



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МАЯК»
ФГУП «ПО «МАЯК»

На правах рукописи

Ворошилов Юрий Аркадьевич

Разработка технологии производства препарата молибден-99 на
ФГУП «ПО «Маяк»

02.00.14 – Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук
Бетенеков Николай Дмитриевич

Озерск - 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Применение молибдена-99. Основные производители.....	11
1.2 Способы наработки радионуклида молибден-99.....	14
1.2.1 Получение молибдена-99 по реакции (n, γ).....	14
1.2.2 Получение молибдена-99 из продуктов деления урана	15
1.2.3 Варианты получения ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из ^{100}Mo	16
1.3 Поведение молибдена в водных растворах	17
1.4 Применяемые для выделения молибдена массообменные процессы.....	19
1.4.1 Экстракционные методы.....	20
1.4.1.1 Экстракция анионообменными экстрагентами.....	20
1.4.1.2 Экстракция нейтральными экстрагентами.	22
1.4.1.3 Экстракция молибдена катионообменными экстрагентами.....	25
1.4.2 Сорбционные методы	27
1.4.2.1 Сорбция на ионообменных смолах и углях	27
1.4.2.2 Неорганические сорбенты для извлечения молибдена	29
1.4.3 Осадительные методы	32
1.4.4 Сублимационный метод.....	33
1.5 Некоторые реализованные технологические схемы выделения молибдена-99	33
1.5.1 Производство ^{99}Mo в лаборатории Чок-Ривер (CRL, Канада)	33
1.5.2 Производство ^{99}Mo в Национальном Институте Радиоэлементов (IRE, Бельгия).....	34
1.5.3 Производство ^{99}Mo в Mallinckrodt ECN (Нидерланды)	36
1.5.4 Производство ^{99}Mo в ГНЦ РФ-ФЭИ и НИФХИ (Россия).....	38
1.5.5 Базовый вариант технологической схемы ПО «Маяк», существовавший к началу работ (2002 год).....	39
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1 Методическая часть	43
2.1.1 Методика выполнения экспериментов	43
2.1.2 Материалы для массообменных процессов.....	45
2.1.3 Математическая и статистическая обработка результатов.....	49
2.1.4 Методика выполнения анализов	51
2.2 Оптимизация базовой технологии и проведение опытно-промышленных операций по получению препарата молибден-99 на установке «М» в 2002-2004 г.г.	53

2.2.1 Уточнение режимов сорбционного извлечения молибдена катионитом КРФ-20т-60	53
2.2.2 Определение оптимальных условий десорбции молибдена с катионита КРФ-20т-60 раствором пероксида водорода	56
2.2.3 Проведение комплексных лабораторных экспериментов по отработке технологии получения молибдена	57
2.2.4 Описание реализованной технологической схемы.....	62
2.2.5 Результаты опытно-промышленных операций наработки концентрата молибдена-99 ..	65
2.2.6 Результаты промышленных операций производства концентрата молибдена-99 для поставки в ФЭИ и изготовления генераторов радионуклида технеция-99m.....	73
2.3 Проработка и испытание экстракционного варианта переработки азотнокислого раствора облученной мишени	76
2.3.1 Оценка эффективности извлечения молибдена-99 экстрагентом на основе Д2ЭГФК....	77
2.3.1.1 Исследование поведения молибдена, урана, алюминия и других примесей в экстракционном процессе	77
2.3.1.2 Изучение влияния состава реэкстрагента на поведение иттрия, циркония и железа на стадии реэкстракции молибдена	84
2.3.1.3 Проработка вариантов организации экстракционного каскада	86
2.3.1.4 Расчет распределения элементов в ходе динамического противоточного процесса экстракции. Определение количества ступеней каскада	91
2.3.2 Разработка аппаратурно-технологической схемы экстракционного концентрирования молибдена-99 из раствора мишени органической смесью Д2ЭГФК и ТБФ в парафиновом разбавителе	94
2.3.2.1 Проработка вариантов повышения эффективности экстракционного процесса.....	95
2.3.2.2 Проверка аппаратурно-технологической схемы на имитационном растворе с использованием каскада центробежных экстракторов	101
2.3.2.3 Проверка работоспособности технологии экстракционного концентрирования молибдена-99 на растворе облученной мишени.....	104
2.4 Разработка и проверка сорбционной технологии выделения молибдена-99 с использованием неорганического сорбента Термоксид Т-5	113
2.4.1 Изучение зависимости сорбционных характеристик сорбента Т-5 от температуры прокаливания образца и содержания ZrO_2 в сорбенте	113
2.4.2 Проработка условий проведения первого сорбционного цикла	115
2.4.3 Проверка второго сорбционного цикла	118
2.4.4 Определение ресурса работы сорбента Т-5.....	119
2.4.5 Определение коэффициентов очистки молибдена от γ -активных примесей.....	124

2.4.6 Проверка двухциклического процесса извлечения молибдена на сорбенте Т-5	124
2.4.7 Результаты опытной операции получения концентрата молибдена-99 с использованием неорганического сорбента Термоксид Т-5	125
2.5 Разработка технологической схемы и результаты опытно-промышленных операций по получению препарата молибден-99 в 2012-2013 годах.....	132
2.5.1 Проработка стадии осветления раствора облученной мишени методом фильтрации	132
2.5.2 Разработка и оптимизация сорбционных циклов очистки молибдена	135
2.5.2.1 Оценка возможности использования альтернативных катионообменных материалов	136
2.5.2.2 Поиск бессолевого реагента для десорбции молибдена с сорбента Т-5	138
2.5.2.3 Проверка возможности анионообменной очистки молибдена.....	139
2.5.2.4 Исследование свойств импрегнированных сорбентов на основе фосфорилсодержащих подандов	141
2.5.2.5 Комплексная проверка варианта катионо- анионообменной схемы аффинажа молибдена на основе сорбентов Термоксид Т-5 и Lewatit MP-500	144
2.5.2.6 Уточнение условий сорбционного выделения молибдена на анионите Lewatit MP-500	145
2.5.2.7 Проработка режимов стадий термической обработки препарата молибдена и его передачи в камеру фасовки.....	149
2.5.3 Результаты испытаний разработанной технологической схемы производства молибдена-99 и оборудования установки «М» завода РТ-1 в 2012 г.г.....	151
2.5.4 Определение качества полученного препарата молибден-99	155
2.5.5 Разработка стадии сублимационного аффинажа молибдена.....	158
3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	170
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	172

Введение

Актуальность работы:

Прикладное значение изотопа молибден-99 (^{99}Mo) определяется получением из него радионуклида технеций-99m ($^{99\text{m}}\text{Tc}$), который в течение последних 40 лет остается наиболее широко используемым в ядерной медицине радионуклидом. Это объясняется практически идеальным сочетанием его ядерно-физических свойств с возможностью ежедневного получения радионуклида из генератора непосредственно в клинике и синтеза большого количества простых, комплексных соединений, коллоидных препаратов, которые могут быть использованы в самых различных клинических ситуациях.

В настоящее время мировое потребление этого радионуклида составляет около 10 тыс. Ки ^{99}Mo в неделю. Получаемый непосредственно в клиниках с помощью генератора, заряженного ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ применяют в более чем в 80 % радиодиагностических процедур. Во всем мире ежегодно осуществляют около 30 млн. таких процедур. Поэтому производство данного радионуклида остается крайне актуальной задачей, а продукция имеет на рынке устойчивый спрос с постоянным трендом к повышению последнего.

Россия занимает скромное место на рынке медицинских изотопов. За последние годы российская доля такого вида продукции не превышала 1 % от мирового объема потребления. Положение России в глобальном производстве ^{99}Mo заметно контрастирует с ситуацией на рынке других изотопов. Например, предприятия ГК «Росатом» выпускают более 20 % объема всех промышленных изотопов в мире, а по некоторым из них (гелий-3, никель-63, америций-241) доля России составляет все 100 % [1].

До недавнего времени основной спрос на изотоп ^{99}Mo в России покрывался за счет производств, расположенных в обнинском филиале Государственного научного центра Российской Федерации – Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (далее - НИФХИ) и Государственном научном центре Российской Федерации - Физико-энергетическом институте имени А.И. Лейпунского (ФЭИ). В 2002 году, в связи с выводом из эксплуатации реактора ФЭИ, наработку ^{99}Mo осуществляли только на одном реакторе. При этом отсутствовало дублирующее производство достаточной мощности. В период его останова, чтобы не срывать контракты на поставку генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$, производители данной продукции - НИФХИ и ФЭИ были вынуждены закупать ^{99}Mo у других производителей (в основном в ЮАР). С 2010 года в ОАО «Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (НИИАР) также проводились работы по созданию производства ^{99}Mo на основе технологии фирмы ITD (Германия), о чем достаточно много упоминалось в Интернет - ресурсах. До настоящего времени нет точной информации о постоянном выпуске продукта

этим предприятием и достигнутой производительности. Согласно [2] пуск первой очереди производства ^{99}Mo в НИИАР состоялся 18 декабря 2010 года, а согласно [3] – с 2012 года.

Периоды полураспада ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ составляют соответственно 66 и 6 ч, что накладывает определенные требования на производство и обуславливает его особую специфику.

В связи с огромным значением $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в медицинской практике уже более 30 лет на ФГУП «ПО «Маяк» проводился поиск оптимального способа наработки его материнского нуклида ^{99}Mo из облученных урановых мишеней (блоков). Изначально данная работа осуществлялась с участием специалистов ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (далее - РИ). Разработчики технологии, учитывая специфику производства Завода радиоактивных изотопов (ЗРИ), предложили реализовать технологическую схему на основе сорбционных процессов. Однако окончательный вариант технологии долго не могли выбрать, постоянно шел поиск наиболее пригодных сорбционных материалов, из различных соображений часто изменяли последовательность сорбционных циклов. В итоге к началу 2000-х годов существовал вариант технологической схемы, включающий стадию растворения блока и три последовательных сорбционных цикла на основе сорбентов КРФ-20т-60 (далее по тексту – «КРФ»), алюмогеля и твердого экстрагента (силикагеля, импрегнированного Д2ЭГФК).

Данная технология была реализована на установке «Молибден» (цех производства радиоактивных изотопов, который в то время входил в состав ЗРИ, а ныне административно относится к радиохимическому заводу), и в 1993 году были проведены опытные операции по наработке ^{99}Mo . Результаты операций были не совсем удачными. Проблемы возникали на стадии растворения блока, где происходили потери целевого компонента до 30 % от его расчетного содержания в блоке. С ростом числа операций потери увеличивались.

Определенные трудности возникали на третьем цикле, поскольку на нем использовали сорбент (силикагель импрегнированный Д2ЭГФК) самостоятельного изготовления, требовавший контроля качества перед каждой операцией.

В связи с вышеупомянутыми причинами выход ^{99}Mo был весьма нестабилен. Требуемого качества препарата по большинству показателей достичь не удалось.

Кроме этого, возникли проблемы с системой газоочистки, которая не обеспечила требований по ограничению выбросов радиойода. Поэтому после завершения опытных операций установка была остановлена на длительную реконструкцию. К тому времени все ранее использовавшиеся на установке сорбционные материалы были сняты с производства.

В 2002 году, в связи с выводом из эксплуатации реактора в ФЭИ и возникшим дефицитом ^{99}Mo в России, на ФГУП «ПО «Маяк» вновь встал вопрос о доработке технологии и пуске установки «Молибден». Подобная ситуация сложилась после остановки в мае 2009 года реактора NRU (National Research Universal Reactor) в Канаде, обеспечивающего больше

половины мировой потребности в радиоактивных изотопах медицинского назначения. Эта остановка вызвала резкую нехватку медицинских изотопов во всем мире, что подстегнуло продолжение работ по доработке технологии производства ^{99}Mo на ФГУП «ПО «Маяк» в 2010 году.

Цель работы:

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы являлась разработка технологии производства ^{99}Mo на основе существующей на ФГУП «ПО «Маяк» установки «Молибден», позволяющей нарабатывать препарат ^{99}Mo фармакопейного качества с приемлемым технологическим выходом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи.

Научные задачи:

1 Выбор и обоснование массообменных процессов для реализации отдельных стадий переработки раствора облученного блока, концентрирования целевого компонента и его аффинажной очистки, а также технологической схемы производства препарата молибден-99 на ФГУП «ПО «Маяк» в целом.

2 Поиск и исследование новых доступных сорбционных и/или экстракционных материалов, обеспечивающих наиболее полное выделение молибдена и очистку его от сопутствующих стабильных и радиоактивных примесей. Выбор оптимальных материалов.

3 Разработка способа реализации выбранных массообменных процессов на существующем оборудовании установки «Молибден» с минимально возможными доработками.

4 Проведение комплексной проверки разработанных переделов и всей технологической схемы на стендовых установках и оборудовании установки «Молибден» с использованием модельных растворов и реальных технологических продуктов (растворов облученных блоков).

5 Проверка окончательного варианта технологии на установке «Молибден» с наработкой препарата ^{99}Mo , подтверждение его качества при пробной зарядке генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Научная новизна:

1 Исследованы сорбционные и экстракционные свойства ряда массообменных материалов по отношению к молибдену и сопутствующим стабильным и радиоактивным примесям, присутствующим в растворе облученного уранового блока.

2 Изучены и предложены оптимальные условия проведения стадий переработки раствора облученного блока, концентрирования и аффинажной очистки ^{99}Mo с использованием выбранных массообменных процессов.

3 Разработан и проверен состав нового экстракционно-хроматографического материала для селективного извлечения ^{99}Mo из азотнокислых продуктов, который может быть использован для решения различных аналитических задач.

4 Выявлен синергетный эффект экстракционной смеси Д2ЭГФК и ТБФ по отношению к урану и антагонистический эффект по отношению к сопутствующим примесям – Y, Eu, Al и Hg.

Практическая значимость работы:

1 Подобраны эффективные современные неорганические сорбенты и ионообменные смолы для извлечения Mo из азотнокислого раствора облученного уранового блока, концентрирования и очистки данного целевого компонента. Предложены варианты реализации процессов с использованием данных сорбционных материалов в производстве.

2 Разработан и испытан экстракционный вариант процесса выделения, концентрирования и очистки Mo. Показана возможность реализации процесса на каскаде центробежных экстракторов с вынесенными приводами, в том числе в режиме рефлексирования Mo в составе его реэкстракта через головной экстрактор.

3 Разработана и реализована стадия сублимационной очистки Mo с переводом компонента в виде триоксида молибдена (MoO_3) в газовую фазу и его последующим улавливанием.

4 Предложена технологическая схема производства ^{99}Mo на базе существующей на ФГУП «ПО «Маяк» установки «Молибден». В соответствии с новой схемой обновлено и модернизировано внутрикамерное оборудование, внесены изменения в основное технологическое оборудование, расположенное в каньоне.

5 Проведена промышленная наработка концентрата ^{99}Mo и его поставка в течение августа - сентября 2003 года в ФЭИ для зарядки генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в период останова реактора в ФЭИ.

6 Продемонстрирована возможность наработки ^{99}Mo по вновь разработанной технологии с получением препарата, соответствующего требованиям зарубежных производителей. Качество препарата подтверждено в ФЭИ при пробной зарядке генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

На защиту выносятся:

1 Результаты исследований сорбционных и экстракционных свойств массообменных материалов по отношению к Mo, U и сопутствующих стабильных и радиоактивных примесей.

2 Режимы реализации технологического процесса с использованием изученных массообменных материалов, а также прошедшие экспериментальную проверку стадии (переделы) выделения, концентрирования и аффинажа Mo.

3 Результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии производства ^{99}Mo .

4 Технологическая схема производства препарата молибден-99 на ФГУП «ПО «Маяк».

Личный вклад автора:

Автор в течение 15 лет принимал непосредственное участие в исследованиях, проводимых в направлении разработки и оптимизации технологии производства ^{99}Mo на ФГУП «ПО «Маяк», в проработке основных технических решений по дизайну внутрикамерного оборудования установки «Молибден», в практической реализации разработанной технологической схемы на производстве, а также в проведении опытных операций по подтверждению работоспособности промежуточных вариантов и итоговой технологии.

Апробация работы:

Результаты работы представлены в виде докладов на IV Российской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2003» (г. Озёрск, 2003 год); II Молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (г. Озёрск, 2003 год); научно-практической конференции «I Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям» (г. Озёрск, 2004 год); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твёрдого тела» (г. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005 год); V Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006» (г. Дубна, 2006 год); VII Международном симпозиуме по технецию и рению (г. Москва, 2011 год); Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (г. Екатеринбург: УрФУ, 2011 год); V Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озёрск, 2012 год); VII Российской научно-технической конференции по радиохимии «Радиохимия - 2012» (г. Димитровград, 2012 год); XIII научно-практической конференции «Дни науки - 2013» (г. Озёрск, ОТИ НИЯУ МИФИ, 2013 год); I Российской конференции по медицинской химии «MedChem Russia-2013» (г. Москва, 2013 год); XIV научно-практической конференции «Дни науки - 2014» (г. Озёрск, ОТИ НИЯУ МИФИ, 2014 год); II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (г. Екатеринбург, УрФУ, 2014 год); VIII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2015» (г. Железногорск, 2015 год).

Публикации:

По теме диссертации получено 4 патента, опубликовано 5 печатных работ в журналах, рекомендуемых ВАК, 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 95 наименований. Материал работы изложен на 179 страницах печатного текста, включает 45 рисунков и 72 таблицы.

1 Литературный обзор

1.1 Применение молибдена-99. Основные производители

Ядерная медицина, базирующаяся на использовании радиоактивных изотопов в форме радиофармацевтических препаратов, источников излучения закрытого типа, а также на внешнем облучении, позволяет проводить многие исследования, диагностические и терапевтические процедуры лучше, проще и быстрее, чем любые другие традиционные методы.

Ключевым радионуклидом в ядерной медицине является ^{99m}Tc , образующийся при радиоактивном распаде материнского изотопа ^{99}Mo . Более 80 % радиодиагностических процедур (около 30 млн. медицинских процедур ежегодно во всем мире) для диагностики онкологических, сердечно-сосудистых и ряда других заболеваний проводятся с использованием препаратов, меченных ^{99m}Tc [4]. Структура рынков производства [5, 6] и потребления [7, 8] препарата приведена на рисунке 1.

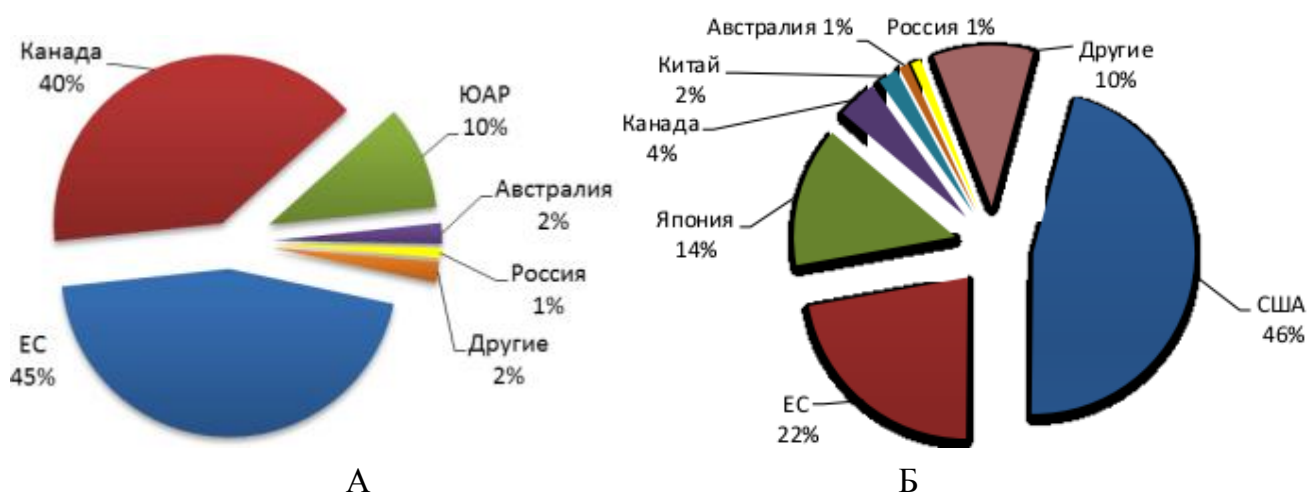


Рисунок 1 - Рынок производства (А) и потребления (Б) ^{99}Mo по странам (регионам)

Современный мировой спрос в размере около 10 тыс. Ки ^{99}Mo в неделю удовлетворяется, главным образом, за счет восьми реакторов. К ним относятся (в порядке убывания мощности производства): реактор BR2 в Бельгии, HFR в Нидерландах, NRU в Канаде, Safari в Южной Африке, LVR-15 в Чехии, MARIA в Польше, OSIRIS во Франции и OPAL в Австралии. Каждый из них способен облучать мишени в объеме, достаточном для еженедельного производства 1000 и более кюри ^{99}Mo [9].

На рынке переработки облученных мишеней (производителей ^{99}Mo) преобладают пять компаний (см. таблицу 1). К их числу относятся (в порядке убывания мощности переработки): Nordion (Канада), Covidien (Нидерланды), NTP (Южная Африка), IRE (Бельгия) и ANSTO (Австралия) [9].

Таблица 1 - Крупнейшие производители ^{99}Mo

Компания	Материал мишени	Доступная мощность, Ки/в неделю	Потенциальная мощность, Ки/год	Ожидаемые сроки конверсии на НОУ-мишени
AECL/Nordion (Канада)	ВОУ	7 200	374 400	Не планируется
ANSTO Health (Австралия)	НОУ	1 000	52 000	Изначально спроектировано для использования НОУ-мишеней
CNEA (Аргентина)	НОУ	900	46 800	Конверсия завершена
Covidien (Франция)	ВОУ	3 500	182 000	2015 г
IRE (Бельгия)	ВОУ	2 500	130 000	2015 г
NTP (ЮАР)	ВОУ/НОУ	3 500	156 000	2013 г
Примечание: Поскольку ^{99}Mo имеет малый период полураспада, то, как правило, при указании объемов производства (мощности) речь идет о шестидневном молибдене, т.е. активности радионуклида на шестые сутки с момента его отправки.				

Как видно из рисунка 1, Россия занимает скромное место на рынке медицинских изотопов. За последние годы российская доля такого вида продукции не превышала 1 % от мирового объема потребления. Положение России в глобальном производстве ^{99}Mo заметно контрастирует с ситуацией на рынке других изотопов. Например, предприятия ГК «Росатом» выпускают более 20% объема всех промышленных изотопов в мире, а по некоторым из них (гелий-3, никель-63, америций-241) доля России составляет все 100 % [1].

До недавнего времени основной спрос на изотоп ^{99}Mo в России покрывался за счет производства, расположенного в НИФХИ и ФЭИ. После останова реактора в ФЭИ отсутствовало дублирующее производство достаточной мощности. В период останова реактора-облучателя в НИФХИ, чтобы не срывать контракты на поставку продукции, НИФХИ был вынужден закупать ^{99}Mo в ЮАР [10].

Помимо НИФХИ, в России имеется еще три центра производства ^{99}Mo , которые указаны в таблице 2 [11].

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ получается из ^{99}Mo по следующей схеме (см. рисунок 2) [12].

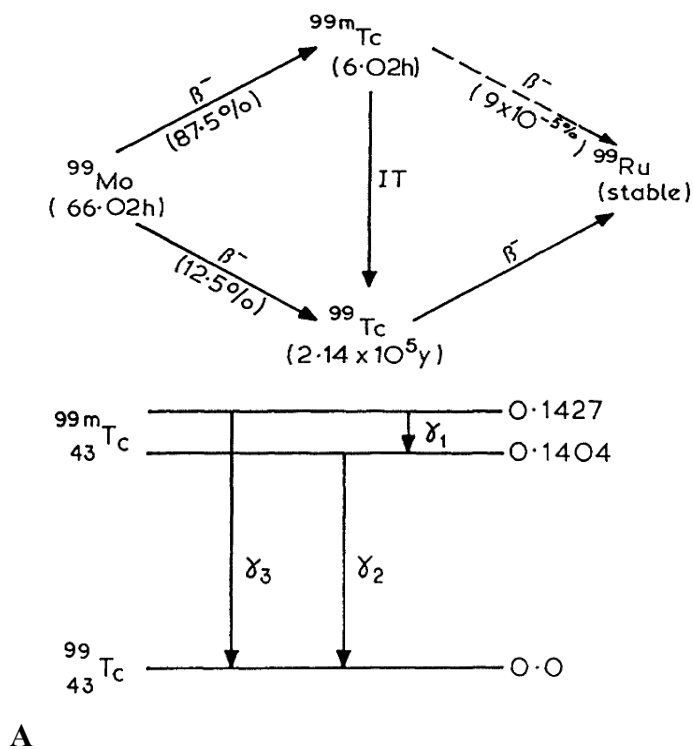
Периоды полураспада ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ составляют соответственно 66 и 6 ч [13].

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ обладает практически идеальными для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии ядерно-физическими свойствами: небольшой период полураспада и высокий выход (89 %) γ -квантов с энергией 140,5 кэВ [14]. Материнский радионуклид вполне доступен и получается несколькими ниже рассмотренными способами.

Из-за небольшого периода полураспада $^{99\text{m}}\text{Tc}$, что затрудняет транспортировку данного радионуклида, была разработана генераторная система $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. В настоящее время в клиники РФ поставляют генераторы двух типов КСУ-3 и ГТ-4К, сконструированных по одному принципу [15]. Данное устройство позволяет многократно получать лекарственную дозу короткоживущего изотопа по мере его накопления.

Таблица 2 - Российские производители ^{99}Mo

Производитель	Метод производства / реактор	Начало производства ^{99}Mo	Рыночный ориентир	Комментарии
НИИ ЯФ при ТПУ	Активационный / ИРТ-Т	1985 г [16]	Внутреннее потребление	Принадлежность- Министерство образования и науки РФ
РИ	Активационный / РБМК-1000	1997 г [17]	Внутреннее потребление	Институт работает в сотрудничестве с ЛАЭС, где на реакторе РБМК-1000 облучают Мо-98
НИФХИ	Осколочный / ВВР-ц	1985 г [18]	Внутреннее потребление / Экспорт	Институт сотрудничает с ФГУП «ГНЦ РФ ФЭИ», где производят генераторы $^{99\text{m}}\text{Tc}$
ГНЦ НИИАР	Осколочный / РБТ-10-2 [19]	2010 г (первая очередь) [20] 2012 г (вторая очередь) [21]	Внутреннее потребление / Экспорт	Сроки создания производства – 2010-2013 гг. [22].

Рисунок 2 - Схема распада ^{99}Mo (А) и изомерного перехода $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Б)

Большинство коммерческих генераторов используют хроматографическую колонку, в которой ^{99}Mo адсорбирован на оксиде алюминия. В результате β^- -распада из ^{99}Mo получается $^{99\text{m}}\text{Tc}$, который стабилизируется в химической форме пертехната ($^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$), не имеющего сродства к сорбенту, и элюируется изотоническим (0,9 %) раствором NaCl [14].

На рынке производителей генераторов ^{99m}Tc доминирующие позиции занимают две компании, Mallinckrodt (Нидерланды) и Lantheus Medical Imaging (США), контролирующие более 80 % мирового рынка [11]. В России генераторы ^{99m}Tc производятся на трех предприятиях – НИФХИ, ФЭИ и НИИ ЯФ при ТПУ (на последнем в незначительном объеме, только для обслуживания производства ^{99}Mo на самом предприятии) [23].

1.2 Способы наработки радионуклида молибден-99

Первоначально в качестве наиболее эффективных рассматривались два направления получения ^{99}Mo : «делительный» - из ПД урана по реакции $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ и «активационный» - путем накопления ^{99}Mo по реакции $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$. И в том и в другом случае мишень необходимо облучать в атомном реакторе с потоком нейтронов более $5 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Из продуктов деления U можно получить ^{99}Mo с большой удельной объемной активностью без изотопного носителя или с небольшой добавкой последнего, что весьма важно при изготовлении генераторов ^{99m}Tc . Однако работа с ПД требует специального оборудования и решения вопроса о захоронении отходов [24, 25, 26].

1.2.1 Получение молибдена-99 по реакции (n, γ)

Такие проблемы не возникают при получении ^{99}Mo по реакции (n, γ), но в этом случае окончательный продукт имеет относительно низкую удельную массовую активность вследствие присутствия изотопного носителя, что накладывает ограничения на количества ^{99}Mo адсорбированного в генераторах, а значит, и уменьшает возможность получать ^{99m}Tc с высокой удельной объемной активностью.

Возможно получение трех уровней удельной активности ^{99}Mo (для потока до $10^{14} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$):

- реакция (n, γ), природный Mo – около 1 Ки $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$;
- обогащенный Mo – 4 - 10 Ки $^{99}\text{Mo}/\text{г Mo}$;
- реакция (n, f), 10000-30000 Ки $^{99}\text{Mo} / \text{г Mo}$.

Важно, что при получении ^{99}Mo из ^{98}Mo в тепловом реакторе не образуются высокоактивные радионуклидные примеси в случае, если в качестве материала мишени используют Mo высокой химической чистоты.

Изотопный состав природного Mo (%): ^{92}Mo – 14,8; ^{94}Mo – 9,3; ^{95}Mo – 15,9; ^{96}Mo – 16,7; ^{97}Mo – 9,6; ^{98}Mo – 24,1; ^{100}Mo – 9,6.

Количество (и, следовательно, активность) примесных радионуклидов может быть снижена при использовании Mo с высоким обогащением по ^{98}Mo . Кроме того, ^{98}Mo можно

регенерировать и использовать многократно, так как стоимость его высока - более \$2000/г [24, 25, 26].

