кудинов, И.В. Блажева, А.А. Мурзин, А.А. Наумов, М.С. Агафонова-Мороз, Ю.С. Федоров, Ю.А. Ворошилов, В.С. Ермолин, Н.Г. Яковлев, К.В. Бугров, М.В. Логунов, Г.Ш. Баторшин, С.В. Баранов // Радиохимия. 2015, т. 57, № 3, с. 247–259.
- 66 Голецкий, Н.Д. Разработка высокопроизводительного процесса экстракционного концентрирования ^{99}Mo из растворов облученных урановых блоков / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.С. Кудинов, И.В. Блажева, А.А. Мурзин, М.С. Агафонова-Мороз, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев, К.В. Бугров, О.Н. Макаров // Первая Российская конференция по медицинской химии (MedChem Russia-2013) с международным участием, 8-12 сентября 2013.-Москва.-с. 43.
- 67 Kurata, Y. Fission Product Release from Triiso-coated UO_2 Particles at 1940 to 2320 °C / Y. Kurata, K. Ikawa, K. Imamoto // Journal of Nuclear Materials.-1981.-v. 98.-№ 1/2.-p. 107-115.
- 68 Голецкий Н.Д. Экстракция молибдена растворами дибутилфосфорной кислоты в разбавителе из растворов азотной кислоты и других минеральных кислот / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, Е.А. Пузиков, И.В. Блажева, Л.Г. Маширов, И.В. Хонина // Радиохимия.-2010.-т. 52.-№ 4.- с. 346-353.
- 69 Michelsen, O.B. Rapid separation of cerium and molybdenum from fission products / O.B. Michelsen, D.C. Hoffman // Radiochimica Acta.-1966.-v. 6.-№ 3.-p. 165-167.

- 70 Salacz, J. Separation of fission products, particularly the production of fission molybdenum-99 / J. Salacz // *Revue IRE.*- 1985.- v. 9.- № 3.- p. 3-6.
- 71 Constantinescu, I. Extraktion von Mo(VI) aus was-sarigen Mineralsauren mit Di-(2-ethylhexyl)-phosphat in Kerosin / I. Constantinescu, M. Vladulescu, I. Constantinescu // *Frese-nius' Journal of Analytical Chemistry.*-1986.-v. 324.-№ 2.- p. 137-141.
- 72 Зильберман, Б.Я. Извлечение молибдена и некоторых других элементов гидроксамо-вами кислотами, растворимыми в 30 % трибутилфосфате и водных растворах / Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, А.А. Ахматов. Е.И. Инькова, Л.В. Сытник, Ю.В. Пале-ник, Н.Д. Голецкий // *Радиохимия.*-2000.-т. 42.-№ 3.-с. 228-231.
- 73 Zilberman, B.Ya. Dibutyl phos-phoric acid and its acid zirconium salt as an extractant for separation of transplutonium elements and rare earths and for their partitioning / B.Ya. Zilber-man, Yu.S. Fedorov, O.V. Shmidt, V.M. Esimantovskiy, D.N. Shishkin, E.A. Puzikov, O.N. Egorova, S.A. Rodionov, N.D. Goletskiy, G.R. Choppin // *Journal of Radioanalytical and Nu-clear Chemistry.*-2009.-v. 279.-№ 1.-p. 193-208.
- 74 Пат. 2080666 Российская Федерация, МПК G21C19/00. Способ обработки высокоак-тивных азотнокислых рафинатов от регенерации топлива АЭС/ Ахматов А.А., Зильбер-ман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. ; заявитель и правообладатель Научно-производственное объединение "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 93038611/25; заявл. 27.07.1993; опубл. 27.05.1997.
- 75 Зильберман, Б.Я. Извлечение молибдена и некоторых других элементов гидроксамо-вами кислотами, растворимыми в 30 % трибутилфосфате и водных растворах / Б.Я. Зиль-берман, Ю.С. Федоров, А.А. Ахматов. Е.И. Инькова, Л.В. Сытник, Ю.В. Паленик, Н.Д. Голецкий // *Радиохимия.*-2000.-т. 42.-№ 3.-с. 228-231.
- 76 Lasheen, T.A. Recovery of molybdenum from uranium bearing solution by solvent extraction with 5-Nonylsalicylaldoxime / T.A. Lasheen, M.E. Ibrahim, H.B. Hassib, A.S. Helal // *Hydro-metallurgy.*-2014.-v. 146.-p. 175-182.
- 77 Пилипенко, А. Т. Гидроксамовые кислоты (Аналитические реагенты) / А.Т. Пилипен-ко, О.С. Зульфигаров.-М.: Наука.-1989. - 312 с.
- 78 Икрамов, Х.У. Аддукты бензгидроксамата молибдена(VI) с органическими соединени-ями / Х.У. Икрамов, М.М. Хамраев, Н.К. Махмудова, Ш.Н. Буриходжаева, З.М. Мусаев, З.А. Парпиев // *Координационная химия.*-1979.-т. 5.-№ 6.-с. 855-859.