1.2.2 Получение молибдена-99 из продуктов деления урана

Удельная активность ^{99}Mo (Q) в расчете на 1 г всех изотопов Mo, накопившихся в урановой мишени за время облучения (t), определяется тем, что кроме ^{99}Mo при делении U образуются стабильные изотопы ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{100}Mo (суммарный выход которых составляет 18,1 %) [27]. Число указанных ядер пропорционально времени облучения. Поэтому удельная активность ^{99}Mo зависит только от времени облучения и убывает со временем. При $t = 1$ сут $Q = 112$ кКи/г Mo; при $t = 3$ и 6 сут Q составит 93 и 71 кКи/г Mo, соответственно. Теоретическая удельная активность «чистого» ^{99}Mo равна 480 кКи/г.

Таким образом, способ получения Mo из ПД урана обеспечивает возможность получения больших количеств целевого радионуклида (до десятков тысяч Кюри за один технологический цикл) с высокой удельной активностью.

Однако процесс переработки облученной урановой мишени связан с рядом проблем, среди которых основной является проблема образования радиоактивных отходов.

Выход ^{99}Mo в реакции деления составляет 6,1 % [27]. Общая активность облученной мишени более чем в 10 раз превышает активность ^{99}Mo . В таблице 3 показаны основные осколочные примесные радионуклиды (по отношению к ^{99}Mo).

Кроме вопроса обращения с этими изотопами (в газообразном, жидком и твердом состоянии) необходимо также решать вопросы очистки конечного продукта ^{99}Mo от всех этих изотопов. Наряду с проблемами очистки ^{99}Mo от ПД в этом варианте возникают проблемы очистки также от альфа-радионуклидов, к содержанию которых в ^{99}Mo предъявляются очень жесткие требования. Так, их активность не должна быть более $10^{-8} - 10^{-9}$ % относительно активности ^{99}Mo .

Альфа-активность в облученной мишени определяется в первую очередь присутствием в исходном U изотопа ^{234}U - дочернего изотопа ^{238}U . Изотоп ^{234}U остается в значительных количествах и в обогащенном ^{235}U . Остальная альфа-активность определяется накоплением трансурановых элементов (ТУЭ) (например, ^{239}Pu) в ходе облучения U в потоке нейтронов. Накопление ТУЭ можно уменьшить за счет использования обогащенного ^{235}U (более 90%). Однако, как уже указывалось выше, основной вклад в альфа-активность мишени дает ^{234}U , поэтому использование низкообогащенного U в ряде случаев следует считать целесообразным.

Таблица 3 - Основные осколочные радионуклиды (кроме ^{99}Mo), образующиеся после шестидневного облучения ^{235}U

Радионуклид	$T_{1/2}$, сут	Выход, %	Относительная активность (к ^{99}Mo)	
			через 1 сут	через 2 сут
^{89}Sr	50,55	4,84	0,102	0,130
^{91}Sr	0,395	5,84	0,277	0,0616
$^{91\text{m}}\text{Y}$	0,0347	Дочерний ^{91}Sr	0,1595	0,036
^{91}Y	58,51	То же	0,1130	0,144
^{95}Zr	63,98	6,5	0,1095	0,139
^{95}Nb	35,05	Дочерний ^{95}Zr	0,013	0,016
^{103}Ru	39,06	3,04	0,0807	0,102
^{106}Ru	368,2	0,39	0,0012	0,0015
^{103}Rh	0,039	Дочерний ^{103}Ru	0,0807	0,102
$^{131\text{m}}\text{Te}$	1,25	0,286	0,011	0,0082
^{132}Te	3,25	4,29	0,677	0,704
^{131}I	8,04	2,89	0,288	0,34
$^{132}\text{I-}$	0,096	Дочерний ^{132}Te	0,677	0,704
^{133}I	0,845	6,7	0,794	0,450
^{135}I	0,278	6,31	0,141	0,015
^{133}Xe	5,29	6,7	0,868	0,98
^{135}Xe	0,381	6,55	0,287	0,06
^{140}Ba	12,79	6,29	0,448	0,546
^{140}La	1,68	Дочерний ^{140}Ba	0,378	0,322
^{141}Ce	32,38	5,84	0,187	0,235
^{143}Ce	1,404	5,95	0,926	0,727
^{147}Nd	11,06	2,23	0,178	0,215

Большинство крупных производителей ^{99}Mo пока используют высокообогащенный уран (ВОУ) ($\geq 90\%$ ^{235}U). Вместе с тем многие страны не располагают запасами высокообогащенного U и развивают технологии, основанные на использовании обедненного сырья или альтернативные технологии [24, 25, 26]. Тем не менее, вероятно, объемы использования ВОУ будут снижаться в связи с усилением режима нераспространения. Так, в связи с существующими договоренностями с 2016 года производство молибдена должно осуществляться только из урана с обогащением менее 20%. С этой же причиной связана тенденция на конверсию реакторов в направлении использования низкообогащенного топлива. Данные работы активно пропагандируются и финансируются США.

1.2.3 Варианты получения ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из ^{100}Mo

Одним из альтернативных способов получения ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ может быть облучение мишеней ^{100}Mo на ускорителях протонами (или дейтронами). Накопление ^{99}Mo при этом идет по реакциям:





$^{99\text{m}}\text{Tc}$ образуется по реакции:



Так, например, на сильнопоточных ускорителях (~100 мкА) за 1 ч их работы при облучении ^{100}Mo (97 % обогащения) можно получить около 20 Ки $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и около 470 мКи ^{99}Mo . Известно также, что выход этих нуклидов увеличивается с увеличением содержания ^{100}Mo в облученной мишени. Так, при переходе от мишени с естественным Мо к мишени с Мо 97 % -го обогащения выход ^{99}Mo увеличивается примерно в 10 раз, т.е. пропорционально фактору обогащения [28].

Также возможна наработка ^{99}Mo в атомном реакторе на быстрых нейтронах (при кинетических энергиях нейтронов около 14 МэВ), так сечение захвата нейтронов реакции $^{100}\text{Mo} (\text{n}, 2\text{n}) ^{99}\text{Mo}$ составляет 1400 мбарн, что выше, чем для аналогичной реакции на ^{98}Mo [26].

По мнению авторов работы [25], дешевым и практически неограниченным источником получения ^{100}Mo может служить реакторный Мо, накапливающийся в отходах от переработки топлива АЭС. Содержание ^{100}Mo в реакторном молибдене составляет 28 % по сравнению с 9 % в естественном. Использование 1 г Мо из отходов переработки топлива АЭС может позволить получать до 3 Ки ^{99}Mo при облучении мишени на его основе в течение суток в сильнопоточных циклотронах. Однако реализовать данный способ будет проблематично в связи с высокой активностью образующихся при переработке ОЯТ отходов.

1.3 Поведение молибдена в водных растворах

В водных растворах Мо может находиться в степенях окисления от +3 до +6. Возможно двухвалентное состояние, но оно реализуется лишь в комплексах Мо с лигандами π-кислотного типа. Низшие степени окисления (+3 и +5) неустойчивы и существуют в присутствии сильных восстановителей или комплексонов (Мо(V) более устойчив, нежели Мо(III)). Четырехвалентный Мо обладает еще более малой устойчивостью, вследствие быстрого диспропорционирования до трех- и пятивалентного состояния. Мо(V) устойчив в водных растворах в отсутствие окислителей (кислорода, нитрат-иона). Наиболее устойчивой (и наиболее изученной) степенью окисления является Мо(VI).

Для разработки технологии выделения Мо из сложных солевых растворов необходимо знать его формы состояния в водных растворах. Основными процессами, которые будут определять физико-химическое поведение Мо при межфазном распределении в водных растворах, являются процессы гидролиза и комплексообразования.

Анализ литературных данных [29, 30] показывает большое разнообразие и противоречивость приведенных в литературе констант гидролиза и комплексообразования Mo(VI), что затрудняет прогнозирование сорбционного поведения Mo в различных растворах.

В разбавленных растворах (при концентрации Mo меньше 10^{-5} моль/л) состояние Mo не осложнено процессами полимеризации. Распределение форм состояния Mo в зависимости от значения pH, рассчитанное по представляющимся наиболее достоверными константам гидролиза [29], приведено на рисунке 3.

При pH от 2,5 до 4,5 идет накопление гидромолибдат-ионов HMoO_4^- , которые существуют вместе с MoO_4^{2-} , при pH от 1 до 2,5 преобладает форма H_2MoO_4 и при pH < 1 появляется катионная форма.

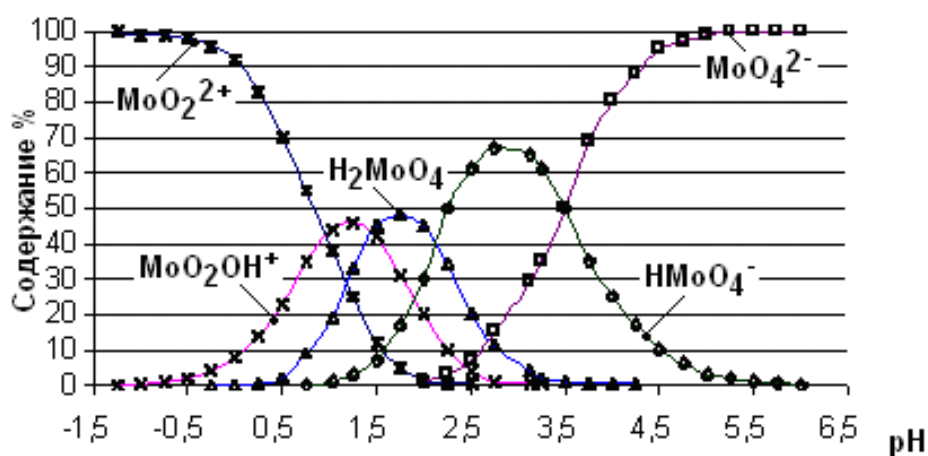


Рисунок 3 – Распределение ионных форм Mo(VI) в зависимости от концентрации ионов водорода ($\mu=0,1$)

В изоэлектрической точке, в которой значение pH по различным данным колеблется от 1,1 до 1,7, Mo распределен между анионной и катионной формой приблизительно поровну в растворах с низкой концентрацией Mo (при этом отсутствуют полимерные анионные формы) и смещается в область более низких pH при повышении концентрации Mo [30, 31]. Это связано с более высокой степенью полимеризации анионных форм по сравнению с катионными. Однако заметные количества катионов появляются в растворах уже при pH от 3 до 4. Состав соединений Mo в растворах минеральных кислот с pH более низким, чем соответствующий изоэлектрической точке, определяется природой кислоты.

В результате взаимодействия оксокатионов Mo с анионом минеральной кислоты могут образоваться комплексные анионы. Содержание комплексных анионов зависит от природы и концентрации кислоты: чем больше прочность координационной связи между оксокатионом Mo и анионом кислоты, тем ниже концентрация кислоты, при которой в растворе преобладают комплексные анионы. Так, в сернокислых растворах значительные количества комплексных

анионов образуются уже вблизи изоэлектрической точки, т.е. при любой концентрации серной кислоты преобладают комплексные анионы вида $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_n]^{(2n-2)-}$, в солянокислых растворах катионы преобладают до высоких концентраций HCl , а в хлорно- и азотнокислых растворах комплексные анионы не образуются вплоть до концентрации кислот 9 моль/л [31].

В концентрированных растворах молибдена происходит образование полимерных ионов, наиболее устойчивым из которых являются ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{22}^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}^{4-}$. Полимолибдаты получают при подкислении растворов нормальных молибдатов щелочных металлов и аммония в определенном интервале значений pH, например от 1 до 6,5. Изучению состава, природы и условий образования полимерных ионов, содержащих Mo, посвящено много работ, выводы которых существенно расходятся (преимущественно в отношении состава сложных ионов) [30, 31].

Многочисленные авторы на основании большого ряда работ дают следующую картину распределения форм состояния Mo в зависимости от его концентрации и величины pH (см. рисунок 4) [32].

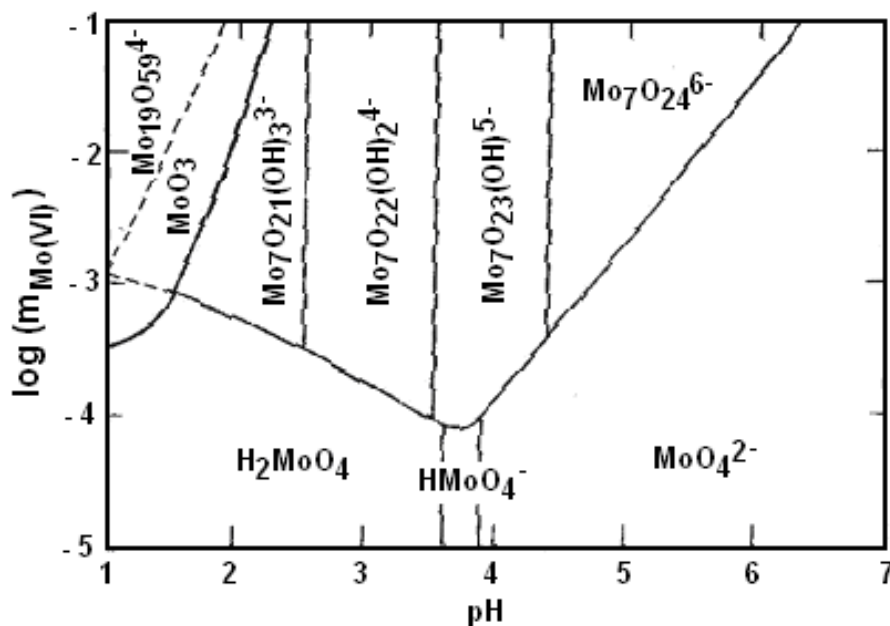


Рисунок 4 - Наиболее вероятное существование форм Mo(VI) ($\mu=3$)

Таким образом, кислотность раствора, общая аналитическая концентрация Mo являются факторами, определяющими формы состояния Mo в растворах, и, в конечном итоге, методы его извлечения и концентрирования.

1.4 Применяемые для выделения молибдена массообменные процессы

В литературных источниках содержится достаточно обширный объем информации о закономерностях массообменных процессов, используемых для решения задач выделения Mo

из растворов сложного состава, его концентрирования и очистки от сопутствующих примесей. Наиболее изученными и проработанными являются экстракционный и сорбционный методы.

1.4.1 Экстракционные методы

Многообразие форм состояния Мо в растворах позволяет использовать для его извлечения экстрагенты различных типов: анионообменные, нейтральные и катионообменные.

1.4.1.1 Экстракция анионообменными экстрагентами

Закономерности экстракции из щелочных, нейтральных и слабокислых растворов анионообменными экстрагентами – солями аминов и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) – аналогичны для Мо и других родственных анионов. Зависимость коэффициентов распределения от pH характеризуется кривыми, приведенными на рисунке 5 [33, 34]. Для извлечения металлов из нейтральных и щелочных растворов могут быть использованы только ЧАС, так как при $\text{pH} > 5-6$ соли аминов гидролизуются.

В области $\text{pH} > 8-9$ формы состояния Мо не изменяются (MoO_4^{2-}), поэтому коэффициенты распределения зависят только от концентрации конкурирующих анионов. При введении в раствор NaOH конкуренция аниона OH^- незначительна, коэффициенты распределения практически не зависят от pH; если же водный раствор подщелачивается Na_2CO_3 , то из-за увеличения концентрации ионов HCO_3^- коэффициенты распределения Мо уменьшаются при повышении pH. В интервале pH от 2 до 5 понижение pH сопровождается увеличением коэффициентов распределения Мо вследствие образования полимерных анионов и уменьшения их заряда.

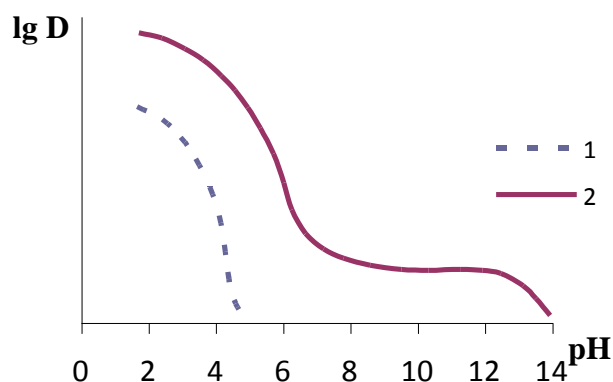


Рисунок 5 - Характер зависимости коэффициентов распределения Мо от pH при экстракции аминами (1) и четвертичными аммониевыми соединениями (2)

Закономерности экстракции Мо аминами и ЧАС из растворов с высокой концентрацией минеральной кислоты определяются природой последней (см. рисунок 6). В сернокислых растворах доминирующей формой Мо являются комплексные анионы, поэтому зависимость коэффициента распределения Мо от концентрации серной кислоты имеет монотонный

характер: коэффициент распределения уменьшается при повышении кислотности вследствие увеличения концентрации конкурирующих анионов HSO_4^- [35, 36].

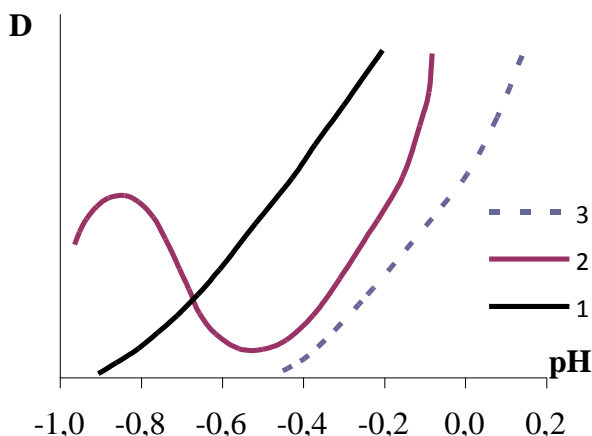
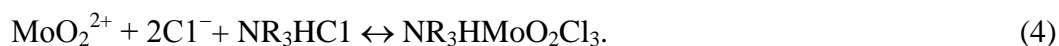


Рисунок 6 - Влияние концентрации серной (1), соляной (2) и азотной (3) кислот при экстракции Мо аминами и ЧАС

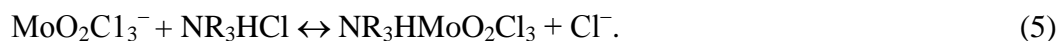
В солянокислых растворах значительные количества комплексных анионов Мо появляются в растворе лишь при высокой концентрации кислоты. Поэтому вблизи изоэлектрической точки присутствуют только полианионы и катионы Мо; увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению доли полианионов и снижению коэффициента распределения Мо.

В азотнокислых растворах комплексные анионы не образуются, поэтому экстракция Мо (в виде полианионов) возможна лишь при низких концентрациях кислоты (менее 1 моль/л) [36-40].

Хлориды аминов или ЧАС могут экстрагировать катионы по реакции присоединения, например:



Увеличение концентрации HCl (а следовательно, ионов Cl^-) способствует протеканию экстракции. И, наконец, в области наиболее высоких концентраций кислоты, когда преобладающей формой Мо в растворе становятся комплексные анионы, экстракция протекает по механизму анионного обмена:



А увеличение концентрации кислоты (ионов Cl^-) вновь ухудшает экстракцию. Таким образом, зависимость коэффициента распределения Мо от концентрации соляной кислоты имеет сложный характер: кривая $D = f([\text{HCl}])$ проходит через минимум при 2-4 г-моль/л и через максимум при 6-8 г-моль/л [37, 38, 39].

1.4.1.2 Экстракция нейтральными экстрагентами.

В зависимости от состояния Мо в водном растворе и состава последнего экстракция нейтральными экстрагентами может протекать по реакциям различного типа. Из слабодиссоциированных растворов Мо экстрагируется в виде нейтральных кислот: полимерных в случае достаточно высокой концентрации металла или мономерных - при низком его содержании.

В соответствии с предполагаемой стехиометрией взаимодействия экстрагента с Мо коэффициент распределения должен быть связан с концентрацией ионов H^+ зависимостью $D = f([H^+]^{2m-n})$ (без учета коэффициентов активности), т.е. экстракция анионов любого состава должна улучшаться при уменьшении рН. Поскольку в слабодиссоциированных растворах ($pH > 0$) $[H^+] \ll 1$, величина $[H^+]^{2m-n}$ тем больше, чем меньше показатель степени $2m-n$, т.е. чем меньше заряд аниона, то можно ожидать, что с заметными коэффициентами распределения экстрагируются только анионы с минимальным зарядом, образующиеся вблизи изоэлектрической точки ($z = 2$). Иными словами, значительное извлечение Мо в органическую фазу возможно лишь вблизи изоэлектрической точки. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты после достижения изоэлектрической точки приводит в случае Мо к уменьшению доли анионов в растворе и тем самым к снижению его экстрагируемости.

Таким образом, зависимость коэффициента распределения Мо от концентрации ионов H^+ должна иметь максимум вблизи изоэлектрической точки; положение максимума (как и положение изоэлектрической точки) практически не должно зависеть от природы минеральной кислоты; при экстракции из растворов с низкой концентрацией Мо максимум должен наблюдаться вблизи $pH = 2$, при повышении концентрации Мо значение рН, соответствующее максимуму, должно уменьшаться и одновременно, вследствие увеличения $[H^+]$, должна возрастать величина максимального коэффициента распределения. Экспериментальные данные подтверждают подобный характер зависимости коэффициента распределения Мо от рН и концентрации раствора (см. рисунки 7 и 8) [35, 40, 41, 42].

Закономерности экстракции Мо из сильноокислых растворов нейтральными экстрагентами так же, как солями аминов или ЧАС, определяются природой и концентрацией минеральной кислоты. При этом в зависимости от природы кислоты экстракция протекает по сольватному или гидратно-сольватному механизму. В азотнокислых растворах Мо присутствует преимущественно в катионной форме, экстракция протекает по сольватному механизму. Нейтральные экстрагенты, как правило, экстрагируют значительные количества азотной кислоты (HNO_3) даже при низких концентрациях ее в растворе. Поэтому уравнение экстракции можно представить в следующем виде:



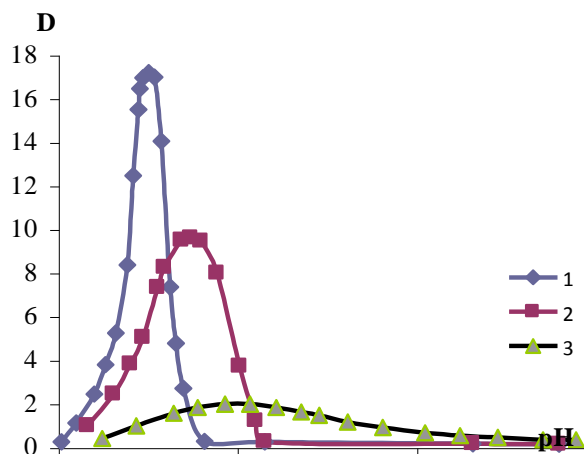


Рисунок 7 - Экстракция Mo(VI) ТБФ из растворов серной кислоты; исходная концентрация Mo, моль/л: 1 - 10^{-1} ; 2 - 10^{-2} ; 3 - $2 \cdot 10^{-3}$

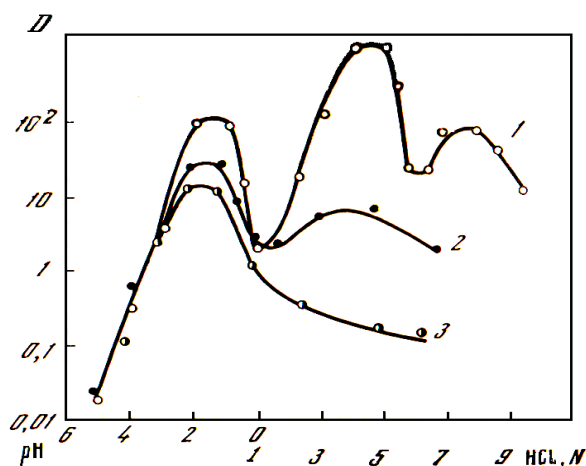
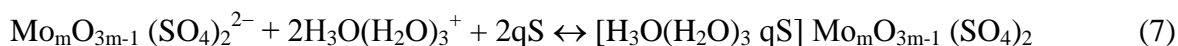
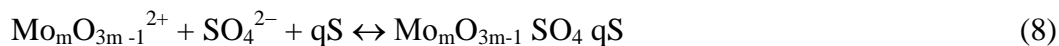


Рисунок 8 - Зависимость коэффициентов распределения Mo от концентрации кислот при экстракции 0,1 моль/л раствором ТАФФ в керосине. Концентрация Mo 0,01 моль/л; 1 - HCl; 2 - H_2SO_4 ; 3 - HNO_3

Поскольку прочность координационной связи оксокатионов Mo с анионом NO_3^- невелика, экстрагируемость Mo должна быть незначительной, причем в соответствии с уравнением экстракции коэффициент распределения должен уменьшаться при увеличении концентрации HNO_3 в растворе. Подобные закономерности наблюдаются при извлечении Mo из азотнокислых растворов фосфорорганическими экстрагентами: трибутилфосфатом [32] и триалкилфосфиноксидом (ТАФФ) [38] (см. рисунок 8). В сернокислых растворах преобладающей формой Mo являются комплексные анионы; серная кислота нейтральными экстрагентами извлекается незначительно. Экстракция комплексных анионов Mo протекает по гидратно-сольватному механизму и описывается уравнением:



Экстрагируемость комплексных анионов должна возрастать при увеличении концентрации кислоты. Однако двухзарядный комплексный анион, содержащий две сульфатные группы, обладает значительной гидрофильностью, и коэффициент распределения анионов близок к нулю вплоть до концентрации серной кислоты 12 моль/л. При низких концентрациях кислоты в растворе присутствует небольшое количество катионов, которые могут извлекаться в органическую фазу с образованием нейтральных сольватированных молекул:



Увеличение концентрации кислоты, с одной стороны, приводит к улучшению экстрагируемости катионов, а с другой - к уменьшению их количества. В результате зависимость коэффициента распределения Мо от концентрации серной кислоты имеет максимум при 2-4 моль/л H_2SO_4 ; в этой области коэффициент распределения достигает 0,2-0,3 при экстракции ТБФ и 6 при экстракции 0,1 моль/л раствором ТАФО в керосине (см. рисунок 8) [41].

Наиболее сложными выглядят закономерности экстракции Мо из солянокислых растворов. При концентрации кислоты от 1 до 4 моль/л доминирующей формой Мо в растворе являются катионы MoO_2^{2+} , экстракция которых протекает по сольватному механизму:



где S - простые эфиры, ТБФ и ТАФО.

Увеличение концентрации кислоты (и, следовательно, ионов Cl^-) приводит в соответствии с уравнением реакции к росту коэффициента распределения катионов. Однако повышение концентрации HCl приводит к увеличению количества комплексных анионов типа $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^-$ - которые становятся доминирующей формой при 7-8 моль/л HCl . В области концентраций соляной кислоты 3-6 моль/л комплексные анионы экстрагируются в значительно меньшей степени, чем катионы, поэтому зависимость коэффициента распределения Мо от концентрации кислоты проходит через максимум при 4-5 моль/л HCl (см. рисунок 8). В области высоких концентраций соляной кислоты (> 6 моль/л) механизм экстракции гидратно-сольватный; Мо переходит в органическую фазу в виде комплексной кислоты HMoO_2Cl_3 :



где S - ТБФ, кетоны и, по-видимому, ТАФО. Коэффициент распределения Мо при увеличении концентрации соляной кислоты до 8 моль/л растет, а затем уменьшается из-за конкуренции кислоты.

Таким образом, зависимость коэффициента распределения M_o от концентрации HCl имеет три максимума: при $pH = 1 - 2$ (экстракция полианионов), при 4 - 5 моль/л (экстракция катионов), при концентрации 7 - 8 моль/л (экстракция комплексных анионов) и два минимума - при концентрациях 1 и 6 моль/л (см. рисунок 8) [41].

1.4.1.3 Экстракция молибдена катионообменными экстрагентами

Закономерности катионообменной экстракции Mo из слабокислых растворов определяются равновесием двух процессов:

1) образованием катионов Mo из полимерных или мономерных анионов в водном растворе;

2) межфазным обменом катионов Mo на водород органической кислоты.

Заметные количества катионов Mo появляются в растворе лишь при довольно высоких концентрациях ионов водорода - при $pH < 4-5$, причем снижение pH приводит к увеличению доли катионов. В то же время известно, что увеличение концентрации ионов водорода затрудняет экстракцию: для двухзарядных катионов Mo $D_{Mo} = f([H^+]^{-2})$. В результате для извлечения Mo не могут быть использованы органические кислоты с малыми константами диссоциации, способные к катионному обмену лишь при высоких pH . Так, было установлено, что карбоновыми и нафтеновыми кислотами в интервале значений pH от 0 до 5 Mo практически не экстрагируется. Наиболее подробно изучена экстракция Mo Д2ЭГФК [35, 43]. Зависимость коэффициента распределения Mo от pH растворов, содержащих 0,01 моль/л металла, при экстракции раствором Д2ЭГФК в керосине приведена на рисунке 9 [44, 45].