- 79 Tandon, S.G. Kinetics of the Acid Catalysed Hydrolysis of N-Substituted Hydroxamic Acids / S.G. Tandon, K.K. Grosh // *Bulletin des Societes Chimiques Belges*.-1982.-v. 91.-№ 5.-p. 398.
- 80 Di-Furia, F. On the mechanism of acid catalyzed hydrolysis of hydroxamic acids / F. Di-Furia, G. Modena, P. Serlmin // *Nouveau journal de chimie*.-1984.-v. 8.-№ 1.-p. 45-49.
- 81 Buglass, A.J. The acid-catalysed hydrolysis and protonation behaviour of hydroxamic acids / A.J. Buglass, H. Hudson, J.G. Tillet // *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*.-1971.-№ 1.-p. 123-126.
- 82 Subbarao, C. Acid-catalysed Hydrolysis of N-Phenyl-n-butyrohydroxamic Acid / Rao C. Subba, S.G. Tandon // *Indian Journal of Chemistry*.-1976.-v. 14A.-p. 765-769.
- 83 Berndt, D.C. Kinetics and mechanism of acidic and alkaline hydrolysis of hindered N-methylarylhydroxamic acids / D.C. Berndt, J.E. Ward // *The Journal of Organic Chemistry*.-1976.-v. 41.-p. 3297-3299.
- 84 Berndt, D.C. The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Benzohydroxamic Acid / D.C. Berndt, R.L. Fuller // *The Journal of Organic Chemistry*.-1966.-v. 31.-p. 3312-3314.
- 85 Bunnet, J.F. Kinetics of Reactions in Moderately Concentrated Aqueous Acids. I. Classification of Reactions / J.F. Bunnet // *Journal of the American Chemical Society*.-1961.-v. 83. № 24.-p. 4956-4967.
- 86 Bunnet, J.F. Linear free energy relationships concerning equilibria in moderately concentrated mineral acids: a simple method for estimating pK's of weak bases / J.F. Bunnet, F.R. Olsen // *Canadian Journal of Chemistry*.-1966.-v. 44.- №16.-p. 1899-1916.
- 87 Ahmad A., Socha J., Vecera M. Hydrolysis of benzohydroxamic acids / A .Ahmad, J. Socha, M. Vecera // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*.-1974.-v. 39.-№11.-p. 3293-3303.
- 88 Munson J.W. Nickel(II)-catalyzed and acid-catalyzed acetohydroxamic acid formation from acetic acid / J.W. Munson, K.A. Connors // *Journal of the American Chemical Society*.-v. 94.-№ 6.-p. 1979-1982.
- 89 Mollin, J. Mechanism of acid-catalyzed hydrolysis of hydroxamic acids / J. Mollin, T. Kucerova // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*.-1976.-V. 41.- P. 2885-2894.
- 90 Bender, M.L. Intermediates in the Reactions of Carboxylic Acid Derivatives. IV. The Hydrolysis of Benzamide / M.L. Bender, R.D. Ginger // *Journal of the American Chemical Society*.-1955.-v. 77.-№2.-p. 348-351.