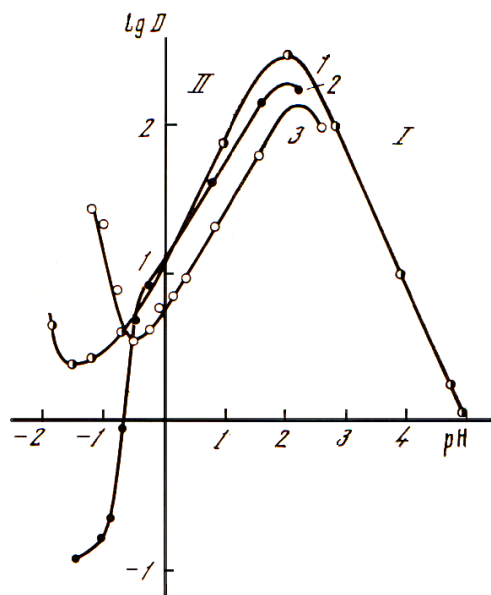
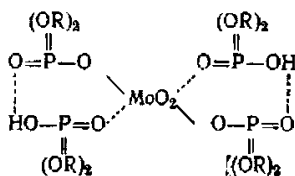


Рисунок 9 - Зависимость коэффициентов распределения Mo от pH равновесной водной фазы при экстракции Д2ЭГФК из: 1 - сернокислых растворов (0,136 моль/л Д2ЭГФК в керосине); 2 - солянокислых растворов (0,102 моль/л Д2ЭГФК); 3- азотнокислых растворов (0,096 моль/л Д2ЭГФК)

В слабокислых и умеренно кислых растворах (рН от 0 до 5) коэффициент распределения Мо одинаково зависит от рН при экстракции из серно-, соляно- и азотнокислых растворов; максимум экстракции наблюдается в интервале рН от 1,5 до 2,5. Характер зависимости коэффициента распределения Мо от концентрации ионов водорода определяется суммарной реакцией взаимодействия экстрагента с доминирующей формой Мо в растворе. Справа от максимума в слабокислых растворах с рН > 2,5–3 доминируют анионы $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и $\text{H}_n\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{(6-n)-}$ в растворах с высокой концентрацией Мо и HMoO_4^- - в разбавленных растворах.

Увеличение концентрации ионов водорода (уменьшение рН) приводит к улучшению экстракции Мо. В более кислых растворах (рН < 2) увеличение концентрации ионов водорода снижает коэффициент распределения Мо (см. рисунок 9). Экстрагируемый комплекс Мо имеет состав $\text{MoO}_2(\text{R}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{HR}_2\text{PO}_4$ [46]. Вода в состав соединения не входит. Наиболее вероятная структура комплекса выглядит следующим образом:



При высокой концентрации водородных ионов характер зависимости коэффициента распределения Мо от рН определяется природой минеральной кислоты. В азотно- и сернокислых растворах при увеличении концентрации кислоты коэффициент распределения уменьшается до минимального значения (при рН равном 0,5 и 1,5 соответственно) и затем вновь начинает увеличиваться; в солянокислых растворах коэффициент распределения уменьшается непрерывно, причем, начиная с рН = 0,5, скорость уменьшения его возрастает. В случае серно- и солянокислых растворов катионообменный механизм экстракции сохраняется вплоть до самых высоких концентраций кислот; в случае солянокислых растворов это подтверждается таким же, как при экстракции из слабокислых растворов, соотношением между числом молей Д2ЭГФК и Мо в насыщенной органической фазе, равным 4:1.

Увеличение коэффициента распределения при экстракции из сернокислых растворов с рН < -1,5, по-видимому, обусловлено ростом коэффициента активности Мо в водном растворе. Увеличение коэффициента распределения Мо при экстракции из азотнокислых растворов с рН < -0,5 объяснить изменением коэффициента активности Мо невозможно. Вероятно, в этой области Мо экстрагируется Д2ЭГФК по смешанному катионообменно-сольватному механизму (по аналогии с экстракцией уранилнитрата Д2ЭГФК). Этому предположению соответствует анализ насыщенной Мо при высокой концентрации HNO_3 органической фазы: молярное отношение $\text{Mo} : \text{NO}_3^- : \text{Д2ЭГФК} = 1:1:2$ (как в соединении $\text{MoO}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{HR}_2$).

1.4.2 Сорбционные методы

1.4.2.1 Сорбция на ионообменных смолах и углях

Сорбцию на ионообменных смолах широко применяют в гидрометаллургии и в радиохимии. В соответствии с возможностью существования Мо в растворах в различных формах, он может сорбироваться и катионитами, и анионитами. Однако применение катионитов малоэффективно, так как катионы (MoO_2^{2+} и др.) присутствуют в сравнительно кислых растворах ($\text{pH} < 1$), когда велика конкуренция H^+ -ионов. Кроме того, в технологических растворах зачастую в значительных концентрациях присутствуют другие конкурирующие катионы (Na^+ , NH_4^+ , и др.).

Многие авторы полагают, что для сорбции Мо из промышленных растворов наиболее эффективно использование анионообменных смол [47, 48, 49, 50, 51, 52]. Сильноосновные и слабоосновные смолы большей частью имеют максимальную сорбционную емкость по Мо в слабокислых средах в интервале pH от 5 до 2, т.е. в области существования в растворах полимерных анионов типа $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и др. При повышении концентрации кислоты емкость смол по Мо снижается вследствие конкурирующего действия аниона кислоты. Кроме того, снижение емкости в этом случае объясняется деполимеризацией полианионов Мо и частичным переходом анионных форм в катионные. Из нейтральных и слабощелочных растворов слабоосновные аниониты практически не сорбируют Мо, тогда как сильноосновные аниониты имеют достаточно высокую емкость при $\text{pH} = 10-12$.

Сорбционная емкость смолы по Мо в большой мере зависит от структуры смолы. Для некоторых смол поглощение крупных полимерных ионов Мо встречает стерические затруднения, вызванные сильным экранированием ионообменных групп или малыми размерами ячейки. Это иллюстрируется сопоставлением структуры и емкости по Мо (при сорбции из слабокислых растворов) трех сильноосновных анионитов (см. таблицу 4).

Таблица 4 Обменная емкость по Мо некоторых сильноосновных смол (концентрация в исходном растворе 1,0 г/л Мо, 0,1 моль/л H_2SO_4) [47]

Марка смолы	Объемная емкость, мг/л
АМ	530
IRA-410	380
АМ-П	98

Низкой емкостью обладает смола АМ-П, в которой активный азот сильно экранирован, с одной стороны, пиридиновым кольцом, с другой – высокомолекулярным углеводородным радикалом. Наиболее высокая емкость у смолы АМ, в которой азот слабо экранирован (его окружают три метильные группы); промежуточное положение занимает смола IRA-410. При

сорбции из слабощелочного раствора емкость смол АМ и АМ-П по Мо одинакова, так как в этом случае Мо сорбируется в виде простого молибдат-иона MoO_4^{2-} и структурные особенности этих двух смол не влияют на сорбируемость Мо. Лимитирующей стадией сорбции Мо обычно является диффузия ионов внутри зерен смолы, причем величины коэффициентов диффузии и констант скорости обмена зависят от структуры анионита. Так, для среднеосновного анионита ЭДЭ-10П величина коэффициента диффузии и константы скорости обмена на три порядка выше, чем для смолы АН-1 (при одинаковых размерах набухших частиц) [47].

Наиболее высокие параметры сорбции Мо получены для сильноосновной смолы АВ-16, несколько меньше для среднеосновной смолы ЭДЭ-10П и еще ниже для слабоосновных анионитов. В промышленной практике часто предпочитают использование слабоосновных или среднеосновных анионитов, хотя их емкость ниже емкости сильноосновных смол. Это объясняется возможностью элюирования Мо со слабоосновных смол 5-10%-ными растворами аммиака, тогда как сильноосновные смолы, более прочно удерживающие сорбированные ионы Мо, требуют применения для элюирования растворов щелочей. Кроме того, некоторые слабоосновные смолы отличаются высокой избирательной способностью в отношении полианионов Мо, например, смола АН-1 [47].

Высокой сорбционной способностью в отношении ионов Мо обладают некоторые сорта активированных углей [47, 48].

Из слабокислых растворов Мо лучше всего поглощается наименее совершенным катионитом – сульфоуглем, тогда как синтетические катиониты типа СБС, Ку-1 и др. имеют весьма малую емкость по Мо. Из этого следует, что поглощение Мо сульфоуглем преимущественно обусловлено молекулярной сорбцией, а не ионным обменом.

В таблицах 5 и 6 сопоставлены сорбционные свойства активированных углей различных марок. Максимальные емкости углей по Мо лежат в области $\text{pH} = 1-3$, отвечающей максимальной концентрации полимерных анионных комплексов Мо.

Таблица 5 - Сорбция Мо активированными углями и анионитом ЭДЭ-10п (концентрация Мо в исходном растворе 0,144 г/л, концентрация серной кислоты 0,1 моль/л) [48]

Марка сорбента	ДОЕ*, мг/г	ПОЕ*, мг/г	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Доступный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
ЛАМ	4,3	64	1,011	0,323
БАУ	16,7	119	1,495	0,344
КАУ	14,4	145	0,010	0,503
СКТ	14,1	180	0,949	0,626
N 1	28,8	300	2,584	0,941
ЭДЭ-10п	18,0	298	—	—
Примечание: *ДОЕ и ПОЕ – динамическая и полная обменная емкости.				

Таблица 6 - Сорбция Мо активированными углями различных марок (концентрация Мо в исходном растворе 1 г/л, концентрация серной кислоты 0,1 моль/л) [48]

Марка угля	Концентрация Мо в равновесном растворе, г/ л	ПОЕ, мг/г	Ст/Ср*
БАУ	0,579	107	185
КАД йодный	0,455	156	343
МКАД	0,437	164	376
Древесный уголь Б	0,320	211	659
АГ-3	0,30	215	716
СКТ	0,30	215	716
Древесный уголь А	0,276	228	826
ОУК кислый	0,274	229	836
ОУК щелочной	0,266	232	870
СКЛ	0,223	249	1116
Примечание: * Ст/Ср – соотношение концентраций компонента в сорбенте и в растворе.			

Однако с возрастанием концентрации Мо в растворе область оптимальных значений кислотности раствора расширяется. Кроме того, скорость поглощения Мо углями существенно выше, чем ионообменной смолой при примерно равной ионообменной емкости. Динамическая и полная обменная емкость по Мо зависят от структуры угля. ПОЕ растет с увеличением предельного объема сорбционного пространства (см. таблицу 5). Поскольку для крупных полимерных анионов Мо малодоступны мелкие микропоры, определяют сорбционную емкость переходные поры или крупные микропоры. Для сорбционного извлечения Мо из сернокислых растворов рекомендуют угли с широко развитой пористостью в области переходных и микропор типа СКТ и N1 (см. таблицу 5) [47].

Мо может быть десорбирован с активированного угля растворами щелочей.

1.4.2.2 Неорганические сорбенты для извлечения молибдена

Для очистки ^{99}Mo предлагались многочисленные неорганические сорбенты. Обзор ранних работ в этом направлении дан в [53]. Использование неорганического сорбента в конце процесса выделения и очистки ^{99}Mo практикуется довольно часто [26].

Из неорганических сорбентов наиболее широко применялись для выделения ^{99}Mo сорбенты на основе оксида алюминия [54, 55]. Такие сорбенты обладают высокой радиационной стойкостью, но кроме ^{99}Mo они сорбируют из слабокислых растворов (до 1 моль/л по кислоте) также анионные соединения других изотопов: Γ , RuO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} . В этом случае для повышения очистки целевого продукта проводят специфическую десорбцию примесных радионуклидов.

Рассматриваются также и многочисленные альтернативы – окислы Ti, Sn [56], гидратированная окись церия [57], силикат церия [58], вольфрамфосфат тория [59]. Для

дополнительной очистки от йода предлагались металлсодержащие мембранные фильтры [60] или окись алюминия, покрытая серебром [61].

В последнее время появились гранулированные сорбенты, синтезируемые золь-гель методом, составляющие реальную конкуренцию ионообменным смолам и другим маркам неорганических сорбентов. ЗАО НПФ «Термоксид» производит широкий круг неорганических сорбентов по уникальным технологиям [62, 63, 64, 65].

Высокая селективность ионообменников марки «Термоксид» обусловлена образованием на их поверхности химических соединений с примесями, усилением гидролиза и полимеризации примесей в фазе ионообменника, «цеолитным» и «ситовым» эффектами. Высокая радиационная, механическая и химическая устойчивость обеспечивает длительный ресурс работы данных ионообменных материалов, который в десятки и сотни, раз превышает ресурс органических ионообменных смол в аналогичных условиях. Основным показателем радиационной устойчивости является сохранение емкости, величины удельной поверхности и распределения поверхности по количеству и размерам пор. Исследованиями, проведенными в этой области, было показано, что действие облучения в реакторе на образцы данного класса сорбентов не приводит к изменению их структурных и ионообменных характеристик (радиационная стойкость не менее 10^7 Гр).

Наиболее оптимальным вариантом для реализации технологической схемы выделения ^{99}Mo является неорганический сорбент марки Термоксид-5 (Т-5), который удовлетворяет всем требованиям: высокая радиационная, механическая и химическая устойчивость в кислых средах. Сорбент Т-5 является высокодисперсным пористым телом, имеющим глобулярное строение, относится к классу переходнопористых сорбентов. Он обладает развитой удельной поверхностью ($70\text{-}150\text{ м}^2/\text{г}$), имеет кристаллическую структуру рутила или анатаза, минимально возможную поглотительную способность по отношению к U, ТУЭ и ПД и максимальную селективность и специфичность ($K_d \geq 10^3$ мл/г) к ^{99}Mo в кислых средах. По химическому составу сорбент марки Т-5, используемый для выделения радионуклида ^{99}Mo , представляет собой гидратированный твердый раствор оксидов Ti и Zr ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), содержащий до 8 мол. % ZrO_2 . По внешнему виду сорбент представляет собой сферические гранулы белого или желтоватого цвета размером 0,4-1,5 мм, обладающие хорошей механической прочностью.

По мнению специалистов УрФУ, являющихся разработчиками сорбционных технологий на основе Т-5, в различных средах данный сорбент может проявлять катионо- и анионообменные свойства [34, 35].

В работе [65] изучено термическое поведение сорбентов на основе гидратированной двуокиси титана (TiO_2), как наиболее действенного метода регулирования пространственной

структуры сорбента. Исследованы образцы гидратированного TiO_2 полученного золь – гель методом с различными добавками двуокиси циркония (ZrO_2) от 1 до 25 мольных процентов.

Гидратированный TiO_2 , полученный золь – гель методом, представляет собой глобулярное пористое тело, состоящее из кристаллических первичных частиц со структурой анатаза. Гидратированный ZrO_2 , скорее всего, располагается на поверхности первичных частиц, на границах между кристаллитами, а при большом содержании образует самостоятельную фазу. При термообработке протекают процессы дегидратации, фазовые превращения и перенос массы вещества, приводящие к существенным изменениям параметров пористой структуры и других свойств сорбента.

Результаты приведенных экспериментальных исследований позволяют констатировать стабилизирующее влияние добавок Zr на изменение свойств TiO_2 при термообработке. Увеличение содержания Zr смещает фазовый переход анатаз – рутил и начало процесса спекания в твердой фазе в область более высоких температур и затормаживает уменьшение удельной поверхности при термообработке. Повышение содержания Zr от 1 % до 5 % по отношению к Ti увеличивает термическую устойчивость сорбента. Дальнейшее увеличение содержания Zr не обеспечивает повышения стабилизирующего эффекта. К тому же увеличение доли фазы ZrO_2 , обнаруживаемой рентгеноструктурным анализом, приводит к разупрочнению материала при температурах выше 600 °С. У образца с содержанием 1 % Zr резкое увеличение механической прочности происходит после температуры 600 °С, у образцов с содержанием 5 % и 10 % Zr – после 700 и 900 °С соответственно. Увеличение механической прочности обусловлено процессом спекания, так как на первой стадии спекания [63] происходит увеличение прочности контактов между первичными частицами. Образец с содержанием 25 % Zr с повышением температуры, наоборот, теряет механическую прочность, причем наиболее резко после 800 °С, что связано с полиморфным превращением в фазе ZrO_2 . Добавка Zr в количестве 5 % по отношению к Ti оптимальна.

Сокращение удельной поверхности при термообработке протекает с достаточно большой скоростью даже в области низких температур, что особенно хорошо видно на рисунке 10. Причем до 400–600 °С удельная поверхность сорбента уменьшается более чем в 2 раза, в то время как размер кристаллитов, определенный рентгеноструктурным анализом, меняется незначительно. С увеличением температуры обработки завершается перераспределение микропор в переходные поры и происходит увеличение размеров переходных пор. Образцы, подвергнутые термообработке при 410–780 °С, являются переходнопористыми; продукты термообработки при температурах 900° С и выше – макропористыми сорбентами. С повышением температуры в исследованном интервале наблюдается уменьшение удельной поверхности и увеличение размеров пор сорбента, что характерно для термического поведения

высокодисперсных пористых тел. Это свидетельствует об определяющей роли «кристаллизационной агрегации» в уменьшении удельной поверхности в области низких температур. С повышением температуры, особенно начиная с 600 °С, увеличивается роль диффузионных процессов в переносе массы вещества в системе. Изменение удельной поверхности сопровождается уже значительным увеличением размеров кристаллитов, что связано с процессом спекания (см. рисунок 10) [65]. Стабилизирующее действие Zr связано с замедлением процесса переноса твердой массы вещества в системе. Гидратированный ZrO_2 выполняет роль «стопоров» на поверхности первичных частиц, препятствуя направленной поверхностной диффузии.

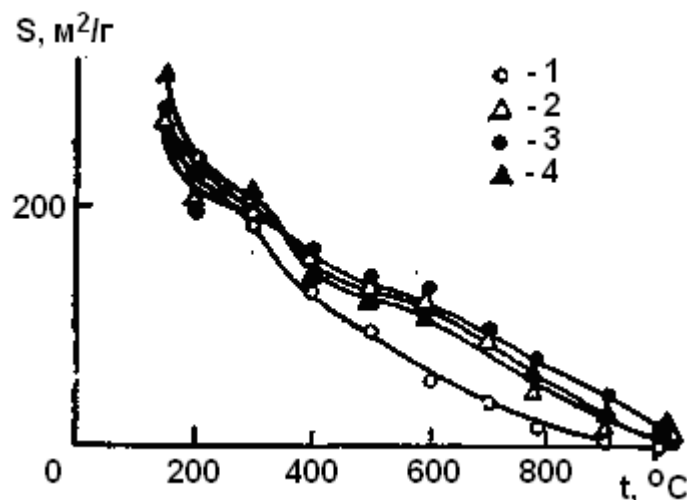


Рисунок 10 - Изменение удельной поверхности сорбентов при термообработке (1, 5, 10 и 25 мольных процентов ZrO_2 для образцов 1–4 соответственно)

1.4.3 Осадительные методы

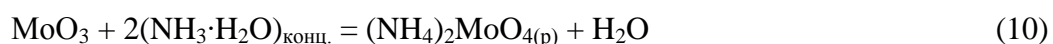
Чаще всего в качестве реагента для осаждения ^{99}Mo применяют α -бензоиноксим. Так, в публикации [66], для селективного выделения ^{99}Mo без носителя из продуктов деления U предполагается его соосаждать с бензоиноксимовым комплексом палладия с последующей экстракцией этилацетатом. Описано применение диоксида марганца для отделения ^{99}Mo от продуктов деления. Потери ^{99}Mo в этом случае минимизируются за счет использования гидратированного диоксида марганца с определенным размером частиц от 0,1 до 0,5 мм.

К недостаткам осадительного метода можно отнести в первую очередь сложность дистанционного управления процессом и его автоматизации, необходимость введения носителя или других компонентов (палладия, марганца). Кроме того, при выделении ^{99}Mo с большой активностью (сотни кюри) необходимо учитывать радиолитические эффекты при применении органических осадителей [67].

1.4.4 Сублимационный метод

Данный метод обеспечивает очень эффективную очистку ^{99}Mo от всех активных и большинства неактивных примесей. Практическое осуществление этого метода затруднено малыми количествами Mo (несколько десятков миллиграммов). Тем не менее, этот метод может использоваться как единственный или в сочетании с другими методами.

Процесс заключается в отгонке Mo, например, в виде MoO_3 при температуре от 1000 до 1300 °С. Образующийся на стенках платинового коллектора осадок растворяют в водном растворе аммиака или гидроксида натрия (NaOH)



и подвергают химической очистке. При этом из мишени извлекается более 80 % ^{99}Mo [67, 68].

В ранних работах предусматривалась возгонка непосредственно из облученной мишени UO_2 (25 мг) после окисления до U_3O_8 , при этом температура эффективной возгонки составляет 1200 °С и очистка от примесей теллура и рутения осуществляется хроматографическим методом [26, 69].

В [70] возгонка MoO_3 проводится после его хроматографической очистки на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после упаривания десорбата, содержащего HNO_3 и нитрат аммония.

В [71] описаны технологические схемы получения ^{99}Mo в Нидерландах и ФРГ, включающие возгонку MoO_3 из упаренных десорбатов после различной хроматографической и сорбционной очистки.

Проведение процесса сублимации в среде хлорида аммония позволяет снизить температуру процесса. Так, при смешивании мишени, содержащей U, с избытком хлорида аммония сублимацию можно проводить при температуре всего от 270 до 340 °С с использованием инертного газа в качестве носителя. Захваченный Mo конденсируется на стенках или сорбируется специфическим сорбентом. При этом извлекается более 80 % Mo, загрязненного радиотеллуrom [26].

1.5 Некоторые реализованные технологические схемы выделения молибдена-99

1.5.1 Производство ^{99}Mo в лаборатории Чок-Ривер (CRL, Канада)

Материалом мишени для наработки ^{99}Mo является металлический U с обогащением 93 %, сплавленный с Al. Мишень представляет из себя цилиндр с внешними ребрами, служащими для увеличения теплопередачи. Мишени собираются в топливные сборки и облучаются в потоке тепловых нейтронов $(2-3) \cdot 10^{14}$ н·см⁻²·с⁻¹ в течение запланированного периода [72]. Мишени в настоящее время облучают в Национальном Исследовательском Универсальном реакторе

(NRU), хотя ранее предполагалось, что главными производителями ^{99}Mo будут два реактора MAPLE после введения их в эксплуатацию.

Схема CRL-процесса выделения ^{99}Mo показана на рисунке 11. После короткого периода охлаждения в горячей камере с облученной мишени удаляется внешняя оболочка, затем происходит растворение мишени в HNO_3 . При необходимости, из газового потока, выходящего из реактора, улавливают ^{133}Xe .



Рисунок 11 - CRL-процесс выделения ^{99}Mo

Раствор, содержащий U и ПД, пропускают через колонку с глиноземом (Al_2O_3), где Mo сорбируется. Колонку последовательно промывают различными растворами для удаления других ПД и U. Mo элюируют из колонки, используя гидроксид аммония (NH_4OH).

1.5.2 Производство ^{99}Mo в Национальном Институте Радиоэлементов (IRE, Бельгия)

Мишень для производства ^{99}Mo содержит 30 г Al и 4,2 г U с обогащением от 89 % до 93 %. Размеры мишени: внешний диаметр - 22 мм; внутренний диаметр - 18,46 мм; толщина стенок - 1,27 мм; длина - 160 мм [73].

Обычно мишени для производства ^{99}Mo облучаются в потоке плотностью $1,5 \cdot 10^{14}$ н·см⁻²·с⁻¹ в течение 120 ч. В настоящее время облученные мишени поставляют из BR2

(Бельгийский исследовательский центр в г. Моле), HFR, SILOE и реактора OSIRIS [74]. Облученные мишени охлаждают в реакторном бассейне в течение нескольких часов, затем помещают в контейнеры и отправляют в IRE, г. Флейрус.

Во Флейрусе налажен процесс производства трех продуктов: ^{99}Mo , ^{131}I и ^{133}Xe из облученных мишеней [74]. Упрощенная блок-схема производства изотопов показана на рисунке 12.

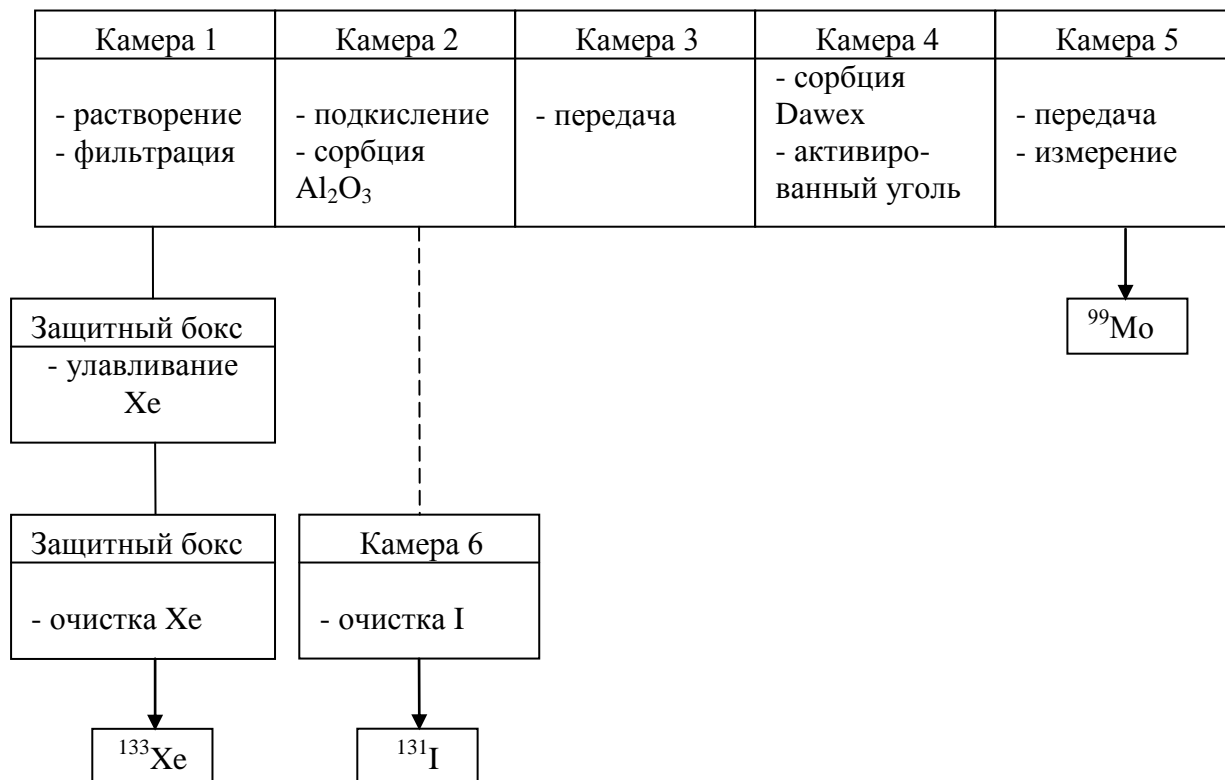


Рисунок 12 - Упрощенная блок-схема производства изотопов в Бельгии (IRE)

Облученные мишени растворяют в 3 моль/л NaOH, содержащем 4 моль/л NaNO_3 . Радиоактивный Xe улетает из облученных мишеней во время растворения и попадает в медную ловушку, после чего поступает на очистку и поставляется клиентам. U и большинство ПД находятся в растворе в виде гидроокиси; однако радиоактивные йод и Mo все еще находятся в ионных формах, таких как I^- и MoO_4^- . Йод и Mo отделяют от U и других ПД, находящихся в виде гидроокисей, фильтрацией. Фильтрат закисляют, используя концентрированную HNO_3 . Йод на этом этапе улетает. Газообразный йод попадает в ловушку из платинированного асбеста и затем поступает на очистку. Окисленный раствор пропускают через колонку с глиноземом, где сорбируется Mo, после этого его элюируют с использованием NH_4OH . Раствор ^{99}Mo очищают, используя ионообменную смолу и активированный уголь.

Выход Mo в этой операции составляет приблизительно 85-90 %. Принципиальная технологическая схема разделения и очистки Mo показана на рисунке 13.