- 91 Cao, X.J. Stability of acetohydroxamic acid in nitric acid / X.J. Cao, J.H. Wang, Q. Li, S.-D. Zhang // Atomic Energy Science and Technology.- 2014.-v. 48.-№ 11.-p. 1933–1937.
- 92 Wan, J.-H. γ -Ray radiolysis of acetohydroxamic acid in HNO_3 and its radiolytic products / J.-H. Wan, C. Li, Q. Li, M.-H. Wu, W.-F. Zheng, H. He // Nuclear Science and Techniques.- 2018.-V. 29.-№ 2.- DOI: 10.1007/s41365-018-0360-x .
- 93 Обухова, М.Е. О гидролизе капрингидроксамовой кислоты / М.Е. Обухова, М.Ф. Пушленков, В.Г. Воден // Радиохимия.-1970.-т. 12.-№ 6.-с. 900-901.
- 94 Воден, В.Г. Комплексообразование америция с кариногидроксамовой кислотой / В.Г. Воден, М.Е. Обухова, М.Ф. Пушленков // Радиохимия.-1969.-т. 11.-№ 6.-с. 644–650.
- 95 Gasparini G. The effect of N-substitution to the hydroxamic function of the Neo-alkylhydroxamic acids employed as selective extractant / G. Gasparini // Comitato Nazionale Energi Nucleare.-RT/CHJ (72)2 (1979).
- 96 Осянин, В.А. Окисление: учеб.-метод. пособ. / В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин.-Самар. гос. техн. ун-т. Самара.-2014.-90 с.
- 97 Мазуренко, Е.А. Справочник по экстракции / Е.А. Мазуренко.- Киев : Техніка.-1972. – 447 с.
- 98 Артыкбаев, Т.Д. Растворение молибдена в азотной кислоте / Т.Д. Артыкбаев, С. Имамходжаев, А.Н. Черниловская, Т.А. Черных // Химия и химическая технология редких и цветных металлов: сб. ст. – Ташкент: «ФАН», Узб. ССР.-1974.-с. 123-127.
- 99 Ботвинник, М.М. Определение жиров аминокислот гидроксамовой реакцией / М.М. Ботвинник, Е.В. Трошко // Журнал общей химии.-1962.-т. 32,-№5, с. 1372 – 1375.
- 100 Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений / Э. Упор, М. Мохай, Д. Новак // М.: Мир.-1985.- 359 с.
- 101 Аналитическая химия урана / Ред. Виноградов А.П // М.: Атомиздат.-1962.- 433 с.
- 102 Практикум по аналитической химии / Ред. Пономарев В.Д., Иванова Л.И. / М.: Высшая школа. –1983. – 271 с.
- 103 Бекман И.Н. Плутоний. Учеб. пособ. / И.Н. Бекман // М.: Изд-во МГУ.-2010. – 165 с.
- 104 Дозиметрические и радиометрические методики / Ред. Н.Г. Гусев, У.Л. Маргулис, А.Н. Марей, Н.В. Тарасенко, Ю.М. Ютуккенберг // М.: Атомиздат.-1966. – 444 с.
- 105 Степин, В.В./Анализ цветных металлов и сплавов / В.В. Степин, Е.В. Силаева, В.И. Курбатова // М.: Metallurgia.-1974.-63 с.