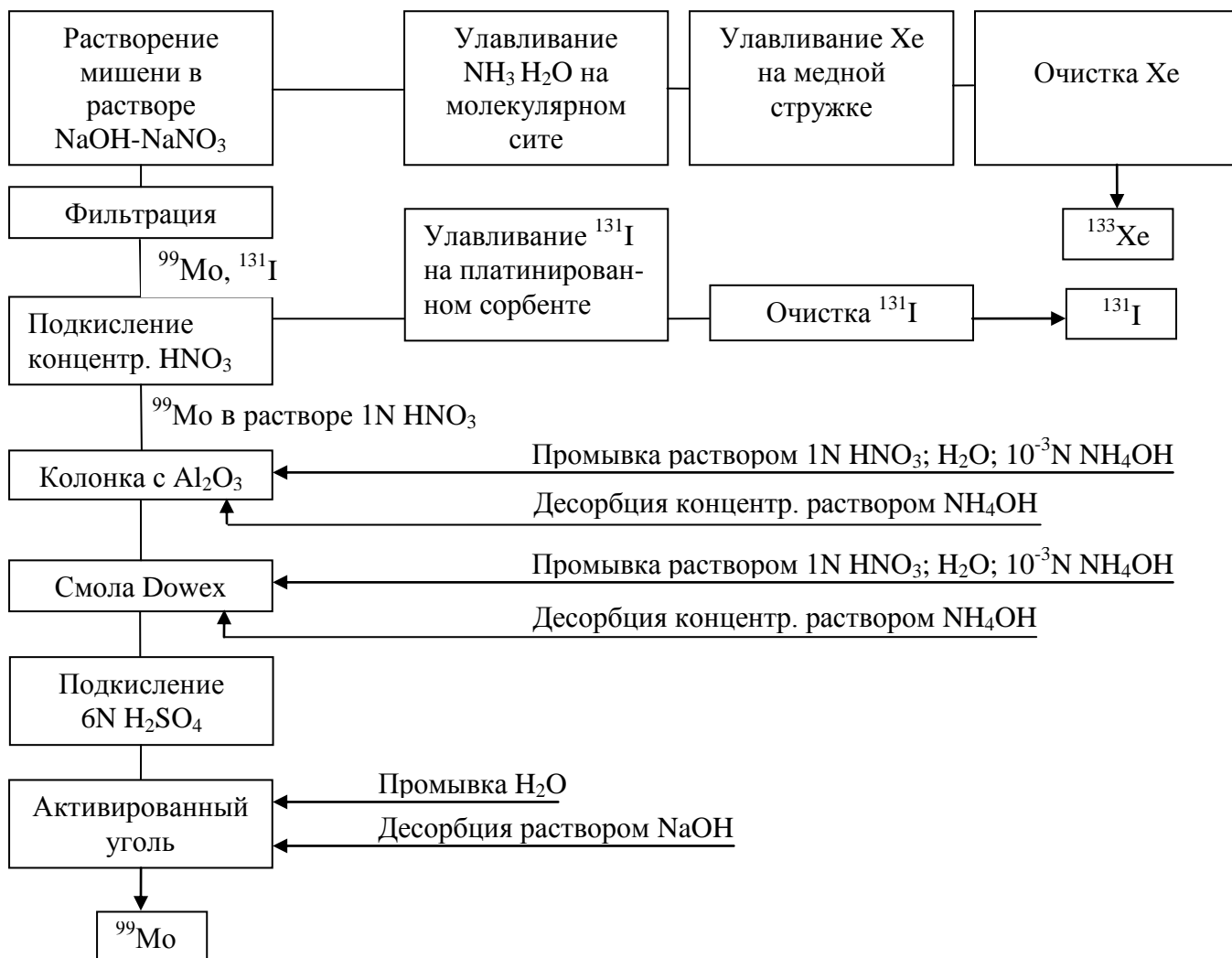


Рисунок 13 - Принципиальная технологическая схема изотопного разделения и очистки (Бельгия)

1.5.3 Производство ^{99}Mo в Mallinckrodt ECN (Нидерланды)

Технологический процесс, основанный на методе выделения ^{99}Mo , совмещенном с регенерацией ядерного материала [75], был реализован Mallinckrodt в Исследовательском центре ECN (Petten, Нидерланды). Завод начал производство ^{99}Mo в сентябре 1996 г. Мишень, изготовленная в Шотландии, состоит из уран-алюминиевого сплава с приблизительным составом UAl_3 . Максимально возможный выход Mo достигается при облучении U с обогащением 90 % - 93 % потоком тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{14} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. На рисунке 14 показана упрощенная схема полного производственного процесса выделения ^{99}Mo , включая цепочку переработки U .

На первой стадии осуществляют щелочное растворение мишени (NaOH), при этом главные элементы мишени растворяются, а именно, Al и ПД , растворимые в щелочи щелочные и щелочноземельные катионы, а также Sb , I , Te , Sn и Mo . Щелочной раствор, содержащий Mo , проходит через колонку, заполненную сильноосновным ионообменником (AG 1 x 8). Mo

количественно сорбируется вместе с большинством других ПД. Катионные примеси, такие как Cs, Sr и Ba проходят через колонку вместе с гидроксокомплексами Al, Te, частью анионов йода и уходят в отходы. Mo и основная часть сопутствующих ПД элюируются серной кислотой.

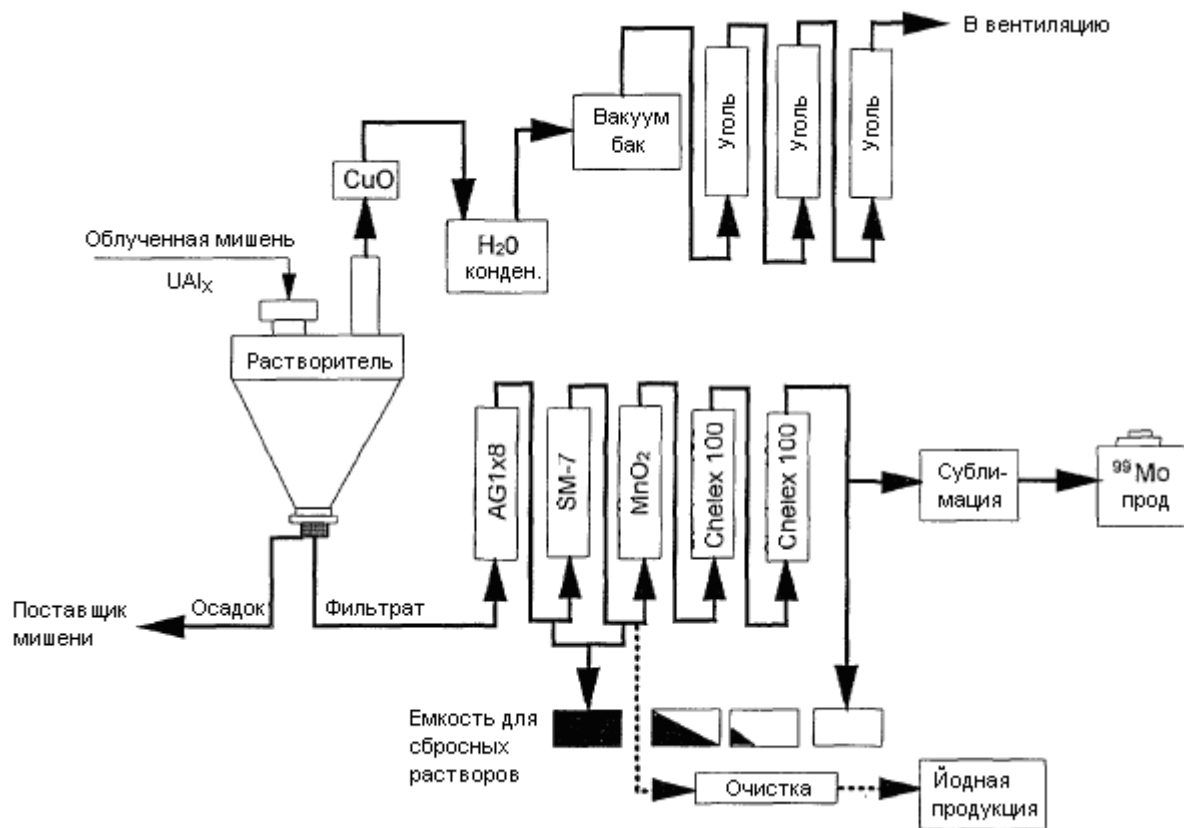


Рисунок 14 - Упрощенная технологическая схема производства ^{99}Mo (Нидерланды)

Закисленный раствор, содержащий Mo, сначала пропускают через колонку, заполненную ионообменной смолой (SM 7), для сорбции йода, а затем направляют в хроматографическую колонку, заполненную оксидом марганца (MnO_2). В этой колонке Mo очищается от солей Na и следов ПД. Оксид марганца, содержащий ^{99}Mo , полностью растворяется в растворе серной кислоты.

Из этого раствора Mo количественно переносится на две колонки, содержащие смолу Chelex-100. Оставшиеся ПД идут с раствором в отходы. Mo элюируют NH_4OH и транспортируют как молибдат аммония в сублимационную камеру для заключительной очистки.

Нерастворимый остаток содержит приблизительно 99 % первоначально облученного U вместе с нерастворимыми ПД (включая Ru, Zr, Nb) и лантаниды (Am и Pu). Этот остаток подлежит подготовке к возвращению целевому производителю в Шотландию, где далее подвергается переработке.

1.5.4 Производство ^{99}Mo в ГНЦ РФ-ФЭИ и НИФХИ (Россия)

В России промышленное производство ^{99}Mo и генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ на его основе было организовано в начале 70-х годов на заводе «Медрадиопрепарат» (г. Москва). Способ получения ^{99}Mo по реакции $^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$ был реализован на ядерных реакторах ФЭИ и филиала НИФХИ, расположенных в г. Обнинске. Технологии производства Mo, используемые вышеупомянутыми институтами, подобны [76, 77].

Материал мишени состоит из UO_2 (ФЭИ) или U_3O_8 (НИФХИ) с обогащением до 90 % по ^{235}U , спрессованного с MgO (ФЭИ) или ZnO (НИФХИ) в форме полого цилиндра. Оболочка мишени изготовлена из нержавеющей стали (ФЭИ) или алюминия.

Облучение мишени осуществляли в исследовательских реакторах (уран-графитовый реактор АМ-1 с потоком тепловых нейтронов $3 \cdot 10^{13} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, реактор ВР-10 с потоком быстрых нейтронов $1 \cdot 10^{14} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ и реактор ВВР-ц с потоком тепловых нейтронов $5,7 \cdot 10^{13} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$). На момент окончания облучения получали до 200 Ки ^{99}Mo . Для потребления на внутреннем рынке в ФЭИ и НИФХИ суммарно производили до 7000 Ки ^{99}Mo в год.

Метод, основанный на экстракции ^{99}Mo Д2ЭГФК в сочетании с экстракционной хроматографией (Д2ЭГФК на фторопласте), был разработан в Институте биофизики (Россия). Эта технология используется до настоящего времени с целью коммерческого производства ^{99}Mo и генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в ФЭИ и филиале НИФХИ.

Время облучения мишени составляет 5–6 сут. После охлаждения мишени в течение 2 сут ее растворяют в 3-5 моль/л HNO_3 при нагревании до 90-95°C. При этом отгоняется до 80 % радиоioda, который задерживается в системе газоочистки. Полученный раствор охлаждают до 35-40°C и подают на экстракционную переработку в экстрактор. В качестве экстрагента используют 25 % -ный раствор Д2ЭГФК в додекане (возможно использование других разбавителей). Экстракт, содержащий U и Mo, промывают 3 моль/л HNO_3 с добавлением $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для более полного отделения ^{99}Mo от ПД. Реэкстракцию Mo проводят 1 моль/л раствором HNO_3 , содержащим 5 % пероксида водорода (H_2O_2). После добавления в раствор, содержащий Mo, носителя - иодида натрия - его упаривают досуха для разрушения H_2O_2 и удаления радиоактивного йода. Сухой остаток растворяют в 3 моль/л HNO_3 и проводят дополнительную очистку Mo на хроматографической колонке, заполненной фторопластом Ф-4, насыщенным Д2ЭГФК. Раствор фильтруют через колонку, где Mo экстрагируется Д2ЭГФК и остается на колонке. После промывки колонки 3 моль/л HNO_3 с 0,01 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Mo вымывают с колонки 1 моль/л раствором HNO_3 , содержащим 5 % H_2O_2 . После упаривания элюата досуха сухой остаток растворяют в необходимом объеме 1 моль/л HNO_3 . Полученный раствор считается готовым продуктом. Обычно нарабатывается порядка 150 Ки ^{99}Mo за один

технологический цикл. Химический выход составляет 70-80%. Продолжительность процесса - 10-12 ч. Радионуклидная чистота > 99,9%. Содержание радионуклидных примесей: $^{95}\text{Zr} < 4 \cdot 10^{-4}$, $^{95}\text{Nb} < 1 \cdot 10^{-6}$, $^{103}\text{Ru} < 1 \cdot 10^{-7}$, $^{131}\text{I} < 7 \cdot 10^{-4}$, $^{132}\text{Te} < 1 \cdot 10^{-4}$, $^{140}\text{Ba} (^{140}\text{La}) < 1 \cdot 10^{-8}$, $^{141}\text{Ce} < 3 \cdot 10^{-7}$, $^{143}\text{Ce} < 1,5 \cdot 10^{-6}$, остальные γ -излучающие радионуклиды в сумме < $1 \cdot 10^{-4}$; β -активность ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) < $3 \cdot 10^{-6}$; общая α -активность < $1 \cdot 10^{-11}$.

Все технологические шаги процесса выделения Мо выполняются под строгим контролем, для того чтобы гарантировать высокое качество конечного продукта.

1.5.5 Базовый вариант технологической схемы ПО «Маяк», существовавший к началу работ (2002 год)

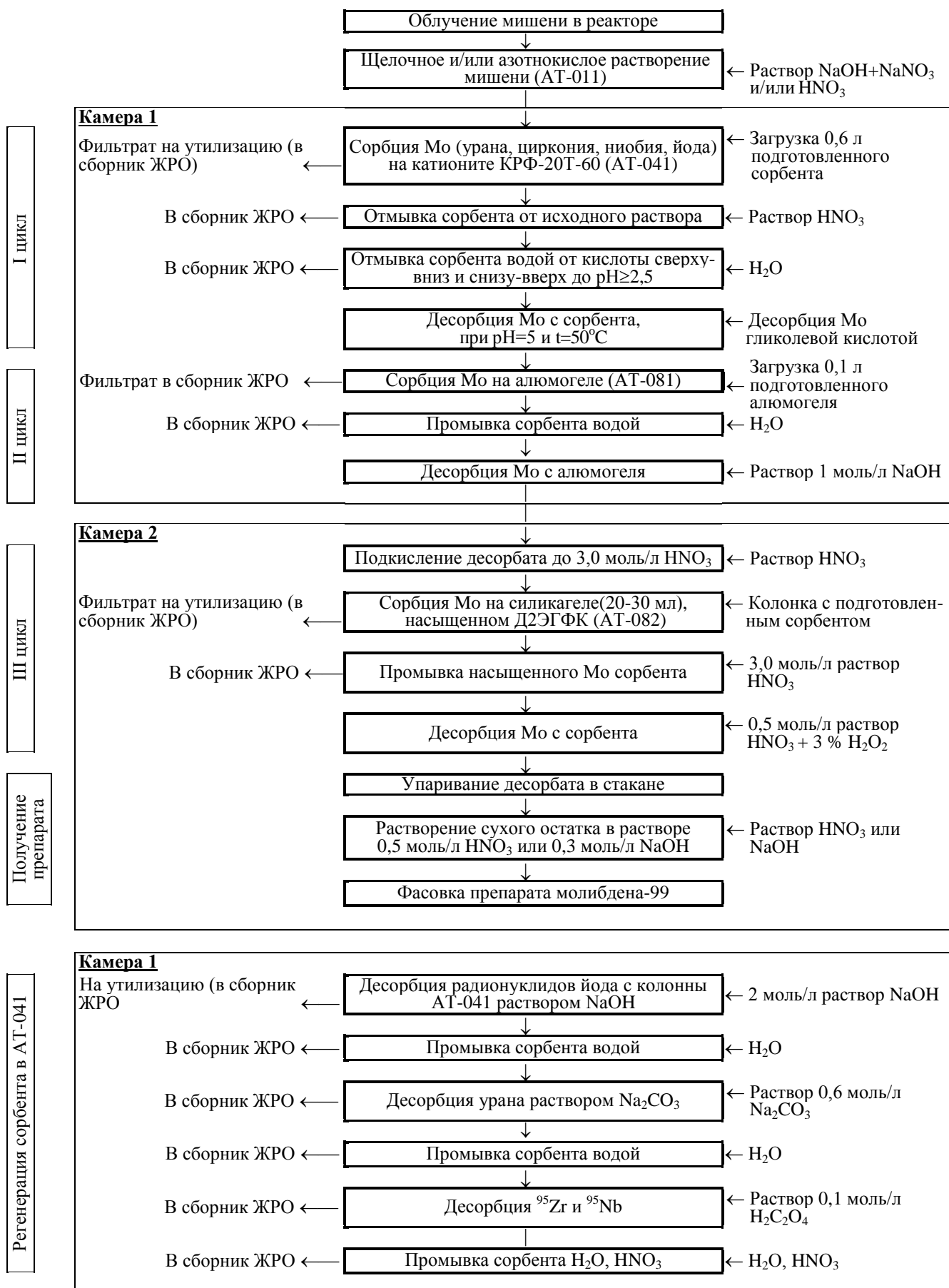
Работы по созданию технологии получения препарата радионуклида ^{99}Mo проводились на ПО «Маяк» с 80-х годов с участием специалистов НПО РИ. Нарработку ^{99}Mo осуществляли «делительным» способом, для этого в качестве мишени использовали и используют до сих пор, блок Л2-К. Последний содержит около 13 г урана высокого обогащения и около 260 г алюминия. Данный блок изначально предназначен для использования в качестве топлива промышленного реактора и был частично адаптирован под задачу наработки ^{99}Mo .

Разработчики технологии, учитывая специфику производства ЗРИ, предложили реализовать технологию на основе сорбционных процессов, при этом предполагалось использовать три цикла очистки. Однако окончательный вариант технологии долго не могли выбрать, постоянно шел поиск наиболее пригодных сорбционных материалов, из различных соображений часто изменяли последовательность сорбционных циклов. В итоге к началу 90-х годов был предложен вариант сорбционной схемы КРФ → ВП-1АП → алюмогель, от которого отказались после испытаний на реальных растворах.

К началу 2000-х годов уже существовал вариант сорбционной схемы, включающий три последовательных сорбционных цикла на основе сорбентов КРФ, алюмогеля и Д2ЭГФК-ТВЭКСа (твердого экстрагента - силикагеля, импрегнированного Д2ЭГФК).

Принципиальный вариант технологической схемы установки «Молибден», существовавшей к моменту начала работ, приведен на рисунке 15. Процесс выделения ^{99}Mo заключался в следующем.

Растворение блока Л2-К проводили в аппарате-растворителе либо в режиме цельнокислотного растворения, либо двухстадийным методом щелочно-нитратного вскрытия оболочки блока с последующим растворением ядра в азотной кислоте.

Рисунок 15 - Принципиальная технологическая схема получения препарата ⁹⁹Mo

В случае цельнокислотного растворения блок Л2-К растворяли при температуре 105 °С в 8,0 моль/л растворе азотной кислоты в присутствии азотнокислой ртути, играющей роль катализатора растворения алюминиевой составляющей блока. Кроме этого, ртуть резко снижает летучесть радиоиода, уменьшая тем самым вероятность выбросов по системам газоочистки.

При щелочно-нитратном растворении, после приема блока в аппарат-растворитель, последний вместе с оборудованием системы газоочистки продували азотом для создания инертной атмосферы. Далее в аппарат-растворитель заливали 1,4 моль/л раствор NaOH с аналогичным содержанием NaNO₃.

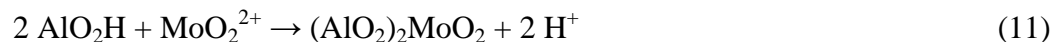
Растворение осуществляли при температуре до 105 °С, по его окончании всю систему аппаратов снова продували азотом для удаления газообразных продуктов реакции и проводили отстаивание раствора для осаждения диоксида урана. После декантации горячего щелочного раствора на оставшийся осадок с маточником принимали раствор HNO₃ для растворения UO₂. Данную операцию проводили также при температуре 105 °С и перемешивании барботажем.

Полученный в результате обоих вариантов азотнокислый раствор блока пропускали через сорбционную колонну АТ-041 с катионитом КРФ-20т-60 при температуре 60 °С (I сорбционный цикл), при этом ⁹⁹Mo, уран и часть других радионуклидов (^{131,132}I, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb и т.д.) сорбировались на катионите.

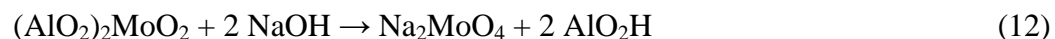
Колонну с насыщенным сорбентом промывали 3,0 моль/л раствором азотной кислоты и водой, при этом контролировали pH итогового фильтрата, который не должен был превышать 3,5.

⁹⁹Mo с катионита КРФ-20т-60 селективно десорбировали раствором 0,16 моль/л гликолевой кислоты (Gly) при pH = 5,0 и температуре от 55 °С в виде прочных отрицательно заряженных комплексов Mo - [MoO₂(OH)_nGly_m]⁻.

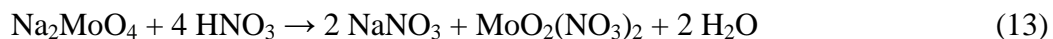
Подкисленный до pH < 3,5 десорбат ⁹⁹Mo подавали на второй сорбционный цикл, реализуемый на колонке АТ-081 с мелкосферическим активным оксидом алюминия (алюмогеле). Объем сорбента в колонке составлял около 0,15 л. Процесс основан на сорбции Mo активной группой (OH⁻) и может быть представлен в виде уравнения:



После сорбции колонку с алюмогелем промывали водой и проводили десорбцию Mo раствором 1,0 моль/л NaOH. При этом комплексные соединения Mo разрушались, и компонент переходил в несорбируемую форму:

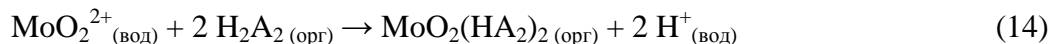


Щелочной десорбат подкисляли HNO₃ до концентрации 3 моль/л:



и передавали во вторую горячую камеру на третий сорбционный цикл, где Мо извлекали методом экстракционной хроматографии с помощью силикагеля, насыщенного Д2ЭГФК (ТВЭКС). Объем сорбента в колонке (АТ-082) составлял около 25 мл.

В данном случае Мо экстрагировался димером Д2ЭГФК:



После промывки колонки с ТВЭКСом раствором HNO_3 проводили десорбцию Мо раствором 0,5 моль/л HNO_3 с добавкой 3 % масс H_2O_2 :



Полученный на третьем сорбционном цикле десорбат Мо упаривали почти досуха для разрушения H_2O_2 :



Упаренный остаток растворяли в растворе 1 моль/л HNO_3 или в растворе 0,3 моль/л NaOH . Полученный раствор являлся готовым препаратом ^{99}Mo .

После передачи десорбата ^{99}Mo второго цикла из первой камеры во вторую осуществляли последовательную десорбцию радионуклидов с колонны первого сорбционного цикла (АТ-041). Десорбцию радионуклидов йода проводили раствором NaOH , урана - раствором натрия углекислого, а циркония и ниобия - щавелевой кислотой.

Последние опытные операции на установке «Молибден» по указанной технологической схеме проводились в 1993 году. Их результаты показали, что на стадии растворения блока возникают потери ^{99}Mo до 30 % от его расчетного содержания в блоке. С ростом числа операций потери увеличивались. Конструкция блока Л2-К оказалась далеко не идеальной для задачи наработки ^{99}Mo . Так, большое содержание Al в блоке приводило к образованию значительного объема требующих особого обращения ЖРО.

Определенные трудности возникали на третьем цикле, поскольку на нем использовали ТВЭКС самостоятельного изготовления, требовавший контроля качества перед каждой операцией. В связи с этим выход целевого компонента был весьма нестабилен.

Таковы были стартовые условия при возобновлении работ на установке «Молибден» в 2002 году.

2 Экспериментальная часть

2.1 Методическая часть

2.1.1 Методика выполнения экспериментов

Исследования поведения Мо и сопутствующих примесей в сорбционных и экстракционных процессах проводили в лабораторных условиях на модельных растворах, а также непосредственно на оборудовании установки «Молибден» ФГУП «ПО «Маяк». Заключительные эксперименты (опытные операции) выполняли на реальных растворах облученных мишеней, в качестве которых использовали урановые блоки Л2-К.

Блок Л2-К содержит около 13 г высокообогащенного урана, включенного в виде диоксида (UO_2) в алюминиевую матрицу, покрытую алюминиевой оболочкой. Общее содержание алюминия в блоке составляет около 260 г.

Все растворы для лабораторных экспериментов готовили путем растворения (разбавления) соответствующих солей металлов, кислот и щелочей в дистиллированной воде. Для приготовления растворов использовали реактивы марки «х.ч.» и «ч.д.а.». Составы использованных модельных растворов приводятся ниже, конкретно для каждого эксперимента.

В работе также использовались органические реактивы: оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК, брутто формула: $C_2H_8O_7P_2$, ТУ 2439-363-05763441-2002), диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, формула: $HOOCCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$, CAS: 67-43-6, квалификация: aldrich), гидроксид тетраэтиламмония (ГТЭА, формула: $(C_2H_5)_4NOH$, CAS: 77-98-5 ц) метиламинкарбонат (МАК, формула: $(CH_3-NH_3)_2CO_3$, синтезирован из основания метиламина методом его карбонизации при пропускании через раствор CO_2 .)

Лабораторные сорбционные эксперименты выполняли в статических и динамических условиях. Сорбционные опыты в статических условиях проводили при температуре окружающей среды путем контакта навески предварительно подготовленного сорбента с модельным раствором при непрерывном перемешивании в течение от 3 до 6 ч. Перемешивание растворов осуществляли с помощью механической мешалки типа «турбула». После контакта раствора с сорбентом водную фазу отделяли декантацией или фильтрованием через бумагу «синяя лента» и определяли в ней остаточное содержание компонента. На основании полученных результатов вычисляли степень извлечения (сорбции) компонента S .

Десорбцию компонента в статических условиях проводили после промывки насыщенных образцов водным или азотнокислым раствором для удаления остатков исходного раствора. Контакт и разделение фаз на стадиях промывки и десорбции осуществляли так же, как на

стадии сорбции. После перемешивания фаз от 3 до 4 ч при температуре окружающей среды промывные растворы и десорбаты отделяли от сорбента и анализировали на содержание целевого компонента. На основании полученных результатов рассчитывали потери (выход) компонента с промывным раствором V и степень десорбции компонента в статических условиях - D_c .

Сорбционные динамические эксперименты проводили с использованием стеклянных лабораторных колонок. В качестве основного геометрического параметра сорбционной колонки использовали соотношение высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру колонки ($H : d$). Значение данного параметра варьировали в пределах от 2 до 10. В колонки загружали от 0,6 до 3 см³ сорбента, при проведении укрупненных испытаний объем колонки увеличивали в соответствии с принятым масштабом.

Объемы растворов (исходного, промывных и десорбирующего), а также расходы данных продуктов через колонку рассчитывали относительно насыпного объема сорбента, загруженного в колонку, и выражали в колоночных объемах (к.о.). Все растворы пропускали через неподвижный слой сорбента в направлении сверху-вниз или в обратном направлении с постоянной скоростью фильтрации.

Так же, как и в статических экспериментах, после сорбции проводили промывку сорбента в колонке водой, азотнокислым или другим раствором. Объем промывного раствора на каждую колонку составлял от 10 до 20 к.о. Скорость фильтрации промывного раствора через слой сорбента, как правило, соответствовала скорости пропускания исходного раствора на стадии сорбции.

Фильтрат, промывной раствор и десорбат собирали по фракциям, в которых анализировали содержание целевых компонентов и примесей. На основании полученных результатов рассчитывали такие показатели сорбционного процесса как: потери (выход) V компонента в анализируемую фракцию продукта, степень десорбции компонента в динамических условиях - D_d , коэффициент очистки M_0 от сопутствующих примесей - $K_{оч}$.

Экстракционные лабораторные эксперименты проводили в статических условиях. Контакт органической и водной фаз осуществляли в центрифужных пробирках при комнатной температуре и соотношении объемов фаз ($O : B$), как правило, равным единице. Фазы объемом по 4 см³ перемешивали в течение 3 мин. После перемешивания фазы разделяли отстаиванием или центрифугированием и определяли концентрации элементов в водной (а при необходимости и в органической) фазе.

Все опыты проводили не менее, чем в двух параллелях, полученные результаты экспериментов усредняли и рассчитывали степень извлечения S , коэффициент распределения элемента D , а также коэффициенты очистки целевого компонента от примесей $K_{оч}$.

2.1.2 Материалы для массообменных процессов

В лабораторных сорбционных экспериментах для выделения Мо рассматривали неорганический сорбент Т-5 (производитель ЗАО НПФ «Термоксид»), катионообменные смолы Purolite S-957, Purolite S-950 (производитель «Purolite International Limited», Великобритания), Lewatit TP-260 (производитель «Bayer AG», Германия). Основные физико-химические свойства перечисленных катионитов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Основные физико-химические характеристики катионитов

Наименование показателя	Катионит			
	Purolite S 957	Purolite S-950	Lewatit TP 260	T-5
Тип катионита	Сильнокислотный катионит	Амфолит	Слабокислотный катионит	Неорганический ионообменник
Функциональная группа	Фосфоновая и сульфоновая	Амино-фосфоновая	Аминометил-фосфоновая	TiO ₂ – 98 ± 1 ZrO ₂ – 2 ± 1, мол. %
Структура	Макропористая	Макропористая	Макропористая	
Матрица	Сшитый полимер	Полистирол, сшитый дивинилбензолом	Сшитый полимер	
Внешний вид	Непрозрачные черные сферические гранулы	Непрозрачные бежевые сферические гранулы	Непрозрачные бежевые сферические гранулы	Гранулы белого цвета
Размер гранул*, мм	0,4 - 0,7	0,4 - 0,7	0,4 - 0,5	0,2 - 0,6
Насыпной вес, г/дм ³	660*	710 - 745	670*	1330 - 1370
Плотность, г/см ³	1,19	—	1,20	—
Набухаемость при переводе в Н ⁺ форму*, %	75	—	3	0
Примечание: * Показатель определен опытным путем.				

В таблице 8 приводятся свойства анионитов, возможность применения которых для извлечения Мо из щелочных растворов изучали в ходе лабораторных исследований.