- 106 Гофман, Ф.Э. Автоматизация радиохимических экстракционных стандов / Ф.Э. Гофман, Р.Д. Гофман, А.Г. Евдокимов, С.А. Родионов, А.А. Тимошук, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов, Д.В. Рябков, Б.Я. Зильберман // Конференция «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке, 17-19 октября 2013 г. СПб.-с. 219-224.
- 107 Зильберман, Б.Я. Предварительные исследования динамических режимов в экстракционно-промывной группе блоков опытно-демонстрационного центра (ОДЦ) с использованием математического моделирования / Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, Е.А. Пузиков, Н.Д. Голецкий, Д.В. Рябков, А.С. Кудинов, И.В. Блажева, Д.Н. Кухарев // Радиохимия.-2014.-т. 56.-№ 6.- с. 497-505.
- 108 Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Мурзин А.А. Возможности экстракционного концентрирования ^{99}Mo с использованием раствора алифатических гидроксамовых кислот в спиртах / А.А. Наумов, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.С. Кудинов, А.А. Мурзин // Радиохимия.-2016.-Т. 58.-№ 4.-с. 340-349.
- 109 Голецкий Н.Д./Экстракция молибдена растворами ДБФК, ЦС ДБФК, ТБФ и их смесями из водных азотнокислых растворов применительно к переработке ОЯТ АЭС: дисс ... канд. хим. наук:02.00.14/Н.Д.Голецкий ; ФГУП НПО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина». –СПб, 2012. –155 с.
- 110 Кудинов А.С. / Комплектация отработавшего ядерного топлива реакторов АМБ и ВВЭР-440 для обеспечения их совместной радиохимической переработки на ПО «МАЯК»: дисс ... канд. техн. наук: 05.17.02/А.С. Кудинов ; АО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина». –СПб, 2015. –127 с.
- 111 Alcohols with Water: Solubility Data Series. IUPAC series v.15. Ed. A.F.M. Barton. Pergamon Press, Ox. – NY – Tor. – Syd. - Par. – Frank. 1984. 456 p.
- 112 Копкова Е.К., Щелокова Е.А., Громов П.Б., Тюремнов А.В., Короткова Г.В., Кадырова Г.И. Физико-химические свойства фосфорнокислых экстрактов и взаимная растворимость фаз в экстракционной системе с одноатомными алифатическими спиртами RON ($\text{R}=\text{C}_5\text{-C}_{10}$) - $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, А.В. Тюремнов, Г.В. Короткова, Г.И. Кадырова // Теоритические основы химической технологии.-2014.-т. 48.-№ 2-с. 228-238.
- 113 Воден, В.Г. Комплексование америция с капрингидроксамовой кислотой / В.Г. Воден, М.Е. Обухова, М.Ф. Пушленков // Радиохимия.-1969.-т. 11.-№ 6.-с. 644-650.

- 114 Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справ. изд. в 2 книгах / Ред. Баратова А.Н., Котильченко А.Я. – М.: Химия, 1997.
- 115 Глубоков, Ю.М. Место и роль алифатических спиртов среди экстрагентов тантала и ниобия / Ю.М. Глубоков, В.Ф. Травкин, Е.В. Коваль // Успехи современного естествознания.-2005.-№ 6.-с. 35-36.
- 116 Бакланова И.В. Экстракция ниобия и тантала октанолом в технологии редкометалльного сырья: дисс ... канд. техн. наук: 05.16.02 / И.В. Бакланова ; КНЦ РАН, ИХТРЭМС им. И.В.Тананаева. –Апатиты, 2004. –155 с.
- 117 Курц, А.Л. Одно - и двухатомные спирты, простые эфиры и их сернистые аналоги / А.Л. Курц, Г.П. Брусова, В.М. Демьянович // Методическая разработка для студентов кафедры органической химия. - М: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1999. - 65 с.
- 118 Голецкий, Н.Д. Экстракция молибдена растворами трибутилфосфата из пересыщенных азотнокислых растворов / Н.Д. Голецкий, Л.Г. Маширов, Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, Д.В. Рябков, М.Н. Макарычев-Михайлов, Е.А. Пузиков, И.В. Блажева // Радиохимия.-2010.-т 52.-№ 2.-с. 156-161.
- 119 Голецкий, Н.Д. Экстракция молибдена трибутилфосфатом из азотнокислых растворов / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.А. Лумпов, Е.А. Пузиков, Г.В. Сидоренко, А.А. Наумов, Т.И. Кольцова // Радиохимия.-2015.-т. 57.-№ 1.-с. 38-47.
- 120 Tkac P. Speciation of Molybdenum (VI) In Aqueous and Organic Phases of Selected Extraction Systems / P. Tkac, A. Paulenova // Separation Science and Technology.-2008.-v. 43.-№ 12.-p. 2641–2657.
- 121 Annual Report of Inst. for Nuclear Waste Disposal / Eds H. Geckeis, F. Stumpf.-2009.-p. 81–84.
- 122 Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского.- М.-Л.: Химия.-1965. — 1005 с.
- 123 Кузнецов, Г.И., Центробежные экстракторы ЦЭНТРЭК / Г.И. Кузнецов, А.А. Пушков, А.В. Косогоров.-М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева.-2000.-214 с.
- 124 Пат. 2575028 Российская Федерация, МПК C01G 39/00, G21F 9/04, B01D 11/04, C22B 3/26. Способ экстракционного выделения молибдена из радиоактивных растворов / Наумов А.А., Голецкий Н.Д, Кудинов А.С., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А.; заявитель и правообладатель ОАО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2014131422/05; заявл. 29.07.2014; опубл. 10.02.2016.