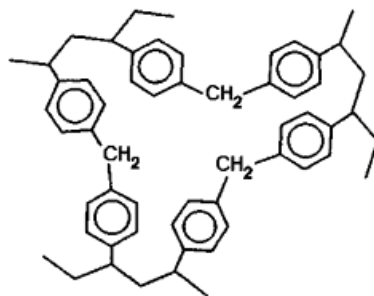
Информация о физико-химических характеристиках, использовавшихся в экспериментах анионитов Purolite A-170 и Tulsion A 3663 MP в доступных источниках не найдена.

Необходимо отметить, что для сорбентов Purolite одной марки физико-химические и сорбционные свойства могут несколько отличаться от партии к партии. Данный факт подтвержден экспериментально.

Таблица 8 – Физико-химические характеристики анионообменных смол

Наименование показателя	Аниониты Lewatit			Аниониты Purolite		AB-17	Resinex A-4
	MP 64	K 6362	MP 500	A-560	PFA460		
Тип смолы	Низкоосновный анионит	Высокоосновный анионит					
Форма поставки	Cl ⁻						
Функциональная группа	Третичный/Четвертичный амин	Четвертичный амин	Четвертичный амин	Специальный четвертичный аммоний	Специальный четвертичный аммоний *	Четвертичный аммоний (Тип 1)	
Матрица	Полистирол, сшитый дивинилбензолом						
Структура	Макропористая	Гелевая	Макропористая	Макропористая	Гелевая		
Внешний вид	Бежевый непрозрачный	Коричневый прозрачный	Бежевый непрозрачный				
Полная обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	—	—	—	0,8	1,4	1,15	1,3
Размер зерна, мм	0,4 – 1,25	0,6 ± 0,05	0,31 – 1,25	—	—	0,315-1,25	0,42-1,25
Эффективный размер зерна, мм	0,55 ± 0,05	—	0,47 ± 0,05	—	—	0,4-0,6	0,38-0,52
Коэффициент однородности	1,6	—	1,8	—	—	—	—
Насыпной вес, г/дм ³	680	670	700	690 – 730	—	700 – 740	670
Удельный объем, см ³ /г	1,47	1,49	1,43	1,38 – 1,44	—	2,7 – 2,3 (ОН ⁻)	—
Плотность, г/дм ³	1,03	1,08	1,06	—	—	—	1,06
Массовая доля воды, %	57 – 63	50 – 60	58 – 63	57 – 63	46	35 – 50	50 – 56
Примечание: * - Согласно данным представителя фирмы.							

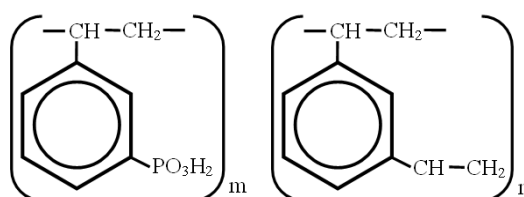
Сорбент LPS-500, используемый для удаления сопутствующих примесей (колонна АК-210), инертен по отношению к Мо и представляет собой полимер стирола с дивинилбензолом. Стирол (или винилбензол, $C_6H_5CH=CH_2$) является матрицеобразующим компонентом, а дивинилбензол (диэтинилбензол, $C_6H_5(CH=CH_2)_2$), включаясь своими двумя винильными группами в две растущие полистирольные цепи, связывает их узлом сшивки, что создает в сополимере единую пространственную сетку, ячейки которой имеют самые различные размеры и изломанные пространственные конфигурации.



В результате образуется пористая структура с очень большой внутренней поверхностью (до 1000 м^2 на 1 г сорбента). Такие сополимеры стирола с дивинилбензолом обычно являются основой для производства ионообменных смол. Сорбент LPS-500 стоек к действию агрессивных сред.

В технологии производства ^{99}Mo , разработанной к середине 90-х годов, использовали такие сорбционные материалы как КРФ, алюмогель (Al_2O_3), а также силикагель, импрегнированный Д2ЭГФК. В настоящей работе первые два из них использовали в лабораторных экспериментах и при проведении опытно-промышленных операций.

Катионит КРФ представляет собой фосфорилированный сополимер стирола с дивинилбензолом со следующей структурой элементарного звена:



где $m = 4$; $n = 1$.

Элементарное звено принимается в виде $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{P}_4\text{O}_{12}$, молярная масса элементарного звена приблизительно составляет 866 г/моль . Полная статическая обменная емкость катионита не менее $6,5 \text{ мг-экв/г}$. Удельный объем от $2,0$ до $4,0 \text{ см}^3/\text{г}$.

Мелкосферический активный оксид алюминия – алюмогель ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < n < 0,6$) представляет собой шариковые гранулы со средним диаметром $0,25\text{-}0,5 \text{ мм}$. Удельная поверхность алюмогеля составляет $170\text{-}220 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор находится в пределах

0,6-1,0 см³/г, средний радиус пор и гравиметрическая плотность гранул шариковой формы составляет и $(3-4) \cdot 10^{-9}$ м и 600-900 кг/м³. Функциональную группу алюмогеля можно представить в виде: AlO_2H .

В настоящей работе также исследовали ряд импрегнированных сорбентов на основе фосфорилподандов (см. рисунок 16). Данные органические соединения синтезированы в ИФХЭ РАН, в качестве матрицы использовали сополимер стирола с дивинилбензолом – LPS-500.

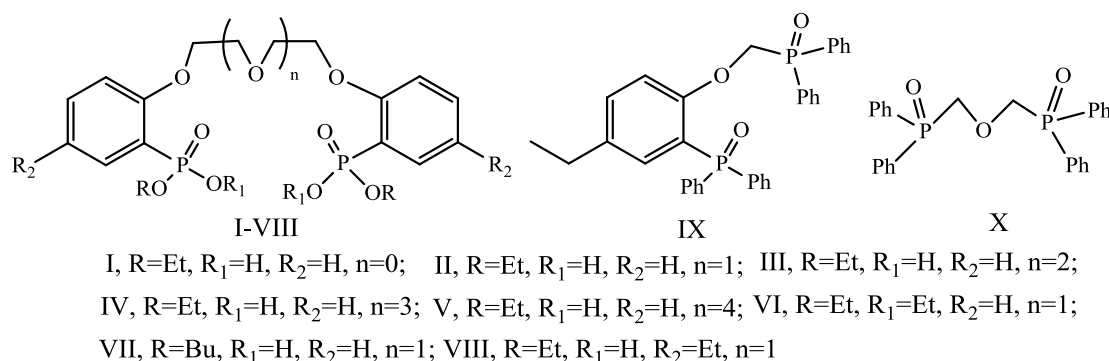


Рисунок 16 – Структура фосфорилподандов в импрегнированных сорбентах

Перед проведением сорбционных экспериментов проводили подготовку изучаемых катионитов и анионитов, которая заключалась в их отмывке от легких взвесей (отмучивании) и переводе в соответствующую форму (H^+ , NO_3^- и т.д.).

Для отмучивания образцы сорбентов помещали в колбы вместимостью от 50 до 100 см³ и заливали дистиллированной водой. После перемешивания раствор декантировали, при необходимости данную операцию повторяли.

Для перевода катионитов в H^+ - форму и анионитов в NO_3^- , OH^- или SO_4^{2-} - формы осуществляли их обработку в статических или динамических условиях растворами HNO_3 (для получения H^+ - и NO_3^- - форм ионитов), NH_4OH или серной кислоты (для OH^- или SO_4^{2-} - форм анионита, соответственно). Концентрации данных реагентов в растворах варьировали от 1 до 4 моль/л.

В экстракционных экспериментах в качестве экстрагентов применяли очищенную Д2ЭГФК и ТБФ.

Д2ЭГФК - жидкость желтого цвета, маслянистая. Д2ЭГФК, производимая по ТУ 2435-259-05763458-98, имеет массовую долю основного вещества в пределах от 66 % до 68 %, а очищенная – не менее 98 %. Химическая брутто-формула $C_{16}H_{35}PO_4$, структурная формула $(RO)_2POOH$. Молекулярная масса - 322,28, плотность 0,975 г/см³.

ТБФ – нейтральное фосфорорганическое соединение, представляющее собой вязкую нелетучую жидкость. Структурная формула ТБФ - $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{PO}$. Молекулярная масса - 266,83, плотность 0,973 г/см³.

В качестве разбавителя экстрагентов использовали смесь нормальных углеводородов $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$, перегоняющуюся при температуре от 230 до 270 °С. Согласно техническим условиям ТУ 38.401-64-216-91 н-углеводороды обладают следующими физико-химическими свойствами:

Температура вспышки (требования эксплуатации)	не ниже 91 °С;
Температура кипения	не ниже 195 °С;
Массовая доля суммы н-алканов	не менее 98 %;
Углеводородный состав:	
– C_9 и ниже	не более 0,5 %;
– $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$	не менее 96,2 %;
– C_{14}	не более 3,0 %;
Массовая доля ароматических углеводородов	не более 0,3 %;
Массовая доля серы	не более 0,01 %.

2.1.3 Математическая и статистическая обработка результатов

В сорбционных и экстракционных статических экспериментах на основании полученных результатов вычисляли степень извлечения (сорбции) S , %, компонента по формуле

$$S = \frac{C_{исх} - C_{\phi}}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (17)$$

где $C_{исх}$ – массовая концентрация компонента в исходном растворе, мг/л;

C_{ϕ} – равновесная массовая концентрация компонента в фильтрате (декантате), мг/л (далее по тексту при указании единиц измерения концентрации «моль/л» следует понимать, что имеется в виду «молярная концентрация», а при указании единиц измерения концентрации «г/л» или «мг/л» следует понимать, что имеется в виду «массовая концентрация»).

Для расчета степени извлечения компонента в органическую фазу пользовались формулой (17), при этом вместо C_{ϕ} подставляли равновесную концентрацию компонента в водной фазе (рафинате) $C_{равн}$, мг/л.

Выход (потери) B , %, компонента в анализируемую фракцию продукта вычисляли по формуле

$$B = \frac{C_{\phi} \cdot V_{\phi}}{C_{исх} \cdot V_{исх}} \cdot 100, \quad (18)$$

где V_{ϕ} – объем анализируемой фракции фильтрата, л;

$V_{исх}$ – объем исходного раствора, поданного на колонку, л.

Степень десорбции компонента в статических условиях D_c , %, вычисляли по формуле

$$D_c = \frac{C_{дес}}{C_{исх} - C_{\phi}} \cdot 100, \quad (19)$$

где $C_{дес}$ – концентрация компонента в десорбате, мг/л.

Коэффициент распределения элемента при сорбции K_d , см³/г, вычисляли по формуле

$$K_d = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{кон}} \cdot \frac{V}{m} \quad (20)$$

где $C_{кон}$ — конечная (итоговая) концентрация целевого компонента;

V — объём раствора, см³;

m — масса навески сорбента, г.

Следует отметить, что в отдельных случаях значения коэффициента распределения были найдены из экспериментально определенных параметров уравнения закона Генри. Данный метод расчета приводится в экспериментальной части.

В экстракционных экспериментах коэффициент распределения элемента D находили по формуле

$$D = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{равн}}. \quad (21)$$

Для оценки эффективности очистки M_o от сопутствующих примесей вычисляли коэффициент очистки $K_{оч}$ по формуле

$$K_{оч} = \frac{(C_{прим}/C_{цел})_{исх}}{(C_{прим}/C_{цел})_{кон}}, \quad (22)$$

где $C_{прим}/C_{цел}$ - соотношение концентраций примесного и целевого компонентов в исходном и конечном продуктах.

Расчет числа ступеней экстракционного каскада проводили по формуле Кремсера

$$Q = \frac{E - 1}{E^{N+1} - 1}, \quad (23)$$

где Q – выход компонента в рафинат;

N – число ступеней экстракционного каскада (количество контактов фаз);

E – коэффициент, учитывающий соотношение объемов фаз, определяемый по формуле

$$E = D \cdot \frac{V_O}{V_B}, \quad (24)$$

где V_O, V_B – объемы органической и водной фаз, соответственно.

Распределение экстрагируемых компонентов по ступеням экстракционного каскада рассчитывали по оригинальной программе «Protivotok», разработанной специалистом РИ И.Б. Квасницким.

Пересчет активности ^{99}Mo на контрольную дату проводили с использованием выражения, проистекающего из закона радиоактивного распада

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (25)$$

где A_0, A – исходная активность и активность нуклида в момент времени t , соответственно, Бк;

t – промежуток времени, за которое произошел распад нуклида, с;

λ – постоянная радиоактивного распада, определяемая по формуле

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2} \quad (26)$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада радионуклида, с.

При необходимости рассчитывали стандартное квадратичное отклонение CKO по формуле

$$CKO = \sqrt{\frac{(X(i) - X)^2}{N - 1}}, \quad (27)$$

где $X(i)$ – i -е значение измерения;

X – среднее значение измерений;

N – количество измерений.

Ошибку наблюдения Δ (доверительные границы) рассчитывали следующим образом

$$\Delta = \frac{CKO \times t}{\sqrt{N}}, \quad (28)$$

где t – коэффициент Стьюдента.

Математическую и статистическую обработку данных, а также их графическое представление проводили с использованием программ MATLAB 6.5, EXCEL.

2.1.4 Методика выполнения анализов

На первом этапе работы (п. 2.2, п. 2.4) содержание элементов (кроме Hg и U) в монокомпонентных и алюминий-содержащих растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ОРТИМА-3000». В модельных растворах, содержащих макропримеси (U и Hg), концентрации компонентов находили с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора.

Позже, при выполнении лабораторных экспериментов и опытных операций, определение концентраций химических примесей в имитационных растворах, технологических продуктах и выдержанном препарате ^{99}Mo проводили на масс-спектрометре Agilent 7500 СХ методом прямого измерения масс спектров. Регистрируемый спектр обрабатывали с помощью специализированного программного обеспечения Chem Station.

Доверительные границы относительной погрешности результата анализа стабильных компонентов в растворах в зависимости от содержания элемента и применяемой методики составляют от 10 до 30 %.

Гамма-спектрометрический анализ проб реальных текущих технологических продуктов и выдержанного препарата ^{99}Mo осуществляли на гамма-спектрометре фирмы Canberra с полупроводниковым ОЧГ–детектором. Приведенную объемную активность гамма-активных радионуклидов на требуемую дату вычисляли с учетом периодов их полураспада в соответствии со справочником [78].

Измерение альфа-активности выдержанного препарата ^{99}Mo выполняли на основании анализа измеренного энергетического спектра альфа-излучения по методике предприятия [79].

Активность радионуклидов Sr-89 и Sr-90 в выдержанном препарате ^{99}Mo измеряли после их предварительного выделения. При этом химическую очистку изотопов стронция от сопутствующих и мешающих измерению бета-, гамма- излучающих радионуклидов проводили экстракционно-хроматографическим методом с помощью Д2ЭГФК, фиксированной на порошке фторопласта-4. Дополнительную очистку осуществляли осаждением оксалата стронция с последующим растворением осадка. Из полученных растворов готовили источники для бета-спектрометрических измерений. Объемную активность радионуклидов Sr-89 и Sr-90 вычисляли с учетом их теоретического соотношения в исходном облученном блоке Л2-К, периодов полураспада и выхода при радиохимической пробоподготовке.

Доверительные границы относительной погрешности результатов гамма- и бета-радиометрических анализов составляют от 10 до 30 %, альфа-радиометрии – от 10 до 95 %.

Контроль за концентрацией кислоты или щелочи в растворах осуществляли объёмным титрованием в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого, а также методом потенциометрического определения водородного показателя (рН-метрии). Доверительные границы относительной суммарной погрешности результатов титриметрического анализа для разных компонентов составляют от 4 до 10 %.

Поскольку ФЭИ является одним из основных производителей генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в России, работы по контролю качества препарата ^{99}Mo проводили совместно с данной организацией. Оценка соответствия определенных показателей в препарате ^{99}Mo проводилась согласно существующим в ФЭИ требованиям (ТУ 95-2535-94).

2.2 Оптимизация базовой технологии и проведение опытно-промышленных операций по получению препарата молибден-99 на установке «М» в 2002-2004 г.г.

В настоящем разделе представлены результаты экспериментов, проведенных с целью оптимизации варианта технологии выделения и очистки ^{99}Mo из раствора урановой мишени, разработанного к середине 90-х годов. Как уже было сказано выше, данная технология включала стадию азотнокислого растворения и три сорбционных цикла с использованием сорбентов, соответственно: КРФ, алюмогеля (Al_2O_3), а также силикагеля, импрегнированного Д2ЭГФК.

Эксперименты по оптимизации технологии проводили в направлении проверки альтернативного щелочно-нитратного варианта вскрытия блока, доработки процессов сорбции и десорбции Мо и U на катионите КРФ применительно к первому сорбционному циклу, поиска вариантов снижения загрязнения десорбата Мо второго сорбционного цикла за счет растворимости алюмогеля, замены силикагеля, импрегнированного Д2ЭГФК, на катионит КРФ на третьем сорбционном цикле, а также прорабатывали возможность сокращения количества сорбционных циклов с целью упрощения технологического процесса.

Из многочисленных сорбционных экспериментов можно выделить следующие.

2.2.1 Уточнение режимов сорбционного извлечения молибдена катионитом КРФ-20т-60

Одним из основных показателей процесса динамической сорбции, отражающих влияние условий его проведения (скорость фильтрации раствора, температурный режим и т.д.) является выходная кривая сорбции. С целью определения влияния указанных условий на величину фильтроцикла для катионита КРФ по Мо проведен эксперимент на модельном растворе.

Исходный раствор с концентрацией HNO_3 2 моль/л и 10 мг/л Мо одновременно пропускали через три колонки с $H:d$ равным 3. Скорости фильтрации исходного раствора, соответственно, составляли 5; 5; и 6 к.о./ч, фракции фильтратов собирали каждый час.

Для определения влияния теплового режима на процесс извлечения Мо, сорбцию вели при комнатной температуре и при нагревании колонок до 50 - 60 °С.

Полученные кривые сорбции представлены на рисунке 17.

Как видно из полученных результатов, в случае проведения процесса при комнатной температуре и скорости фильтрации 5 к.о./ч проскок Мо в фильтрат не достигнут при пропускании около 95 к.о. На протяжении всего эксперимента его величина не превышала 0,5 % от исходного содержания. В то же время, при ведении процесса с нагреванием проскок

Mo в фильтрат более 1 % наблюдался уже при пропускании 75 к.о. раствора. До этого момента величина проскока составляла 0,4 %. Увеличение скорости фильтрации от 5 до 6 к.о./ч, при прочих равных условиях, привело к сокращению фильтроцикла (проскок Mo более 3 % уже при 60 к.о.) и увеличению среднего содержания Mo в фильтрате приблизительно до 1,5 %.

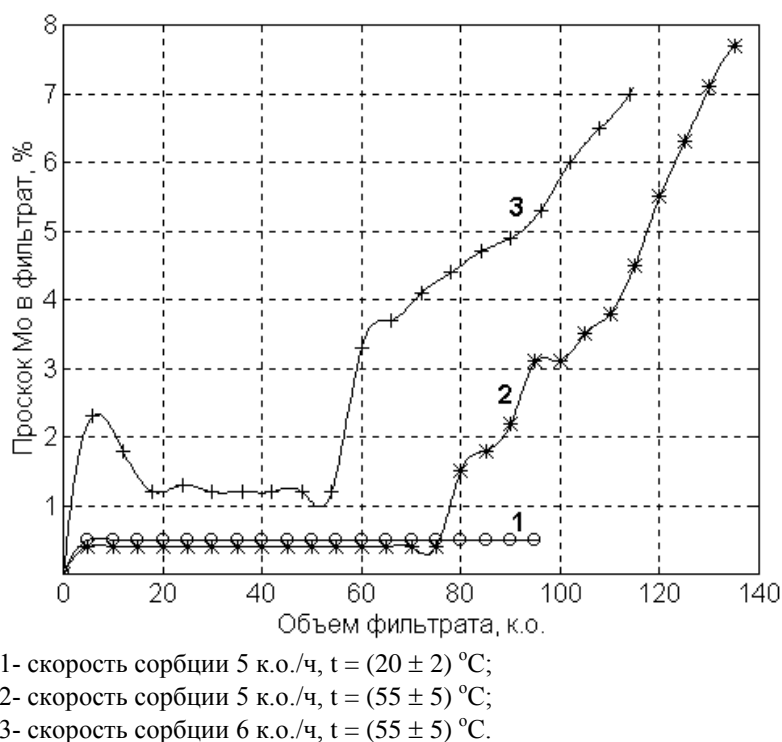


Рисунок 17 - Выходные кривые сорбции Mo из модельного раствора

На следующем этапе исследований с целью определения оптимального объема катионита в сорбционной колонне АТ-041 изучено влияние геометрии сорбционной колонны на величину извлечения Mo применительно к первому сорбционному циклу. Очевидно, что при постоянном внутреннем диаметре колонны уменьшение объема катионита влечет снижение параметра $H : d$.

В разработанной ранее технологии объем исходного раствора (полученного после азотнокислого растворения блока) относительно объема используемой сорбционной колонки составлял около 17 к.о., а при переработке двух блоков, соответственно, 34 к.о. раствора.

Исследования выполнены на модельном растворе с молярной концентрацией HNO_3 3 моль/л и массовой концентрацией Mo 10 мг/л. В эксперименте использовали сорбционные колонки с соотношением $H : d$ равным 2, 4 и 6.

Для десорбции Mo использовали два типа раствора: 1,5 моль/л H_2O_2 в 1 моль/л HNO_3 и раствор 0,16 моль/л гликолевой кислоты с $\text{pH} = 5,0$. В первом случае катионит перед десорбцией промывали раствором 6 моль/л HNO_3 , а перед подачей гликолевой кислоты - раствором 1 моль/л HNO_3 и водой.

Скорость фильтрации растворов на стадии сорбции составляла 30 к.о./ч, на промывке - 10 к.о./ч, при десорбции Мо азотнокислым раствором H_2O_2 – 20 к.о./ч, гликолевой кислотой - 5 к.о./ч.

Температура на всех стадиях процесса составляла от 18 °С до 22 °С.

Полученные результаты эксперимента (см. таблицу 9) свидетельствуют, что, как и ожидалось, степень сорбции Мо повышается с увеличением соотношения Н : d сорбционных колонок. При пропускании 300 к.о. исходного раствора на колонках с соотношением Н : d равным 2, 4 и 6, степень сорбции Мо соответственно составила 76,8 %, 94,8 % и 99,7 %. Причем уже на начальном этапе выходной кривой (до 40 к.о.) проскок на самой короткой колонке превышал результаты, полученные на остальных образцах минимум в 5-10 раз.

Таблица 9 - Результаты эксперимента по сорбции Мо катионитом КРФ

Условия эксперимента							
Соотношение Н : d сорбционной колонки	2		4		6		
Состав десорбирующего раствора	1,5 моль/л H_2O_2 в 1,0 моль/л HNO_3		0,16 моль/л гликолевая кислота, рН=5,0		1,5 моль/л H_2O_2 в 1,0 моль/л HNO_3		
Скорость фильтрации на этапе десорбции, к.о./ч	20		5		20		
Результаты анализа фракций							
Тип раствора	Объем раствора, к.о.	Концентрация Мо, мг/л	Содержание Мо, % от исходного	Концентрация Мо, мг/л	Содержание Мо, % от исходного	Концентрация Мо, мг/л	Содержание Мо, % от исходного
Исходный	300	8,5	100	8,5	100	8,5	100
Фильтрат	300	0,37-3,0	23,3	0,07-0,98	5,2	0,02-0,09	0,313
Кислотная промывка	20	0,80-1,3	0,81	0,40-0,47	0,4	0,15-0,42	0,23
Десорбат	50 / 18 / 50	5,7-110	78,7	0,42-440	99,4	6,8-180	98,7
Степень извлечения, %	Сорбция	-	77	-	95	-	99,7
	Десорбция	-	100	-	100	-	99

На стадии десорбции полное извлечение целевого компонента удалось достичь при пропускании 50 к.о. азотнокислого раствора H_2O_2 или 18 к.о. раствора гликолевой кислоты. Большой объем перекисного десорбата можно объяснить высокой скоростью фильтрации раствора на стадии десорбции.

Таким образом, оптимальное соотношение Н : d сорбционной колонки является от 4 до 6. А для десорбции Мо могут быть использованы оба рассмотренных состава десорбирующего раствора.

2.2.2 Определение оптимальных условий десорбции молибдена с катионита КРФ-20т-60 раствором пероксида водорода

На данном этапе работы уточнена возможность использования раствора H_2O_2 для десорбции Мо с катионита КРФ на третьем сорбционном цикле. Данный десорбирующий раствор было предложено применять, поскольку H_2O_2 достаточно легко удаляется при упаривании на конечной стадии технологического процесса.

В эксперименте изучали влияние состава десорбирующего раствора, а также температурного режима процесса на величину извлечения Мо с катионита КРФ. Были использованы сорбционные колонки с соотношением Н : d равным 3.

Этап сорбции выполнен в динамических условиях на модельном растворе с содержанием 2,0 моль/л HNO_3 и 10 мг/л Мо. После сорбции катионит последовательно промывали раствором 2,0 моль/л HNO_3 , а затем дистиллированной водой.

Скорости фильтрации растворов на стадиях сорбции и промывок составляли 6,7 к.о./ч, при десорбции Мо – 2,0 к.о./ч. В десорбирующих растворах варьировали концентрацию HNO_3 в пределах от 0,1 до 0,2 моль/л и содержание H_2O_2 от 0,5 до 2,0 моль/л.

Данные по степени десорбции Мо представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Полнота десорбции Мо в зависимости от температуры процесса, концентрации HNO_3 и H_2O_2 , %

Температура процесса, °С	21 ± 1						55 ± 5		
	0,1			0,2			0,1		
HNO_3 , моль/л	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	1,0	1,0	1,5
Концентрация H_2O_2 , моль/л	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	1,0	1,0	1,5
Десорбат	63	73	97	39	71	90	98	92	96

Результаты эксперимента говорят о том, что увеличение концентраций HNO_3 и H_2O_2 приводит к повышению степени десорбции Мо. Наиболее полная десорбция Мо достигнута при нагревании колонок.

Таким образом, наиболее благоприятными условиями для десорбции Мо являются: температура раствора в колонке - 55 °С, содержание H_2O_2 от 1,0 до 1,5 моль/л в растворе 0,1 – 0,2 моль/л HNO_3 . Полная десорбция Мо с катионита КРФ может быть достигнута в 15 - 20 к.о. десорбирующего раствора с указанным составом, при скорости фильтрации 2,0 к.о./ч.

Десорбат собирали фракциями по 2,0 к.о., что позволило построить выходные кривые десорбции Мо (рисунок 18).

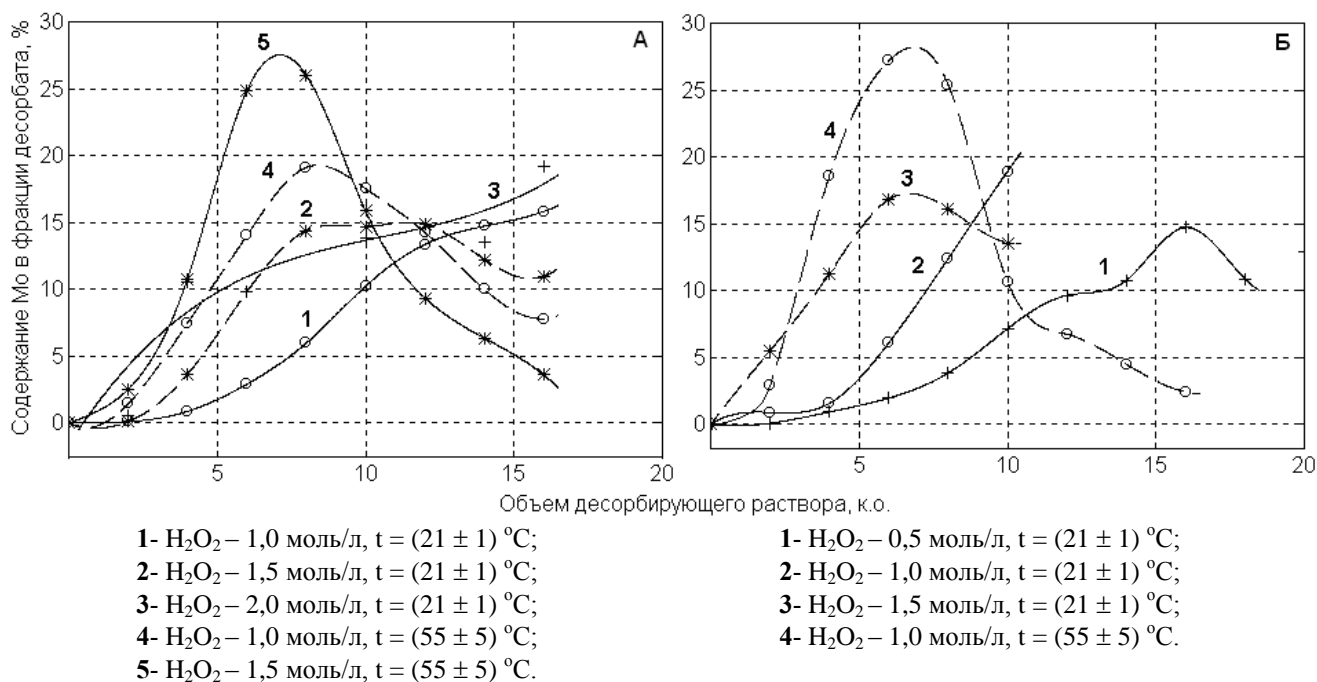


Рисунок 18 - Выход Мо в десорбат в зависимости от состава десорбирующего раствора и температуры процесса. Концентрация HNO_3 в десорбате 0,1 моль/л (А) и 0,2 моль/л (Б)

2.2.3 Проведение комплексных лабораторных экспериментов по отработке технологии получения молибдена

В заключение лабораторных работ проведены комплексные эксперименты, целью которых являлась проверка всей технологической схемы выделения Мо, а также определение условий для ее реализации на реальном оборудовании установки «Молибден». Данная работа предусматривала вариант щелочного вскрытия мишени, без использования азотной кислоты. Кроме того, определяли оптимальные геометрические параметры сорбционных колонн второго и третьего циклов, прорабатывали возможность использования катионита КРФ на третьем цикле (вместо предусмотренного в базовой технологии Д2ЭГФК), а также применения органического комплексона для десорбции U.