125 Пат. 2624920 Российская Федерация, МПК G21F 9/04. Способ экстракционного выделения молибдена из радиоактивных растворов / Наумов А.А., Голецкий Н.Д, Кудинов А.С., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А.; заявитель и правообладатель АО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2016123896; заявл. 15.06.2016; опубл. 11.07.2017.

126 Наумов А.А. Особенности разложения гидроксамовых кислот в азотнокислых двухфазных системах со спиртами и ТБФ применительно к реэкстракции ^{99}Mo / А.А. Наумов, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.А. Мурзин // Радиохимия.-2017.-т. 59.-№ 6.-с. 525-533.

127 Schneider, J. Highly Active Liquid Waste concentration using the formaldehyde denization process in the French reprocessing plants / J. Schneider, Ph. Bretault, M. Masson, A. Juvenelle, E. Bosse, C. Huel //Proc. Intern. Conf. "Global 2009", September 06-11, 2009.-Paris, France.-p. 244-249.

128 Пат. 2522544 Российская Федерация, МПК G21F 9/00, G21F 9/04. Способ селективного извлечения радионуклидов из радиоактивных азотнокислых растворов / Наумов А.А., Голецкий Н.Д, Кудинов А.С., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А.; заявитель и правообладатель ФГУП НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2012124949/04; заявл. 15.06.2012; опубл. 20.07.2014.

129 Наумов, А. А. Исследование процесса растворения алюминиевых сплавов / А.А. Наумов, Н. Д. Голецкий // Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки – 2012», , 9-21 апреля 2012 г. СПб.-с. 81.

130 Наумов, А. А. Исследование процесса растворения алюминиевых сплавов / А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Ю.А.Ворошилов, М.В. Логунов // Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям, 9-14 сентября 2012 г. Озерск.-с. 61-62.

131 Zilberman, B.Ya. Separation of precipitate-forming elements during high level waste treatment using acidic zirconium salt of dibutyl phosphoric acid / B.Ya. Zilberman, Yu.S. Fedorov, O.V. Shmidt, N.D. Goletsky, I.V. Blazheva, D.N. Kukharev , N.V. Ryabkova, G.R. Choppin // Journal of Nuclear Science and Technology.-2007.-№ 3.-p. 423-430.

132 Программа «Statics» для расчета экстракционного каскада в стационарном режиме / Б.Я. Зильберман, Е.А. Пузиков, Ю.С. Федоров, А.С. Кудинов, Н.Д. Голецкий // Свидетельство о регистрации № 2014614168 (Бюлл. «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем» № 05, 2014).

133 Исходные для эскизной проработки технологии получения Мо-99 из российской мишени. АО РИ исх. №217-910-01/2324 от 18.08.16.

134 Зильберман, Б.Я. Развитие технологической структуры переработки облученного ядерного топлива АЭС водно-экстракционными методами, ее анализ и подходы к моделированию / Б.Я. Зильберман, Е.А. Пузиков, Д.В. Рябков, М.Н. Макарычев-Михайлов, А.Ю. Шадрин, Ю.С. Федоров, В.А. Симоненко // Атомная энергия.-2009.-т.107.-№ 5.-с. 273-285.

135 Пат. 2623943 Российская Федерация, МПК G22B 60/02, G22B 59/00, G22B 3/38. Экстракционная смесь для извлечения ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината переработки ОЯТ АЭС и способ её применения (варианты) / Голецкий Н.Д, Зильберман Б.Я., Наумов А.А, Романовский В.Н. ; заявитель и правообладатель АО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2016103546; заявл. 03.02.2016; опубл. 29.06.2017.

136 Matsumura, T. Current status of R&D on reprocessing and minor actinide separation process with CHON ligands in JAEA / T. Matsumura, Y. Bana, H. Suzukia, Y. Tsubataa, S. Hotokua, N. Tsutsuia, A. Suzukia, T. Toigawaa, T. Kurosawaa, M. Shibataa, T. Kawasakia, S. Ishiia // Presentation at: The 4th China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2017), July 17-21, 2017.-Lanzhou.-China.