Работы проводили на имитационных растворах со стабильными компонентами по следующей технологической схеме:

- подготовка исходного имитационного раствора;
- сорбционное разделение Мо и примесных компонентов смеси на катионите КРФ (первый сорбционный цикл), десорбция U раствором ОЭДФК;
- сорбционное выделение Мо на мелкосферическом оксиде алюминия – алюмогеле (второй сорбционный цикл);
- дополнительная сорбционная очистка Мо на катионите КРФ (третий сорбционный цикл).

Эксперименты включали три опыта, в которых варьировали параметры сорбционных колонн и некоторые условия процессов.

Размеры используемых в экспериментах сорбционных колонн соответствовали имеющемуся на установке «Молибден» оборудованию в масштабе 1:10.

Составы исходных растворов, использованных в 1, 2 и 3 опытах, представлены в таблице 11.

На первом сорбционном цикле во всех опытах использовали сорбционную колонну с рубашкой, рабочий объем которой составлял 120 см^3 (H - 14 см, d - 3,3 см). Объем катионита в первом опыте составлял 120 см^3 , а во втором и третьем опытах – 60 см^3 .

Таблица 11 – Составы исходных растворов

Опыт	Концентрация компонента в растворе ,мг/л								
	Mo	Te	Ce	U	Al	Zr	Ba	Na	Hg
1	10	50	1000	1000	30000	100	1000	70000	100
2	10	50	1000	2000	30000	-	-	70000	-
3	10	50	1000	2000	30000	-	-	70000	-

Непосредственно перед началом эксперимента колонку первого сорбционного цикла, заполненную катионитом, промывали раствором HNO_3 с концентрацией от 2,7 до 3,3 моль/л. Подачу растворов осуществляли сверху вниз. Температуру при промывке колонны поддерживали в пределах от 40 до 45 °С.

Во всех опытах первый цикл сорбционной очистки проводили при температуре от 50 до 53 °С, при этом происходила сорбция Mo и U на катионите. Десорбцию Mo с сорбента проводили 0,15 моль/л гликолевой кислотой, нейтрализованной до значения pH равного 5. Десорбцию U осуществляли водным раствором 0,25 моль/л ОЭДФК.

Второй сорбционный цикл проводили на мелкосферическом активном оксиде алюминия, при этом исходным раствором являлся гликолевокислый раствор Mo, полученный после первого цикла очистки и подкисленный HNO_3 . Значения pH в исходных растворах первого, второго и третьего опытах соответственно составляли 4; 3 и 2,5. Процессы сорбции, промывки и десорбции проводили при температуре окружающей среды.

Для реализации второго сорбционного цикла в первом опыте использовали сорбционную колонну с рабочим объемом 20 см^3 (H = 9 см, d = 2 см), причем подачу растворов осуществляли сверху вниз. Во втором опыте рабочий объем колонки составлял 20 см^3 (H = 14 см, d = 1,3 см), в третьем 15 см^3 (H = 9 см, d = 1,3 см). Подачу растворов во втором и третьем опытах осуществляли снизу-вверх.

Десорбцию Мо в первом и третьем опытах проводили раствором NaOH с концентрацией 1,0 моль/л. Во втором опыте в качестве десорбирующего раствора применили 0,125 моль/л раствор ОЭДФК. Поскольку в этом случае результаты анализа показали, что весь Мо остался на колонке, была проведена дополнительная десорбция 1,0 моль/л раствором NaOH.

Щелочные десорбаты нейтрализовывали и подкисляли HNO_3 до избыточной кислотности от 3,0 до 4,0 моль/л, после чего передавали на третий сорбционный цикл.

Третий цикл являлся фактическим повторением первого с использованием сорбционных колонок меньшего объема. В первом и втором опытах объем катионита составлял 10 см^3 ($H = 12 \text{ см}$, $d = 1 \text{ см}$), в третьем – 2 см^3 ($H = 6 \text{ см}$, $d = 0,5 \text{ см}$). Во всех опытах десорбцию Мо проводили раствором 0,15 моль/л гликолевой кислоты.

Параметры проведения процессов всех трех опытов представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Технологические характеристики процессов

Процесс		Параметры процессов					
		Объем раствора, мл			Скорость пропускания раствора, мл/мин		
		1 опыт	2 опыт	3 опыт	1 опыт	2 опыт	3 опыт
1 цикл	Промывка HNO_3	240	120	120	10	10	5
	Сорбция на КРФ	1000	1000	950	10	5	5
	Промывка HNO_3	500	120	120	20	10	10
	Промывка H_2O	500	250	250	10	2,5	2,5
	Десорбция Мо с КРФ	1200	480	420	10	5	5
	Десорбция U	240	180	180+180	10	5	5
2 цикл	Сорбция на Al_2O_3	1000	430	350	6-4	2	2
	Промывка H_2O	40	40	60	5	5	5
	Десорбция Мо с Al_2O_3	200	230	140	5	2	2
3 цикл	Промывка HNO_3	10	10	10	3	1	1
	Сорбция на КРФ	340	150	160	1	0,8	0,3
	Промывка HNO_3	60	60	10	2	2	1
	Промывка H_2O	40	60	14	1	1	0,5
	Десорбция Мо с КРФ	100	60	30	1	1	0,5

Из всех продуктов, полученных в ходе экспериментов, отбирали по 2-3 параллельных пробы, которые анализировали на содержание целевых компонентов. При расчете распределения компонентов по продуктам, исходное их количество на каждом цикле принимали за 100 %. Результаты первого опыта приведены в таблице 13.

Из данных, представленных в таблице 13, видно, что в десорбат первого цикла было выделено 92 % Мо, 2,1 % ушло с фильтратом и промывками, а оставшееся количество Мо было смыто при десорбции U. Элементы Te, Se, Ba и Hg практически полностью ушли в фильтрат, Zr распределился между водной промывкой и десорбатом U.

На втором цикле вследствие разрушения алюмогеля под действием щелочи и нарушения гидродинамического режима значительная часть Мо ушла в фильтрат. Десорбат Мо был мутным, он содержал от 2 до 9 г/л Al. Результаты десорбции Мо на втором цикле признаны неудовлетворительными.

Результаты третьего цикла показали, что извлечение Мо составило 94 %, проскок компонента в фильтрат и промывные воды был незначителен.

Таблица 13 - Результаты первого опыта

Название растворов		Выход компонента, %						
		Mo	Te	Ce	U	Zr	Ba	Hg
Исходные растворы 1, 2 и 3 циклов		100	100	100	100	100	100	100
1 цикл	Фильтрат	0,42	85	90	0,2	0,5	85	94,4
	Промывка HNO ₃	0,28	0,86	3,6	0,01	0,4	0,05	19,0
	Промывка H ₂ O	1,4	1,7	0,13	0,06	20	0,003	4,3
	Десорбат	92	0,9	0,1	0,002	0,48	1,04	0,1
	Десорбат U	4,7	4,8	1,2	99,4	42	0,01	0,1
2 цикл	Фильтрат	23	60	<0,01	<0,01	10,5	0,06	<0,01
	Промывка	1,0	15,5	то же	то же	26,3	0,05	то же
	Десорбат	44,2	0,16	"-	"-	1,9	<0,02	"-
3 цикл	Фильтрат	0,1	96,6	"-	"-	<0,1	то же	"-
	Промывка HNO ₃	<0,01	<1	"-	"-	71	"-	"-
	Промывка H ₂ O	<0,01	то же	"-	"-	24	"-	"-
	Десорбат	94,6	"-	"-	"-	2,4	"-	"-

На основании результатов, полученных в первом опыте, приняли решение о внесении изменений в условия проведения второго и третьего опытов. Так, уменьшено количество сорбента на первом сорбционном цикле до 60 см³, изменено направление подачи растворов на втором цикле (снизу вверх).

Результаты второго опыта, представленные в таблице 14, показывают, что в ходе первого и второго циклов Мо выделен практически полностью. Потери с фильтратами и промывными растворами на первых двух циклах не превысили 0,5 % Мо.

Десорбция U на первом цикле была неполной и составила всего 86 %.

На втором цикле (как в первом, так и во втором опытах) на стадии сорбции Мо визуально отмечено образование сорбционного фронта, который имел коричневый цвет на белом фоне алюмогеля. По его положению в сорбционной колонке определен необходимый для полного извлечения Мо объем сорбента. Эта величина с учетом запаса составила 15 см³, что соответствовало 150 см³ сорбента в сорбционной колонке второго цикла АТ-081.

В качестве десорбирующего раствора Мо применен 0,125 моль/л раствор ОЭДФК. В данном случае выход Мо оказался низким, поэтому была проведена дополнительная десорбция

раствором щелочи. При этом выход Мо составил 96,8 %. Десорбция Мо на третьем сорбционном цикле была признана нецелесообразной, так как на сорбцию был подан раствор, содержащий ОЭДФК.

Таблица 14 - Результаты второго опыта

Название растворов		Выход компонента, %			
		Мо	Те	Се	U
Исходный раствор		100	100	100	100
1 цикл	Фильтрат	0,2	90,9	99,9	0,4
	Промывка HNO ₃	0,25	2,09	3,4	0,06
	Промывка H ₂ O	0,03	0,2	0,2	0,01
	Десорбат	99,1	0,4	0,4	0,02
	Десорбат U	1,7	0,5	0,002	86
2 цикл	Фильтрат	0,001	100	<0,001	<0,001
	Промывка	0,003	0,03	то же	то же
	Десорбат ОЭДФК,	2,8	<0,001	"-	"-
	Десорбат NaOH	96,8			
3 цикл	Фильтрат	0,65	то же	"-	"-
	Промывка HNO ₃	<0,001	"-	"-	"-
	Промывка H ₂ O	<0,001	"-	"-	"-

В третьем опыте сокращены объемы сорбентов на втором и третьем циклах. Как уже упоминалось, объем алюмогеля на втором цикле составил 15 см³, объем катионита КРФ на третьем цикле составил 2 см³.

Результаты третьего опыта представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Результаты третьего опыта

Название растворов		Выход компонента в продукт, %			
		Мо	Те	Се	U
Исходный раствор		100	100	100	100
1 цикл	Фильтрат	0,03	97	96	0,01
	Промывка HNO ₃	0,01	4,5	4,4	0,008
	Промывка H ₂ O	0,01	0,2	0,25	0,002
	Десорбат Мо	98,5	0,09	0,002	0,001
	Десорбат U	0,31	0,02	0,13	88,6+14,1
2 цикл	Фильтрат	<0,005	<0,01	<0,0001	0,06
	Промывка	<0,001	то же	то же	<0,0001
	Десорбат Мо	97,6	"-	"-	то же
3 цикл	Фильтрат	0,02	"-	"-	"-
	Промывка HNO ₃	0,03	"-	"-	"-
	Промывка H ₂ O	0,01	"-	"-	"-
	Десорбат Мо	99,3	"-	"-	"-

Из данных таблицы 15 видно, что извлечение Мо на всех трех циклах прошло вполне удовлетворительно. Десорбцию U осуществляли двумя порциями раствора ОЭДФК, по три колоночных объема каждая, при этом с первой порцией выделено 86,6 %, а со второй –14,1 % U. Таким образом, для полноты извлечения U необходим объем десорбирующего раствора от 5 до 6 колоночных объемов.

Поскольку во всех опытах на третьем сорбционном цикле для десорбции Мо применялся раствор гликолевой кислоты, проверена возможность разрушения гликолята Мо в конечном десорбате. Для этого в десорбат добавили HNO_3 до 1 моль/л, и раствор упаривали досуха. На завершающей стадии упаривания произошло воспламенение осадка и его обугливание. В связи с этим данный метод десорбции Мо в дальнейшем не рассматривали, вместо него применяли выше рассмотренный вариант с использованием азотнокислого раствора H_2O_2 .

На основании результатов выполненных исследований для проведения опытных операций на установке рекомендованы режимы сорбционных циклов, рассмотренные в третьем опыте. При этом объемы сорбентов на сорбционных циклах приняты равными 600, 150 и 20 см^3 , соответственно.

2.2.4 Описание реализованной технологической схемы

Для реализации отработанного на данном этапе варианта технологии была использована принципиальная аппаратурная схема установки «Молибден», изображенная на рисунке 19.

Технологический процесс осуществляли следующим образом.

Растворение блока Л2-К проводили в аппарате-растворителе АТ-011 либо в режиме цельнокислотного растворения, либо двухстадийным методом щелочно-нитратного вскрытия оболочки блока и кислотного растворения керна.

В первом случае мишень растворяли при температуре около 105 °С в растворе HNO_3 объемом 8,5 л с концентрацией 8,0 моль/л в присутствии азотнокислой ртути, играющей роль катализатора растворения алюминиевой составляющей блока. Кроме этого, добавка ртути способствует снижению летучести радиойода, уменьшая тем самым вероятность выбросов по системам газоочистки. По окончании растворения раствор со дна аппарата АТ-011 передавали в аппарат АТ-031.

При переработке двух блоков за операцию, в аппарат АТ-011 снова принимали раствор вышеприведенного состава до рабочего уровня, и все последующие операции для второго блока повторяли. После чего аппарат-растворитель АТ-011 промывали раствором HNO_3 , с последующим присоединением кислотной промывки к раствору блока в аппарате АТ-031, а по окончании операции очистки Мо проводили промывку аппарата АТ-011 раствором едкого натра (последняя была рекомендована для снижения потерь Мо на стадии растворения).

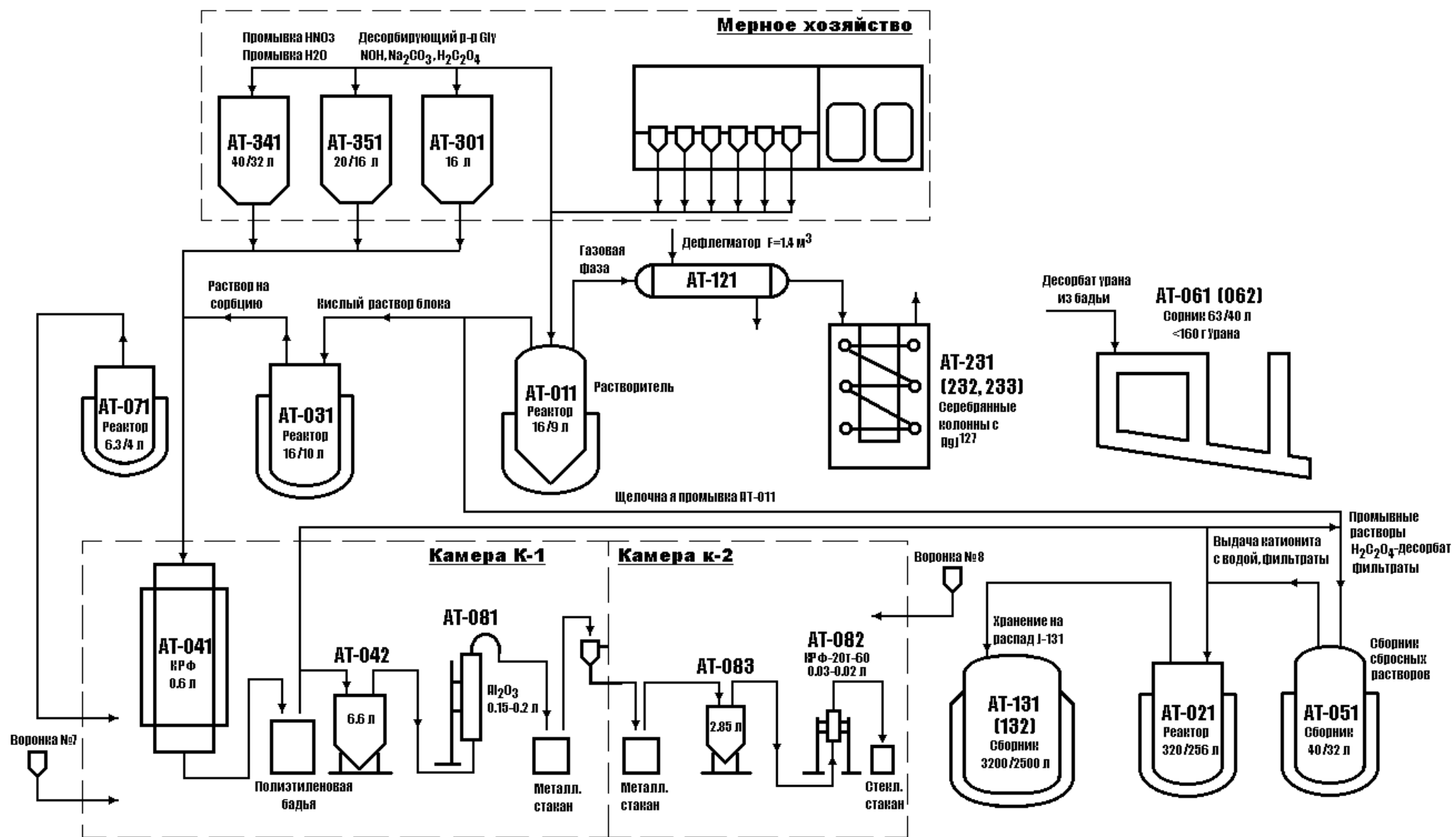


Рисунок 19 - Принципиальная аппаратурная схема установки «Молибден»

В случае применения щелочно-нитратного способа, после приема блока в аппарат АТ-011, данный аппарат и емкости системы газоочистки продували азотом в течение 2 ч для создания инертной атмосферы. Далее в аппарат АТ-011 принимали 8,5 л раствора с содержанием 1,4 моль/л NaOH и такой же концентрацией нитрата натрия. Вскрытие оболочки блока проводили при температуре около 105 °С.

По окончании растворения аппарат АТ-011 продували азотом для удаления газообразных продуктов реакции и проводили отстаивание раствора при нагревании в диапазоне от 80 до 90 °С в течение 1,5 ч для осаждения UO_2 . После этого горячий щелочной раствор выдавали с уровня декантации в аппарат АТ-051, а на оставшийся осадок с маточником принимали 2 л 5 моль/л раствора HNO_3 для растворения UO_2 . Данную операцию проводили при нагревании раствора до температуры кипения и перемешивании барботажем в течение 1 ч.

По окончании растворения, перед выдачей раствора в АТ-031, в АТ-011 принимали раствор, содержащий от 1,5 г/л нитрата ртути (II) для связывания йода. Выдачу раствора в аппарат АТ-031 и промывку АТ-011 проводили так же, как и в случае кислотного растворения.

Полученный азотнокислый раствор мишени подавали на первый цикл переработки, реализованный на сорбционной колонне АТ-041 (рабочий объем 1,2 л) с катионитом КРФ. Процесс сорбции вели при температуре около 55 °С. Объем сорбента составлял 0,6 л, а скорость пропускания раствора - до 6,0 л/ч, при этом ^{99}Mo и часть других радионуклидов сорбировались на катионите. Фильтрат после колонны собирали в полиэтиленовую емкость, после чего выдавали его на хранение в аппарат АТ-051 (АТ-021).

Колонну АТ-041 последовательно промывали 3,0 моль/л раствором HNO_3 и водой. Данные растворы подавали из аппарата АТ-351. По кислотности отработанной водной промывки судили об эффективности отмытки сорбента от кислоты (значение рН не менее 3,5). Промывные растворы собирали в полиэтиленовую емкость и затем вакуумом принимали в сборник АТ-051 (АТ-021).

С катионита Мо десорбировали раствором гликолевой кислоты с концентрацией 0,16 моль/л при рН=5 и температуре около 55 °С. Десорбирующий раствор выдавали из АТ-351, его объем составлял 4 л, скорость подачи раствора – до 3,6 л/ч.

Подкисленный HNO_3 до рН<3,5 гликолевокислый десорбат ^{99}Mo передавали на второй цикл очистки. Для этого его принимали в аппарат АТ-042 и выдавали в направлении снизу вверх на сорбционную колонку АТ-081 с алюмогелем. Объем сорбента в колонке составлял 0,20 л, скорость сорбции – до 2,0 л/ч. После сорбции колонку с алюмогелем промывали водой. Фильтрат и промывной раствор вакуумом принимали в аппарат АТ-021.

Десорбцию Мо с колонны АТ-081 проводили раствором NaOH объемом 1,0 л и концентрацией 1,0 моль/л. Данный раствор подавали из аппарата АТ-042 с расходом до

0,80 л/ч. Полученный щелочной десорбат передавали на третий сорбционный цикл.

На третьем цикле использовали катионит КРФ, объем которого составлял 25 мл. После подготовки сорбент загружали в сменный одноразовый патрон колонки АТ-082, который через бокс пробоотбора подавали в камеру К-2 и устанавливали в штатив колонки.

Исходным раствором для третьего сорбционного цикла являлся десорбат второго цикла, нейтрализованный и подкисленный HNO_3 до избыточной концентрации кислоты 3,0 моль/л. Для подкисления десорбата в аппарат АТ-083 принимали раствор HNO_3 . Сорбцию целевого компонента проводили снизу вверх с расходом до 0,3 л/ч при температуре около 55 °С.

После промывки колонки АТ-082 раствором HNO_3 с концентрацией 3,0 моль/л, проводили десорбцию Мо. В качестве десорбирующего раствора использовали 0,9 моль/л раствор HNO_3 с добавкой H_2O_2 (1,5 моль/л). Объем десорбирующего раствора составлял 0,4 л, скорость фильтрации - до 0,30 л/ч. Десорбцию проводили при температуре около 55 °С.

Десорбат ^{99}Mo упаривали в стеклянном стакане до влажных солей, при этом происходило разрушение H_2O_2 . Сухой остаток растворяли либо в растворе HNO_3 с концентрацией от 0,5 до 1,0 моль/л, либо в растворе NaOH с концентрацией от 0,2 до 0,3 моль/л. Данный раствор являлся готовым препаратом ^{99}Mo .

После получения препарата проводили десорбцию радионуклидов с сорбционной колонны АТ-041. Десорбцию радиойода осуществляли раствором NaOH с молярной концентрацией 1,5 моль/л.

После водной промывки проводили десорбцию урана 0,55 моль/л раствором углекислого натрия. Урановый десорбат раскисляли и передавали в аппараты АТ-061 или АТ-062 для хранения с целью распада остатков йода-131. Также, на основании результатов экспериментов (см. п. 2.2.3), для десорбции U также было рекомендовано использование водного раствора ОЭДФК.

После очередной водной промывки проводили десорбцию радионуклидов ^{95}Zr и ^{95}Nb 0,1 моль/л раствором щавелевой кислоты. Затем катионит в колонне АТ-041 регенерировали.

Таким образом, при проведении технологического процесса основная работа проводилась в горячих камерах К-1, 2. Обслуживание сорбционных колонн, запорной арматуры, а также монтаж линий посредством байонетных разъемов осуществляли манипуляторами.

2.2.5 Результаты опытно-промышленных операций наработки концентрата молибдена-99

С целью уточнения параметров дорабатываемой технологии и определения качества получаемого препарата на установке «Молибден» проводились опытные операции. Всего с ноября 2002 года по июль 2003 года было проведено 13 опытных операций по получению препарата ^{99}Mo .

Операции 1-9 и 11-13 проводили по принятой трехциклической технологической схеме. На операции 10 осуществлена попытка реализации двухциклической сорбционной схемы КРФ → КРФ. С целью определения возможности повышения производительности установки на 5, 7 и 13 операциях перерабатывали по два блока. При этом кислые растворы блоков поочередно подавали на сорбционную колонну первого цикла АТ-041.

Последняя, 13 операция, была контрольной, на данной операции осуществляли окончательную оценку производительности установки при переработке двух блоков, а также проверяли работу системы газоочистки.

Ниже следует анализ проведенных операций, в том числе предполагаемых причин потерь целевого компонента на различных стадиях технологического процесса. Выход или потери Мо на рассматриваемой стадии технологического процесса рассчитаны относительно количества компонента, поступившего на данную стадию. Указанная в тексте активность ⁹⁹Мо определена путем пересчета (с учетом распада) фактически определенной активности компонента в технологических продуктах на активность радионуклида в момент получения блока на переработку.

Стадия растворения. На всех операциях, кроме третьей, применяли цельнокислотное растворение облученного блока. На третьей операции осуществлена попытка дробного щелочонитратного растворения блока, однако данная попытка оказалась неудачной, так как полного растворения блока не произошло (отсутствовал выход йода и ксенона в газовую фазу). В связи с этим содержимое аппарата-растворителя растворили в HNO₃. Так как данный вариант растворения привел к потере целевого продукта, в дальнейшем применяли только цельнокислотный метод растворения блока.

В процессе проведения опытных операций потери целевого компонента на стадии азотнокислотного растворения блока достигали 28 % (исключение составляет третья операция с щелочонитратным вскрытием блока, на которой потери превысили 60 %). Установлено, что для минимизации потерь целевого компонента на данной стадии целесообразно ввести межоперационную промывку аппарата-растворителя раствором 2,5 моль/л NaOH.

Следует отметить инцидент, произошедший на второй операции, заключающийся в задержке переработки облученного блока на 16 дней вследствие возникшей необходимости проведения ремонтных работ. При этом каких-либо последствий из-за перегрева блока не отмечено. В результате «охлаждения» блока анализ распределения целевого и сопутствующих компонентов в данной операции не приводили.

Также на данной стадии, по окончании цельнокислотного растворения и попытке выдачи раствора блока в аппарат АТ-031, имел место случай закупорки донной линии аппарата АТ-011. Данный факт был связан с частичным упариванием раствора при неэффективной работе

дефлегматора АТ-121 и превышением растворимости нитрата алюминия при охлаждении раствора. При этом образовавшийся осадок перекрыл линию выдачи раствора. Для исключения подобных ситуаций в дальнейшем более тщательно контролировали интенсивность охлаждения дефлегматора, а итоговый раствор блока передавали в аппарат АТ-031 сразу по окончании растворения, не допуская его охлаждения.

Первый сорбционный цикл. Потери целевого компонента на данной стадии технологического процесса достигали 50 %. Данное значение получено на 9 операции, предположительно из-за недостаточной отмывки сорбента в колонне АТ-041 от HNO_3 при проведении водной промывки, следующей за стадиями сорбции ^{99}Mo и кислотной промывки. Низкое значение рН (< 4,8) в десорбирующем растворе привело к неполной десорбции целевого компонента, что подтверждено результатами контрольной десорбции.

Помимо потерь, связанных с нестабильностью расходов продуктов, подаваемых на колонну и т.д., возникали инциденты, приводящие к разливу раствора в камере и, возможно, к его потере. Так, при проведении сорбции дважды срабатывала блокировка перегрева сорбента в колонне АТ-041 (операции 7 и 11), при этом автоматически открывался вентиль сдувки. При возобновлении процесса сорбции и подачи давления в аппарат АТ-031 часть раствора теряли в камеру К-1 через открытый вентиль.

Второй сорбционный цикл. Уже при проведении второй операции произошло постепенное забивание колонки АТ-081 вследствие разрушения гранул алюмогеля при вторичном использовании. Фильтрат, водная промывка и десорбат имели молочный цвет из-за содержащихся в них продуктов деструкции сорбента. В связи с этим в дальнейшем алюмогель в колонке АТ-081 использовали только однократно.

Потери целевого компонента на втором сорбционном цикле достигали 31 %. Максимальные потери отмечены при выполнении операций 1 и 6. При этом в обоих случаях предположительной причиной являлось несоблюдение требуемой среды в исходном растворе. Так, в первом случае, проскок Мо в фильтрат колонки АТ-081 произошел вследствие переокисления десорбата первого цикла. А во втором случае, наоборот, причиной проскока могло быть повышенное значение рН (>3,5) в исходном растворе из-за некачественной отмывки линии от щелочи на предыдущей операции.

Кроме этого, на данной стадии технологического процесса отмечены случаи неполной десорбции целевого компонента.

Третий сорбционный цикл. На данной стадии технологического процесса потери Мо достигали 50 %. Причинами этому являлись: проскок Мо в фильтрат вследствие несоблюдения скорости фильтрации на стадии сорбции, недостаточный нагрев колонки АТ-082 термостатом

на стадии десорбции и малый объем десорбирующего раствора и, как следствие, неполный выход продукта в десорбат.

Неоднократно происходили случаи потерь продукта из-за частичных разливов десорбата второго цикла на стадиях его передачи из камеры К-1 в К-2 и десорбата третьего цикла на стадии десорбции Мо (данные манипуляции выполнялись вручную, с помощью манипулятора). Кроме этого, потери исходного раствора и десорбата возникали из-за негерметичности колонки АТ-082 в посадочных местах сменной одноразовой капсулы.

В ряде случаев причины потерь вообще однозначно не были установлены. В качестве наиболее вероятной представляется унос раствора в вакуумную линию при передаче раствора из камеры К-1 в К-2 вакуумом.

Стадия упаривания препарата. По четвертую операцию включительно потерь на данной стадии процесса не отмечено, наоборот, определяемое анализом количество Мо превышало его содержание в десорбате третьего цикла, что наиболее вероятно связано с погрешностью анализа.

На пятой операции впервые упарку десорбата третьего цикла попробовали провести в титановом стакане. Однако анализ готового препарата показал, что около 30 % ^{99}Mo потеряно на данной стадии процесса. Поскольку этот факт совпал с заменой стеклянного стакана на титановый, было сделано предположение о том, что данные потери связаны с сорбцией Мо на стенках стакана. В контрольной промывке стакана содержалось около 60 Ки ^{99}Mo . Для предотвращения подобных ситуаций в дальнейшем на стадии приготовления конечного продукта использовали только стеклянную посуду.

На шестой операции, при растворении упаренного десорбата, произошло образование осадка. После фильтрации данного раствора через бумажный фильтр осадок на фильтре имел желтый цвет. Фильтр по прошествии 3 ч потемнел, что свидетельствовало о содержании на нем значительного количества ^{99}Mo . Поскольку данный осадок имел желтую окраску, сходную с цветом катионита КРФ, было сделано предположение, что основой осадка являются продукты деструкции сорбента. В связи с этим было предложено на дальнейших операциях десорбат третьего цикла в момент скапывания с колонки фильтровать через двойной – тройной бумажный фильтр. Анализ раствора осадка показал, что осадок содержит около половины целевого компонента содержащегося в конечном десорбате.

На седьмой операции, несмотря на фильтрацию десорбата, при растворении упаренного продукта в HNO_3 образовался осадок молочного цвета. Данный раствор был профильтрован, однако фильтрат по-прежнему содержал некоторое количество осадка. При прогревании раствора в течение 30 мин осадок растворился. Бумажные фильтры от фильтрации десорбата и конечного препарата были обработаны в статических условиях при нагревании соответственно

растворами щелочи и нитрата натрия в HNO_3 . Раствор, полученный от промывки первого фильтра (после десорбата), имел слабый желтый оттенок и содержал незначительное количество ^{99}Mo , второй раствор содержал около 100 Ки ^{99}Mo . На основании полученных данных подтверждено ранее сделанное предположение, что десорбат третьего цикла содержит некоторые продукты разрушения катионита КРФ, которые в десорбирующем растворе (содержащем H_2O_2) не сорбируют ^{99}Mo . При отсутствии фильтрации продукты деструкции попадают в конечный препарат, где после разрушения H_2O_2 сорбируют ^{99}Mo . Таким образом, предложенный процесс фильтрации десорбата в процессе скапывания признан оправданным и рекомендован к постоянному применению.

Тем не менее, фильтрация десорбата третьего цикла не решала проблемы осадкообразования как такового, поскольку белесыми осадками, образующимися при разведении сухого остатка кислотой и растворяющимся при прогревании раствора, вероятней всего являлись соединения самого Мо. Данное предположение подтверждает тот факт, что образование осадка совпало с впервые достигнутым максимальным выходом Мо в конечный продукт при переработке двух блоков на седьмой операции. В связи с этим прогревание итогового продукта для растворения осадка было рекомендовано проводить и в дальнейшем.

На данной стадии технологического процесса также рассматривали возможность приготовления готового препарата путем разведения упаренного десорбата щелочным раствором. Так, на операции 9 в препарат выделено около 200 Ки ^{99}Mo . При его отстаивании произошло образование взвешенных осадков по всему объему раствора. Прогревание раствора с добавлением воды привело к осаждению осадка и его гелированию. Анализ растворенного в HNO_3 осадка показал, что его основой являлись гидроксиды Fe, Ca, Zn, Mg и др., присутствующих в растворе в качестве примесей.

Для сравнения эффективности применения щелочного или азотнокислого растворов для растворения сухого осадка, на 11 операции десорбат третьего цикла поделили на две порции и проверили параллельно оба варианта. В результате при использовании щелочи выход Мо в препарат (на данной стадии) составил 84%, а при применении HNO_3 – 78 %.

Поскольку все манипуляции на данной стадии процесса осуществлялись манипуляторами, то также имели место случаи разлива готового препарата (операция 8).

На операции 10 с целью определения возможности упрощения и сокращения продолжительности технологического процесса осуществлена попытка реализации двухциклической сорбционной схемы КРФ → КРФ. При этом, на втором (заключительном) сорбционном цикле содержание ^{99}Mo в фильтрате и водной промывке достигло соответственно 24 % и 14 %, а в десорбат выделено 62,4 % от количества компонента, поданного на колонну АТ-082. Повышенные потери целевого компонента предположительно были связаны с

присутствием гликолевой кислоты в исходном растворе (десорбате первого сорбционного цикла). В связи с этим был сделан вывод о необходимости использования иного типа десорбирующего раствора на первом цикле, например, азотнокислого раствора H_2O_2 .

Таким образом, на данной операции показана принципиальная возможность перехода на двухцикличный режим работы. Однако, в связи с потерей значительного объема десорбата первого цикла, результаты операции признаны не представительными и требующими перепроверки.

Эффективность выделения ^{99}Mo на опытных операциях демонстрирует таблица 16. В таблице представлены данные по постадийному и общему выходу целевого компонента (%) в технологическом процессе. Кроме этого, приводятся средние значения выхода целевого компонента по циклам, а также величина стандартного отклонения, наглядно показывающая стабильность выхода ^{99}Mo на данном цикле.

Таблица 16 – Результаты опытных операций по наработке ^{99}Mo

Параметр	Значение показателя на операции												Среднее значение, %	Стандартное отклонение, %
	1	3 ³⁾	4	5 ⁴⁾	6	7 ^{4), 5)}	8	9 ⁵⁾	10	11 ⁵⁾	12	13 ⁴⁾		
Длительность ¹⁾ , ч	78	88	58	59	42	44	35	48	--	63	66	~72		
A, Ки ²⁾	627	624	664	1295	647	1311	652	628	649	649	674	1308	--	--
Стадия	Выход ^{99}Mo на операциях, %													
Растворение	72	--	84	91	90	100	--	--	--	100	100	--	91,0	10,4
I цикл	99	78	78	88	85	69	97	51	--	88		98	83,1	14,9
II цикл	76	100	99	100	45	85	83	91	--	88	96	76	85,4	16,1
III цикл	51	92	38	64	100	96	54	72	--	74	84	70	72,3	19,7
Получение препарата	100	100	100	30	51	78	--	100	61	53	67	100	76,4	25,4
Общий выход	34	40	27	18	20	47	-	31	18	31	47	58	33,7	--
Примечания: ¹⁾ Продолжительность операции (до получения конечного препарата); ²⁾ Расчетная активность ^{99}Mo в блоке на момент начала переработки; ³⁾ При проведении операции щелочно-нитратного растворения kern блока растворен не полностью; ⁴⁾ На переработку принято два блока (сдвоенные операции); ⁵⁾ Проба препарата поставлена в ФЭИ для контроля качества.														

Согласно представленным данным, продолжительность опытных операций изменялась в пределах от 35 до 88 ч. Очевидно, что данный показатель главным образом определяет выход ^{99}Mo в конечный продукт. Технологический выход ^{99}Mo на каждой из стадий процесса (растворение, I, II, III сорбционные циклы и стадия подготовки готового препарата), с учетом распада, соответственно составил: 91 %, 83 %, 85 %, 72 % и 76 %. Статистический анализ данных показывает, что стабильность выхода уменьшается с каждой последующей стадией технологического процесса. Общий выход целевого компонента от расчетного содержания в блоке составил от 20 % до 58 %. Очевидно, что помимо причин технологического характера в данную величину определен вклад вносит и погрешность анализа. Фактическая активность

Мо в конечном препарате (на момент анализа) на одинарных операциях составляла от 30 до 125 Ки, на двоянных операциях (переработка двух блоков) – от 100 до 330 Ки.

Для проверки качества препарата были осуществлены поставки проб препарата, наработанного на операциях 7, 9 и 11, в ФЭИ, поскольку данная организация является одним из основных производителей генераторов ^{99m}Tc в России. Работы по контролю качества препарата ^{99}Mo проводились совместно.

Результаты анализа готового препарата представлены в таблице 17. В верхней строке таблицы указаны требования действующих в ФЭИ требований по ТУ 95 2535-94. Для операций 7, 9 и 11, приводятся результаты анализа проб на ФГУП «ПО «Маяк» (верхняя строка) и данные входного контроля ФЭИ (нижняя строка). Подчеркиванием обозначены значения, превышающие требования ФЭИ.

Из таблицы 17 следует, что существующие требования превышали практически все реально достигнутые показатели. Из радиоактивных примесей очистка ^{99}Mo наиболее успешно происходит от β -активных компонентов.

Результаты анализа химических примесей в некоторых выдержанных пробах готового препарата показывают, что полная очистка достигается только по марганцу, содержание Al превышало существующие требования на два - три порядка. Загрязнение препарата Al было обусловлено как использованием его в качестве конструкционного материала блока, так и дополнительным загрязнением продукта на втором сорбционном цикле при деструкции алюмогеля. Наличие свинца и меди в препарате можно объяснить их изначальном содержании в блоке. Так, при изготовлении блока Л2-К используется свинцовый сурик, а примеси меди есть в алюминии АМСН-2. Кроме этого, все перечисленные примеси в некоторых количествах могут содержаться в применяемых реагентах.

В целом, результаты проведенных опытных операций показали, что существующая технология не позволяла получить качество препарата, удовлетворяющее производителя генераторов ^{99m}Tc - ФЭИ.

С целью доочистки препарата в ФЭИ проводили его двухстадийную переочистку методом экстракционной хроматографии, которая обеспечивала соответствие препарата требованиям ТУ 95 2535-94.

Анализ потерь, происшедших в ходе проведенных операций, говорит о том, что их причины в большей степени организационно-технологического, чем химического характера. Наиболее уязвимыми местами испытанной технологической схемы являлся третий сорбционный цикл и стадия подготовки конечного препарата.

Таблица 17 – Качество полученного на опытных операциях препарата ⁹⁹Mo

Номер операции	⁹⁹ Mo, Бк/см ³	Радиоактивные примеси, Ки/Ки ⁹⁹ Mo, %								Стабильные примеси, мг/л								
		γ					β		α	Mn	Fe	Cu	Al	Pb	Si	Zn	Hg	B
		¹³² Te	¹⁰³ Ru	¹³¹ I	¹³² I	Другие	Sr ⁸⁹	Sr ⁹⁰										
Требования ТУ 95 2535-94																		
—	$\geq 3,7 \cdot 10^{10}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-9}$	$\leq 1,0$	$\leq 0,5$	$\leq 0,1$	$\leq 1,0$	$\leq 0,1$	—	—	—	—
Результаты анализа готового препарата																		
1 (05.11.02)	<u>$2,42 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 4,1 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 4,4 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 5,6 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 2,1 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 1,1 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$4,5 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$3,1 \cdot 10^{-7}$</u>	<u>$< 1,9 \cdot 10^{-8}$</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 (18.11.02)	<u>$4,3 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 2,3 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 2,6 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,0 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,3 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 6,2 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$1,2 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$8,1 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>$< 1,1 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>0,3</u>	<u>4,0</u>	<u>0,7</u>	<u>300</u>	<u>2</u>	<u>22</u>	<u>60</u>	<u>< 1</u>	<u>0,5</u>
4 (25.11.02)	<u>$3,6 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 2,0 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 3,0 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 6,9 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 7,7 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 1,9 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$1,6 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$1,1 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>$< 1,3 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>0,2</u>	<u>2,0</u>	<u>32</u>	<u>1400</u>	<u>0,3</u>	<u>8</u>	<u>17</u>	<u>< 6</u>	<u>0,3</u>
5 (02.12.02)	<u>$1,5 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 4,2 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 7,1 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,7 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 1,7 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 4,4 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$6,8 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$4,3 \cdot 10^{-7}$</u>	—	<u>0,2</u>	<u>0,6</u>	<u>2,0</u>	<u>70</u>	<u>0,3</u>	<u>10</u>	<u>49</u>	<u>3,0</u>	<u>0,6</u>
6 (16.12.02)	<u>$2,8 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 1,0 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 2,0 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 0,9 \cdot 10^{-1}$</u>	<u>$< 0,79 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 2,5 \cdot 10^{-1}$</u>	<u>$3 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$2 \cdot 10^{-7}$</u>	<u>$7 \cdot 10^{-8}$</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7¹⁾ (23.12.02)	<u>$5,1 \cdot 10^{10}$</u> <u>$6,7 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 5,2 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$7,5 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$2,9 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 6,1 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 3,5 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 2,0 \cdot 10^{-2}$</u> <u>$1,8 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u> <u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u> <u>$9 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>0,1</u> <u>0,1</u>	<u>6,0</u> <u>6,0</u>	<u>0,3</u> <u>0,3</u>	<u>≥ 100</u> <u>≥ 100</u>	<u>8</u> <u>8</u>	—	—	—	—
8 (05.01.03)	<u>$1,06 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$2,8 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 1,1 \cdot 10^{-2}$</u>	<u>$< 8,4 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,4 \cdot 10^{-1}$</u>	<u>$< 1,3 \cdot 10^{-1}$</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9¹⁾ (17.02.03)	<u>$4,08 \cdot 10^{10}$</u> <u>$4,1 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 1,9 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 3,2 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$2,5 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 2,7 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 1,9 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,6 \cdot 10^{-1}$</u> <u>$6,2 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u> <u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u>	<u>0,2</u> <u>0,2</u>	<u>4,4</u> <u>4,0</u>	— <u>$\leq 0,3$</u>	<u>≥ 100</u> <u>≥ 100</u>	<u>1</u> <u>1</u>	—	—	—	—
11¹⁾ (07.04.03)	<u>$4,7 \cdot 10^{10}$</u> <u>$4,7 \cdot 10^{10}$</u>	<u>$< 1,7 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 2,3 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$2,0 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 1,9 \cdot 10^{-3}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-5}$</u>	—	<u>$7,5 \cdot 10^{-2}$</u> <u>$1,6 \cdot 10^{-2}$</u>	— <u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u>	— <u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u> <u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	
13 (21.07.03)	—	<u>$< 1,6 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>$< 2,5 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>$< 2,0 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>$< 1,4 \cdot 10^{-4}$</u>	<u>$2,3 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>$< 6 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-6}$</u>	<u>$< 1 \cdot 10^{-8}$</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	

Примечания: ¹⁾ Проба препарата поставлена в ФЭИ для контроля качества

Таким образом, очевидной являлась необходимость дальнейшей доработки испытанной технологии. Тем не менее, полученный на данном этапе опыт позволил в дальнейшем произвести наработку препарата ^{99}Mo для поставки его в г. Обнинск в проблемный для ФЭИ период для изготовления генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и дальнейшей поставки их в клиники России.

2.2.6 Результаты промышленных операций производства концентрата молибдена-99 для поставки в ФЭИ и изготовления генераторов радионуклида технеция-99m

По договору с ФЭИ с августа по сентябрь 2003 года на установке «Молибден» были проведены промышленные операции по наработке концентрата ^{99}Mo . В связи с тем, что запрашиваемое заказчиком количество ^{99}Mo составляло до 200 Ки в неделю, было принято решение о проведении еженедельных операций с переработкой двух блоков Л2-К. Всего проведено девять операций по отработанной на предыдущем этапе работы технологии.

Данные, характеризующие эффективность извлечения целевого компонента в ходе выполнения опытно-промышленных операций, представлены в таблице 18.

Таблица 18 - Результаты опытно-промышленных операций по наработке ^{99}Mo для поставки в ФЭИ

Параметр процесса	Показатели процесса на промышленных операциях, 2003 г								
	4.08	11.08	18.08	25.08	01.09	08.09	15.09	22.09	29.09
Длительность, ч ¹⁾	44	44	45	44	36	40	44	43	41
Активность, Ки ²⁾	1299	1305	1291	1303	1320	1332	1373	1420	1451
Стадия (сорбент)	Технологический выход, %								
I цикл (КРФ)	96,7	97,3	89,2	86,5	76,0	97,2	100	100	89,9
II цикл (Al ₂ O ₃)	93,2	100	100	98,2	100	97,6	40,7	89,1	97,6
III цикл (КРФ)	96,1	74,1	86,5	95,8	79,7	80,1	77,5	100	64,8
Упаривание	100	92,8	100	97,0	100	100	100	81,8	100
Итоговый выход, %	87	71	94	79	83	79	46	94	86
Примечания: ¹⁾ Продолжительность операции (до получения конечного препарата); ²⁾ Расчетная активность ^{99}Mo в блоке на момент начала переработки.									

Из представленных данных обращает на себя внимание несколько большее, чем обычно (в среднем 645 Ки на опытных операциях) расчетное количество ^{99}Mo в блоке. Данная величина постепенно увеличивалась от 650 Ки на первых, до 720 Ки ^{99}Mo на последних операциях. Этот факт предположительно связан с тем, что время облучения блоков пришлось на конечный период кампании реактора, при котором возможно некоторое увеличение нейтронного потока. Кроме этого, возможно, в ряде случаев, фактическое содержание Мо в блоке превышало расчетное количество, что привело к получению повышенного постадийного, общего технологического выхода и, соответственно, к повышенному содержанию компонента в препарате.

Так, например, в операциях, проводимых с 15 и с 22 сентября, приведенная активность ^{99}Mo в десорбатах первого цикла превышала расчетное количество компонента в блоке. В ряде других операций приведенная активность находилась на уровне расчетного содержания ^{99}Mo в блоке. Поскольку анализ растворов блоков (М-3) не проводился, то можно предположить, что расчетная активность ^{99}Mo была ниже фактической. Вероятность этого специалисты физической лаборатории ЦЗЛ подтвердили и объяснили возможными «перекосами» нейтронного потока в реакторе, вероятность которых также увеличивается в конце кампании.

В связи с этим можно предполагать, что указанные показатели общего и постадийного технологического выхода ^{99}Mo могут быть завышены.

Как видно из данных таблицы 18, средний технологический выход ^{99}Mo на сорбционных циклах составил 93 %; 91 % и 84 %, соответственно. За счет исключения операции глубокого упаривания потери целевого продукта на стадии концентрирования десорбата третьего цикла снизились, в среднем, до 3,2 %.

Общий технологический выход ^{99}Mo в конечный продукт с доверительной вероятностью 0,95 вписывается в пределы $83,7 \pm 6,5$ %, что соответствует около 400 Ки на время отправки препарата.

За период наработки партий препарата на установке «Молибден» замена катионита КРФ в колонне АТ-041 первого сорбционного цикла проводилась два раза, 21 августа и 21 сентября. Сорбент в колоннах второго и третьего сорбционных циклов, соответственно АТ-081 и АТ-082, меняли перед каждой операцией.

Анализ готового препарата на соответствие с ТУ 95 2535-94 проводили в лабораториях ФГУП «ПО «Маяк» (паспортные данные) и в аттестованной лаборатории отделения 10 ФЭИ (входной контроль), принятыми в каждой из организаций стандартными методами. С целью повышения качества препарата ^{99}Mo в ФЭИ осуществляли его двойную переочистку с помощью экстракционной хроматографии, которая в итоге обеспечивала соответствие препарата требованиям ТУ 95 2535-94.

Некоторые результаты анализа препарата в осуществленных поставках представлены в таблице 19. В верхней строке таблицы указаны требования ТУ 95 2535-94. Далее в строках, верхнее значение - результаты анализа проб на ФГУП «ПО «Маяк», нижнее - данные входного контроля ФЭИ. Подчеркиванием выделены значения, превышающие требования ФЭИ.

Из результатов анализа следует, что такие показатели качества препарата, как объемная активность, содержание γ - и β - радиоактивных примесей, соответствовали ТУ 95 2535-94, причем определенное на входном контроле содержание ^{103}Ru и других γ -активных примесей было, как правило, ниже заявленного в паспортных данных на препарат. Очевидно, это явилось следствием различий в чувствительности методов анализа.

Таблица 19 – Качество полученного на опытно-промышленных операциях препарата ⁹⁹Mo

Номер партии (дата поставки)	⁹⁹ Mo, Бк/см ³	Радиоактивные примеси, Ки/Ки ⁹⁹ Mo, %								Стабильные примеси, мг/л								
		γ					β		α	Mn	Fe	Cu	Al	Pb	Si	Zn	U	B
		¹³² Te	¹⁰³ Ru	¹³¹ I	¹³² I	Другие	Sr ⁸⁹	Sr ⁹⁰										
Требования ТУ 95 2535-94																		
—	≥3,7·10 ¹⁰	<4·10 ⁻³	<5·10 ⁻³	<5·10 ⁻³	<4·10 ⁻³	<5·10 ⁻³	<6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶	<1·10 ⁻⁹	≤1,0	≤0,5	≤0,1	≤1,0	≤0,1	—	—	—	—
Результаты анализа готового препарата																		
04/03 (08.08.03)	2,1·10 ¹¹ 2,7·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻³	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	—	<u>4·10⁻²</u> <u>1,5·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,5 —	<u>17</u> —	<u>1,0</u> —	<u>96</u> —	<u>3,0</u> —	6,0 —	22 —	<1,0 —	2,0 —
05/03 (15.08.03)	1,8·10 ¹¹ 4,4·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻³ 1,5·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻³	—	<u>4·10⁻²</u> <u>1,1·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,5 —	<u>26</u> —	<u>0,7</u> —	<u>29</u> —	<u>0,5</u> —	4,0 —	32 —	<1,0 —	3,0 —
06/03 (22.08.03)	2,3·10 ¹¹ 1,6·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻³	—	<u>2·10⁻²</u> <u><1·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,06 4,6	0,2 <u>60</u>	<u>0,2</u> <u>30</u>	<u>24</u> <u>38</u>	<u>0,3</u> <u>21</u>	9,0 —	37 —	<1,0 —	4,0 —
07/03 (29.08.03)	1,4·10 ¹¹ 2,7·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻³	—	<u>4·10⁻²</u> <u>1·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,06 1,6	0,2 <u>16</u>	<u>0,2</u> <u>3,4</u>	<u>24</u> <u>26</u>	<u>3,0</u> <u>1,4</u>	9,0 3,0	37 3,0	<1,0 —	4,0 —
08/03 (05.09.03)	2,0·10 ¹¹ 2,5·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁴	—	<u>2·10⁻²</u> <u>1·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,2 —	<u>1,0</u> —	<u>0,2</u> —	<u>33</u> —	<u>3,0</u> —	16 —	32 —	<1,0 —	3,0 —
09/03 (12.09.03)	2,0·10 ¹¹ 2,2·10 ¹¹	<4·10 ⁻³ <1·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻³ <1,1·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³ <1·10 ⁻³	—	3·10 ⁻³ <u>1,4·10⁻³</u>	<6·10 ⁻⁵ <6·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁶ <1·10 ⁻⁶	<u><1·10⁻⁸</u> <u>1·10⁻⁸</u>	0,1 —	<u>12</u> —	0,1 —	<u>12</u> —	<u>2,0</u> —	4,0 —	2,0 —	<1,0 —	3,0 —
10/03 (19.09.03)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1 —	<u>1,0</u> —	<u>0,3</u> —	<u>40</u> —	<u>1,0</u> —	6,0 —	18 —	<1,0 —	2,0 —
11/03 (26.09.03)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1 —	<u>1,0</u> —	<u>0,2</u> —	<u>40</u> —	<u>1,0</u> —	12 —	11 —	<1,0 —	8,0 —
12/03 (03.10.03)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1 —	<u>3,0</u> —	<u>0,5</u> —	<u>90</u> —	<u>1,0</u> —	16 —	40 —	<1,0 —	0,6 —

Содержание α -излучателей в препарате превышало фармакопейные требования на порядок. Также входной контроль ФЭИ отметил существенную загрязненность препарата химическими примесями. Концентрации всех контролируемых элементов (кроме марганца) превышали допустимые значения, причем по Al и Fe превышение достигало 1-2 порядков. Вследствие этого в ФЭИ очистка препарата от радиохимических примесей до требуемых концентраций достигалась после первого цикла дополнительной экстракционно-хроматографической очистки, а второй цикл требовался для доведения препарата до соответствия по химическому составу.

Следует отметить достаточно высокую сходимость паспортных данных препарата и данных входного контроля ФЭИ по α -, β - и γ - активным компонентам. В то же время отмечено расхождение данных по химическим примесям, причем показания входного контроля ФЭИ отмечали более высокую загрязненность препарата.

В целом, по результатам данного этапа работы можно отметить заметное улучшение показателей технологического процесса на опытно-промышленных операциях 2003 года, по сравнению с результатами предварительно проведенных опытных операций. Так, был значительно повышен технологический выход целевого компонента и улучшено качество препарата. Тем не менее, достигнутое качество не удовлетворяло требованиям фармакопеи.

Поэтому в дальнейшем было принято решение о разработке принципиально нового варианта технологического процесса, позволяющего эффективно сконцентрировать ^{99}Mo из большого объема исходного раствора мишени (до 10 л), увеличить производительность процесса и обеспечить стабильный выход и качество препарата. Как представлялось, этого можно было достичь при переходе на экстракционную технологию.

2.3 Проработка и испытание экстракционного варианта переработки азотнокислого раствора облученной мишени

Разрабатываемый экстракционный процесс рассматривали как головную стадию, после которой предполагалось получаемый реэкстракт Mo дочищать на аффинажном цикле сорбционными методами.

Важным условием являлось то, что экстракционный передел необходимо было реализовать на базе имеющихся в наличии «горячих» камер и емкостного оборудования установки «Молибден».

В связи с этим, на данном этапе работы были проведены лабораторные и производственные эксперименты, целью которых являлось определение оптимальных условий экстракционного выделения и концентрирования Mo, а также проработка методов очистки его от сопутствующих примесей.

2.3.1 Оценка эффективности извлечения молибдена-99 экстрагентом на основе Д2ЭГФК

2.3.1.1 Исследование поведения молибдена, урана, алюминия и других примесей в экстракционном процессе

Целью исследований являлось определение условий наиболее полного экстракционного извлечения Мо и эффективной его очистки от присутствующих в растворе блока Л2-К примесей. В качестве последних рассматривали: Y, Eu, Zr (как имитаторы ПД), Fe, Sr (продукты коррозии), Al, U (компоненты мишени) и Hg (вводимый на стадии растворения катализатор процесса). Перечисленные компоненты выбраны в качестве ключевых в связи с их значительной концентрацией в растворе мишени и/или возможностью их извлечения экстрагентом.

Анализ литературных источников показывает, что для достижения поставленной цели может быть использован экстрагент Д2ЭГФК, с оптимальной концентрацией 0,75 моль/л [80]. Необходимо отметить, что ряд исследователей посвятили свои работы изучению закономерностей процесса экстракции указанных компонентов Д2ЭГФК (см. п. 1.4.1.3). Тем не менее, представлялось целесообразным уточнить условия извлечения компонентов из азотнокислых растворов с концентрациями компонентов, соответствующими их содержанию в растворе блока Л2-К.

В ходе статических экспериментов рассматривали распределение целевого и примесных компонентов на стадиях экстракции, промывки экстракта и реэкстракции Мо. На первом этапе исследований экстракцию элементов проводили из монокомпонентных растворов, при этом изменяли концентрацию HNO_3 в диапазоне от 1,0 до 10 моль/л. Ее содержание в промывных растворах было аналогично кислотности исходного раствора.

Поскольку ранее было показано, что H_2O_2 является эффективным комплексоном для Мо (см. п. 2.2), то на первом этапе исследований данный реагент был выбран в качестве реэкстрагента.

На стадии реэкстракции рассмотрено влияние концентрации H_2O_2 на полноту извлечения Мо. Для этого использовали азотнокислые реэкстрагирующие растворы с двумя фиксированными концентрациями H_2O_2 . Во всех экспериментах концентрация HNO_3 в реэкстрагирующих растворах была аналогична этому показателю в исходном растворе и промывке.

Содержание Мо, Y и Fe в водных продуктах, а также значения коэффициентов распределения на отдельных стадиях экстракционного процесса представлены в таблице 20.

Таблица 20 - Поведение Mo, Y, Fe и Cr в экстракционном процессе в зависимости от концентрации HNO₃ в водных продуктах

HNO ₃ , моль/л	Исходный раствор, мг/л	Рафинат			Промывной раствор			Реэкстракт 0,5 моль/л H ₂ O ₂			Реэкстракт 1,0 моль/л H ₂ O ₂		
		мг/л	%	Д	мг/л	%	Д	мг/л	%	Д	мг/л	%	Д
Молибден													
1,0	10,3	0,03	0,29	342	0,04	0,39	292	9,88	95,9	0,036	9,55	92,7	0,07
2,0	9,59	0,04	0,42	236	0,04	0,42	235	9,22	97,2	0,020	9,39	99,0	0,002
3,0	9,59	0,04	0,42	239	0,04	0,42	238	9,50	99,1	0,001	9,36	97,6	0,016
4,0	9,79	0,04	0,41	244	0,05	0,51	216	9,70	99,1	0,001	9,59	98,0	0,012
5,0	9,91	0,06	0,61	174	0,05	0,51	196	9,78	96,7	0,002	9,80	98,9	0,001
6,0	10,5	0,07	0,67	154	0,07	0,67	153	10,3	98,3	0,006	10,3	98,2	0,004
7,0	10,2	0,09	0,88	113	0,09	0,88	112	9,72	95,1	0,031	10,0	97,9	0,006
8,0	10,5	0,10	0,95	104	0,10	0,95	103	9,33	88,9	0,100	9,68	92,2	0,064
9,0	10,4	0,16	1,53	63	0,14	1,34	75	5,88	56,4	0,72	9,03	86,6	0,120
10,0	10,7	0,21	1,97	49	0,13	1,22	83	0,12	1,17	81,4	0,43	4,04	23
Иттрий													
1,0	23,7	0,10	0,42	236	0,43	1,81	53,9	0,35	1,48	65,2	0,36	1,53	62,8
2,0	20,0	0,99	4,95	19,2	1,45	7,25	12,1	1,33	6,65	12,2	1,32	6,60	12,3
3,0	11,5	2,22	19,3	4,2	2,44	21,2	2,8	1,10	9,57	5,2	1,44	12,5	3,8
4,0	10,6	3,48	32,8	2,1	2,34	22,1	2,0	1,59	15,0	2,0	1,65	15,6	1,9
5,0	9,79	4,10	41,9	1,4	2,30	23,5	1,5	1,38	14,1	1,5	1,40	14,3	1,4
6,0	10,1	4,72	47,0	1,1	2,20	21,9	1,4	0,84	8,36	2,7	1,33	13,3	1,4
7,0	10,6	4,99	47,0	1,1	2,35	22,2	1,4	1,61	15,2	1,0	1,51	14,2	1,2
8,0	10,9	5,81	53,4	0,9	2,65	24,4	0,9	0,71	6,53	2,4	1,77	16,3	0,4
9,0	11,2	5,10	45,4	1,2	2,56	22,8	1,4	0,70	6,23	4,1	1,84	16,4	0,9
10,0	10,7	3,78	35,4	1,8	2,87	26,9	1,4	0,79	7,40	4,1	1,82	17,0	1,2
Железо													
1,0	48,6	0,21	0,43	230	0,08	0,16	604	0,02	0,04	2420	0,07	0,14	689
2,0	49,6	2,04	4,11	23	0,12	0,24	395	0,11	0,22	430	0,10	0,20	473
3,0	49,1	2,33	4,75	20	0,21	0,43	222	0,16	0,33	290	0,16	0,33	290
4,0	49,0	0,25	0,51	195	0,32	0,65	151	0,24	0,49	201	0,22	0,45	219
5,0	47,9	0,26	0,54	183	0,27	0,56	175	0,24	0,50	196	0,23	0,48	205
6,0	47,3	0,24	0,51	196	0,26	0,55	180	0,21	0,44	222	0,19	0,40	245
7,0	48,4	0,26	0,54	185	0,24	0,50	200	0,18	0,37	265	0,17	0,35	281
8,0	48,3	0,21	0,44	229	0,18	0,37	266	0,15	0,31	318	0,15	0,31	318
9,0	48,2	0,22	0,46	218	0,18	0,37	266	0,12	0,25	397	0,14	0,29	340
10,0	49,8	0,20	0,40	248	0,13	0,26	381	0,11	0,22	449	0,10	0,20	494
Хром													
1,0	61,4	60,2	98,1	0,02	0,79	1,29	0,51	0,12	0,20	2,4	—		
2,0	63,7	62,6	98,3	0,02	0,81	1,43	0,36	0,14	0,22	1,1			
3,0	57,0	55,5	97,4	0,03	0,83	1,41	0,81	0,14	0,24	3,8			
4,0	55,4	53,9	97,3	0,03	0,96	1,73	0,56	0,20	0,36	1,7			
5,0	51,0	49,5	97,1	0,03	0,94	1,84	0,59	0,15	0,29	2,7			
6,0	53,2	51,3	96,4	0,04	1,12	2,11	0,7	0,25	0,47	2,1			
7,0	56,1	53,9	96,1	0,04	1,62	2,89	0,4	0,32	0,57	0,8			
8,0	53,2	51,0	95,9	0,04	1,58	2,97	0,4	0,37	0,70	0,7			
9,0	53,0	50,6	95,5	0,05	1,78	3,36	0,3	0,40	0,76	0,5			
10,0	53,5	50,9	95,1	0,05	2,09	3,91	0,3	0,41	0,77	0,4			

Экспериментальные данные свидетельствуют, что увеличение концентрации HNO_3 в используемых водных продуктах оказывает негативное влияние на все стадии процесса выделения Мо. Увеличение концентрации H_2O_2 в реэкстрагенте от 0,5 до 1,0 моль/л практически не влияет на степень реэкстракции Мо.

Максимальное извлечение Y, также как и Мо, достигается при малой концентрации HNO_3 . Однако, в случае Y, снижение значений коэффициента распределения происходит более круто. Так, с ростом кислотности раствора от 1 до 2 моль/л его величина уменьшается на порядок. Аналогичная зависимость коэффициентов распределения Y от содержания HNO_3 наблюдается на стадии промывки экстракта. В связи с этим максимальная очистка Мо от Y на всех стадиях может быть получена при концентрации HNO_3 в растворах более 3 моль/л. Кроме этого, в зависимости от условий, органика после стадии реэкстракции Мо содержит от 25 % до 95 % Y от его исходного количества. Поэтому, возможно, для полной реэкстракции Y необходимо будет также проводить дополнительную операцию регенерации экстрагента.

В процессе выделения Мо железо извлекается полностью во всем диапазоне концентраций HNO_3 , значения коэффициентов распределения, как правило, превышают два-три порядка, при этом минимальные значения достигаются при концентрации HNO_3 от 2 до 3 моль/л. На стадиях промывки экстракта и реэкстракции Мо коэффициент распределения Fe остается весьма высоким, его содержание в данных растворах, не превышает 0,4 мг/л. В связи с этим, по всей видимости, для реэкстракции данного элемента необходимо проводить отдельную операцию промывки экстрагента.

Zr ведет себя аналогично Fe. Данный элемент извлекается полностью во всем диапазоне концентраций HNO_3 , значения коэффициентов распределения превышают три порядка. На стадиях промывки экстракта и десорбции Мо вымывания Zr в водную фазу не наблюдается, концентрация данного компонента в растворах составляет менее 0,01 мг/л. Поэтому, для удаления Zr из органики также необходимо проводить отдельную операцию реэкстракции.

У Eu (см. таблицу 21), также как у Мо и Y, на стадии экстракции наблюдается снижение степени извлечения с повышением кислотности исходного раствора. При этом в отличие от первых двух компонентов, коэффициент распределения Eu имеет гораздо меньшие значения. Поэтому наилучшая очистка от этого элемента может быть достигнута при более высоких концентрациях HNO_3 .

На стадии промывки, в области низкой концентрации HNO_3 (от 1 до 2 моль/л) наблюдается повышенное вымывание Eu из экстракта, что объясняется насыщением экстрагента данным компонентом на стадии экстракции при данной кислотности раствора. Тем не менее, коэффициенты распределения компонента при указанных условиях процесса превышают единицу.

Выход Eu в реэкстракты Mo уменьшается с ростом концентрации HNO_3 , что соответствует снижению содержания Eu в экстрактах.

Таблица 21 - Поведение Eu в экстракционном процессе в зависимости от концентрации HNO_3 в водных продуктах

HNO_3 , моль/л	Исходный раствор Eu, мг/л	Рафинат		Промывной раствор		Реэкстракт 0,5 моль/л H_2O_2		Реэкстракт 1,0 моль/л H_2O_2	
		%	Д	%	Д	%	Д	%	Д
1,0	10,0	47,7	1,10	24,7	1,12	8,28	3,35	7,73	2,58
2,0		75,4	0,33	11,4	1,19	1,20	10,0	1,48	7,92
3,0		81,7	0,23	7,55	1,42	<0,43	23,9	<0,43	23,9
4,0		84,5	0,18	5,37	1,91	<0,43	22,5	<0,43	22,5
5,0		84,8	0,18	5,50	1,76	<0,43	>20	<0,43	>20
6,0		91,0	0,10	6,06	0,49	<0,43	>20	<0,43	>20
7,0		98,1	0,02	1,68	0,12	<0,43	>20	<0,43	>20
8,0		98,2	0,02	1,62	0,12	<0,43	>20	<0,43	>20
9,0		98,3	0,02	1,38	0,20	<0,43	>20	<0,43	>20
10,0		99,0	0,01	1,34	0,09	<0,43	>20	<0,43	>20

В таблице 22 представлены данные по Hg и Al. Извлечение Hg в органическую фазу снижается с ростом кислотности исходного раствора, что подтверждает снижение значений коэффициентов распределения Hg на всех стадиях эксперимента. Максимальная очистка Mo от Hg на стадии экстракции достигается при концентрации HNO_3 3 моль/л и более. Выход Hg в кислотную промывку слабо зависит от концентрации кислоты и составляет от 6 % до 11 %. На стадиях промывки и реэкстракции Mo, в области низкой концентрации HNO_3 наблюдается повышенное содержание Hg в водной фазе. Это объясняется наибольшим насыщением экстрагента Hg при экстракции из слабокислых растворов.

Элементы Cr и Al практически не извлекаются данным экстрагентом. Их содержание в рафинате слабо зависит от концентрации HNO_3 в исходном растворе и составляет от 93 % до 98 %. Содержание Cr в реэкстрактах Mo незначительно повышается с ростом кислотности раствора и составляет от 0,10 до 0,41 мг/л. Наряду с этим, концентрация Al в реэкстрактах с кислотностью до 6 моль/л составляет менее 20 мг/л, а далее, с повышением кислотности, резко увеличивается и превышает 140 мг/л в растворе 10 моль/л HNO_3 .

Полученные на данном этапе результаты по экстракции рассмотренных компонентов Д2ЭГФК в целом не противоречат справочным данным [81].

Таблица 22 - Поведение Hg и Al в экстракционном процессе в зависимости от концентрации HNO₃ в водных продуктах

HNO ₃ , моль/л	Исходный раствор, г/л	Рафинат			Промывной раствор			Резэкстракт 0,5 моль/л H ₂ O ₂		
		г/л	%	Д	мг/л	%	Д	мг/л	%	Д
Ртуть										
1,0	1,86	0,80	42,7	1,34	164	8,82	5,49	82,4	4,43	9,93
2,0	1,82	1,38	75,6	0,32	115	6,32	2,87	57,5	3,16	4,74
3,0	1,78	1,50	84,1	0,19	115	6,47	1,45	48,1	2,71	2,47
4,0	1,78	1,54	86,4	0,16	117	6,58	1,07	39,4	2,22	2,17
5,0	1,79	1,55	86,6	0,16	130	7,24	0,85	32,9	1,84	2,36
6,0	1,80	1,56	86,7	0,15	140	7,77	0,72	31,1	1,73	2,22
7,0	1,84	1,61	87,5	0,14	149	8,11	0,54	28,2	1,53	1,87
8,0	1,88	1,67	88,6	0,13	166	8,85	0,29	24,5	1,30	0,99
9,0	1,87	1,66	88,9	0,12	181	9,67	0,15	19,8	1,06	0,32
10,0	1,80	1,60	88,9	0,12	193	10,7	0,03	6,0	0,33	0,08
Алюминий										
1,0	13,5	13,2	97,8	0,02	244	1,81	0,23	13	0,18	3,31
2,0	13,5	13,2	97,8	0,02	194	1,44	0,55	7	0,05	14,1
3,0	13,5	13,1	97,0	0,03	181	1,34	1,21	17	0,13	11,9
4,0	13,3	12,9	97,0	0,03	223	1,69	0,79	14	0,11	11,6
5,0	13,5	13,1	97,0	0,03	229	1,70	0,75	13	0,10	12,2
6,0	13,2	12,8	97,0	0,03	288	2,18	0,39	19	0,14	4,90
7,0	13,8	13,2	95,7	0,05	414	3,00	0,45	36	0,26	4,17
8,0	12,9	12,3	95,4	0,05	506	3,92	0,19	49	0,40	0,92
9,0	13,5	12,8	94,8	0,06	567	4,20	0,24	69	0,51	0,93
10,0	13,5	12,6	93,3	0,07	759	5,62	0,19	141	1,04	0

Для более наглядного выявления закономерностей экстракции построены зависимости степени извлечения рассмотренных элементов экстрагентом на основе Д2ЭГФК от концентрации кислоты в исходном растворе, которые представлены на рисунке 20.

Учитывая распределение целевого компонента и сопутствующих примесей на стадии экстракции и то, что реальный раствор, получаемый после растворения блока Л2-К, содержит от 3 до 4 моль/л HNO₃, можно констатировать, что экстракцию Мо можно проводить без корректировки кислотности исходного раствора.

Для определения оптимальных условий очистки Мо от сопутствующих примесей на стадии реэкстракции рассчитаны зависимости ожидаемых коэффициентов очистки от концентрации HNO₃ в реэкстрагенте (см. рисунок 21). Для элементов Eu, Y и Fe эти зависимости построены для реэкстрагентов с концентрацией H₂O₂ 0,5 и 1,0 моль/л.

Из представленных данных видно, что в диапазоне концентраций HNO₃ в реэкстрагенте от 1,0 до 9,0 моль/л коэффициенты очистки Мо от Fe, Al, Cr и Zr превышают два порядка. В то же время, для этих элементов наблюдается тенденция снижения величины коэффициента очистки с ростом концентрации HNO₃ в реэкстрагенте. Для Hg эта зависимость имеет

противоположный характер, коэффициент очистки монотонно увеличивается от 25 до 80. Хорошая очистка от Eu достигается в области концентраций HNO_3 от 3,0 до 9,0 моль/л (>200). В этом диапазоне величина коэффициента очистки Mo от Y остается практически постоянной и в среднем составляет 9,2.

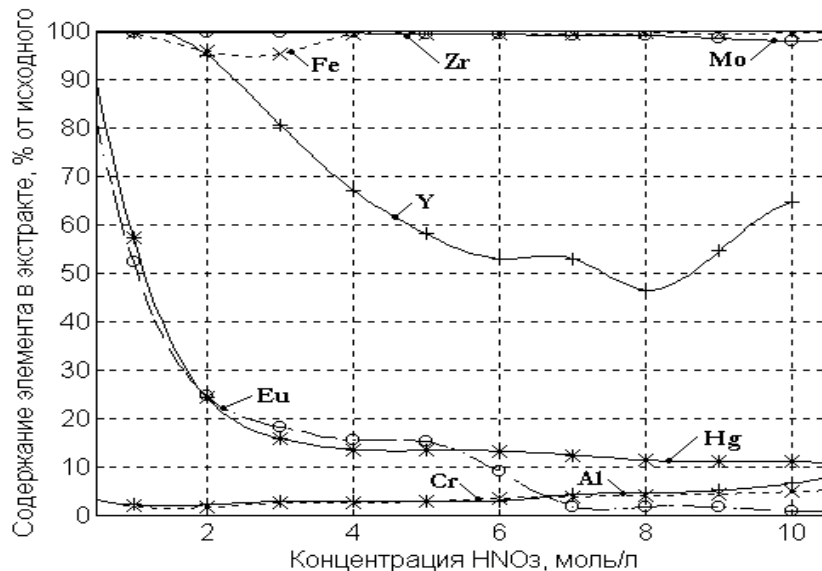
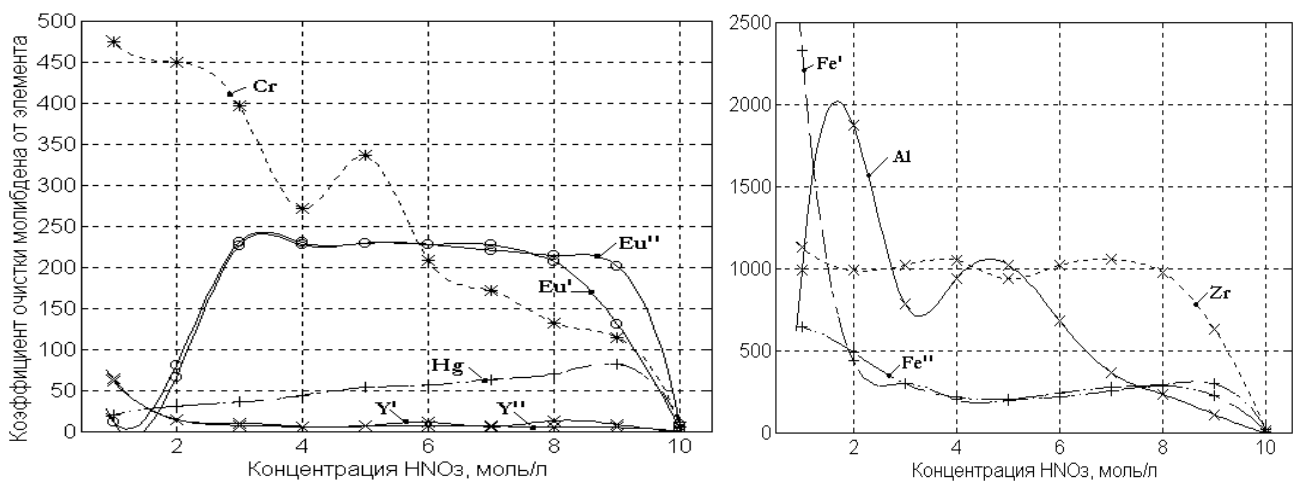


Рисунок 20 - Степень извлечения элементов из монокомпонентных растворов

Кроме этого установлено, что содержание H_2O_2 в реэкстрагенте в рассмотренном концентрационном диапазоне практически не влияет на коэффициент очистки Mo от Eu, Y и Fe.



Eu', Y', Fe'- реэкстракт молибдена содержал 0,5 моль/л H_2O_2 ;
Eu'', Y'', Fe''- реэкстракт молибдена содержал 1,0 моль/л H_2O_2

Рисунок 21 - Влияние концентрации HNO_3 в реэкстрагенте на величину коэффициентов очистки Mo от сопутствующих примесей

На всех этапах экспериментов расслаивание фаз происходило хорошо, скорость расслаивания увеличивалась с ростом кислотности, что, наиболее вероятно, связано с увеличением разности плотностей водной и органической фаз.

Из полученных экспериментальных данных следует, что в качестве реэкстрагента Mo можно использовать раствор HNO_3 с концентрацией от 2,0 до 6,0 моль/л, содержащий H_2O_2 . Распределение экстрагирующихся примесей на стадии реэкстракции Mo при использовании различных по составу реэкстрагирующих растворов следует рассмотреть подробнее.

В заключение данного этапа работы изучено влияние Al на поведение Mo и экстрагируемых примесей: Y, Zr и Fe. Исследования были выполнены на бикомпонентных растворах, содержащих Al. В данных опытах концентрацию азотной кислоты в исходных растворах варьировали в диапазоне от 1,0 до 6,0 моль/л. Содержание компонентов в исходных растворах соответствовало их концентрации в вышеуказанных монокомпонентных растворах.

При сравнении полученных экспериментальных данных (см. рисунок 22) с результатами, полученными на монокомпонентном растворе (см. таблицу 20) видно, что присутствие Al в исходном растворе несколько понижает экстрагируемость Mo. Потери последнего с рафинатом составляют от 2 % до 9 %. Замена кислотной промывки на водную снижает потери целевого компонента на данной стадии. Увеличение концентрации H_2O_2 в реэкстрагенте от 0,5 до 1,0 моль/л незначительно повышает выход Mo в реэкстракт. И в том и в другом случае содержание Al в реэкстрактах не превышает 15 мг/л.

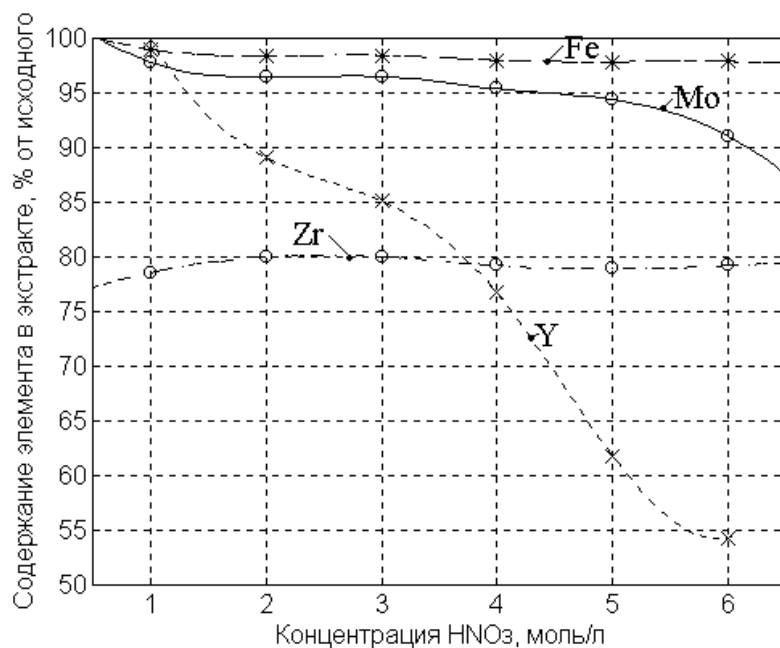


Рисунок 22 – Влияние кислотности раствора на степень извлечения элементов из алюминийсодержащих растворов

При сравнении зависимостей, представленных на рисунках 20 и 22, очевидным является снижение экстрагируемости Zr и некоторое понижение этой величины для Mo и Fe. Для Y зависимость в области концентраций HNO_3 от 1 до 6 моль/л остается неизменной.

В результате проведения последовательных стадий экстракции, промывки экстракта и реэкстракции Мо минимальные коэффициенты очистки Мо от Al, Fe, Y и Zr составили 1300, 1600, 68 и 840, соответственно.

2.3.1.2 Изучение влияния состава реэкстрагента на поведение иттрия, циркония и железа на стадии реэкстракции молибдена

В предшествующих экспериментах было установлено, что вместе с Мо Д2ЭГФК извлекает Y, Zr и Fe, поэтому представлялось целесообразным уточнить поведение экстрагируемых Д2ЭГФК примесей при использовании различных вариантов реэкстракции. В качестве реэкстрагентов рассматривали азотнокислые растворы оксиэтилидендифосфоновой (ОДЭФК) и щавелевой кислот, а также растворы H_2O_2 . Из данных реэкстрагентов раствор ОЭДФК предполагалось использовать для реэкстракции U, второй раствор – для извлечения Fe и Zr и, наконец, последний, как уже указывалось выше, является реэкстрагирующим раствором Мо. Опыты проводились на монокомпонентных растворах. Для каждого компонента полученный после экстракции экстракт разделяли на порции, которые в свою очередь обрабатывали различными по составу реэкстрагентами. Результаты эксперимента приведены в таблице 23.

Из представленных данных следует, что в раствор ОДЭФК в значительной степени вымывается Y, Fe и Мо. Выход Y увеличивается с ростом концентрации HNO_3 , а также с увеличением содержания ОЭДФК, и изменяется в пределах от 70 % до 90 % от исходного содержания. Для Мо наблюдаются обратная зависимость, увеличение содержания обоих компонентов реэкстрагента приводит к снижению выхода Мо в водную фазу. Так, при концентрации ОДЭФК 45 г/л повышение кислотности раствора приводит к снижению реэкстракции Мо от 82 % до 60 %. Соответственно, с увеличением содержания ОЭДФК до 50 г/л при идентичной концентрации HNO_3 указанная величина снижается от 75 % до 53 %. Причина такой зависимости не совсем понятна. Степень реэкстракции Fe существенно не изменяется от состава реэкстрагента и составляет от 73 % до 89 %.

Использование азотнокислого раствора щавелевой кислоты позволяет полностью реэкстрагировать Fe, при этом в водную фазу может извлекаться до 70 % Мо. Для обоих элементов выход существенно зависит от концентрации оксалат-иона. Максимальное извлечение указанных компонентов достигается при концентрации щавелевой кислоты 50 г/л.

Для определения выхода Y в реэкстракт Мо экстракт обрабатывали растворами с различной концентрацией HNO_3 и H_2O_2 . Содержание кислоты варьировали в пределах от 5 до 7 моль/л, содержание H_2O_2 изменяли от 0,5 до 2,0 моль/л. Результаты показали, что в реэкстракт Мо, независимо от состава реэкстрагента, вымывается в среднем 50 % Y.

Таблица 23 - Зависимость коэффициентов распределения элементов от состава реэкстрагирующего раствора

Состав реэкстрагента				Распределение элементов							
				Zr		Y		Fe		Mo	
HNO ₃ , моль/л	ОЭДФК, г/л	H ₂ C ₂ O ₄ , г/л	H ₂ O ₂ , моль/л	%	Д	%	Д	%	Д	%	Д
0,01	45	—*	—	2,6	37	70,7	0,3	75,8	0,3	82,4	0,20
0,05				3,4	28	73,4	0,3	77,2	0,3	79,2	0,25
0,10				4,1	24	78,4	0,2	83,1	0,2	75,1	0,32
0,15				3,9	25	80,0	0,2	73,0	0,4	63,3	0,57
0,20				4,3	22	82,7	0,2	75,8	0,3	60,1	0,65
0,01	50	—	—	2,9	34	73,4	0,3	77,2	0,3	75,1	0,30
0,05				4,7	20	80,2	0,2	83,1	0,2	72,8	0,36
0,10				3,2	30	83,8	0,1	75,4	0,3	63,5	0,56
0,15				2,2	44	88,3	0,1	88,6	0,1	60,1	0,65
0,20				3,0	33	90,1	0,1	77,6	0,3	53,2	0,87
0,1	—	10	—	0,2	436	—	—	31,0	2,20	54,7	0,80
		20		0,6	161			59,8	0,70	54,9	0,80
		30		0,9	113			84,2	0,20	66,3	0,50
		40		0,9	117			96,7	0,02	67,9	0,46
		50		2,8	34			100	—	70,0	0,46
0,3	—	10	—	0,2	494	—	—	23,5	3,00	37,1	1,70
		20		1,9	52			63,2	0,60	41,7	1,40
		30		2,2	45			73,4	0,35	44,6	1,20
		40		1,9	52			89,2	0,10	69,8	0,40
		50		3,8	25			100	—	72,4	0,37
5,0	—	—	0,5	—	—	49,5	1,0	—	—	—	—
			1,0			48,0	1,0				
			1,5			48,0	1,0				
			2,0			46,4	1,1				
6	—	—	0,5	—	—	52,0	0,9	—	—	—	—
			1,0			53,1	0,9				
			1,5			49,5	1,0				
			2,0			47,1	1,1				
7	—	—	0,5	—	—	53,5	0,8	—	—	—	—
			1,0			51,6	0,9				
			1,5			50,4	0,9				
			2,0			48,6	1,0				

Примечание: *«—» - компонент не вводили или не анализировали.

По итогам экспериментов, представленных в данном разделе, можно предложить очередность проведения процессов реэкстракции компонентов при организации экстракционного каскада. Поскольку выделение целевого продукта происходит во все типы реэкстрагентов, то процесс реэкстракции Мо необходимо проводить непосредственно после стадий экстракции и промывки экстракта, при этом с Мо возможен выход некоторого

количества Y. Далее должна следовать стадия реэкстракции U раствором ОЭДФК. Полученная фракция U будет содержать основное количество Fe.

Все рассмотренные реэкстрагенты не позволяют извлечь Zr из органической фазы (максимальная степень реэкстракции составила 4,7 %), поэтому, вероятно, большая часть от его исходного количества будет содержаться в оборотной органике. Поэтому после реэкстракции U, при необходимости, может быть организована зона регенерации экстрагента.

Далее проверена эффективность извлечения экстрагируемых компонентов при различной последовательности процессов реэкстракции.

2.3.1.3 Проработка вариантов организации экстракционного каскада

На данном этапе работы проведены статические лабораторные эксперименты на модельных растворах, содержащих кроме Mo один из экстрагируемых примесных элементов (Y, Eu, Zr или Fe), а также макропримеси U и Hg. В качестве экстрагента использовали 0,75 моль/л Д2ЭГФК в углеводородном разбавителе.

Экстракционный процесс включал последовательно идущие стадии экстракции, две промывки экстракта и две стадии реэкстракции. Цель экспериментов заключалась в изучении распределения Mo и экстрагируемых примесных компонентов как на стадии экстракции, так и при проведении различных вариантов реэкстракции. Кроме этого рассмотрено влияние концентрации HNO_3 на степень экстракции компонентов, а также на эффективность очистки экстракта Mo на стадии промывки.

Во всех экспериментах содержание HNO_3 в первом промывном растворе соответствовало кислотности исходного раствора. В качестве второго промывного раствора и реэкстрагентов использовали растворы, составы которых указаны в таблице 24.

Таблица 24 - Составы используемых в экспериментах водных продуктов

Условное обозначение	Назначение	Состав продукта			
		HNO_3 , моль/л	ОЭДФК, г/л	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, г/л	H_2O_2 , моль/л
I	Промывка экстракта	1,0	—	—	—
II	Реэкстрагент Mo	1,0	—	—	0,5
III	Реэкстрагент Mo	6,0	—	—	0,5
IV	Реэкстрагент U	0,1	50	—	—
V	Реэкстрагент Fe (Zr)	0,1	—	40	—

Всего проведено четыре эксперимента, для каждого из которых готовили индивидуальные исходные растворы. Результаты экспериментов представлены в таблицах 25 - 28.

Таблица 25 - Поведение Mo, U, Hg и Y в экстракционном процессе

HNO ₃ , моль/л	Содержание элементов в продуктах, мг																							
	Исходный раствор				Рафинат				Первый промывной раствор				Второй промывной раствор				Первый реэкстракт				Второй реэкстракт			
	U	Mo	Hg	Y	U	Mo	Hg	Y	U	Mo	Hg	Y	U	Mo	Hg	Y	U	Mo	Hg	Y	U	Mo	Hg	Y
3*	7540	10	1020	10	Н.о.	0,9	1000	7,6	5,9	1,1	99	4,5	1,7	0,3	10	0,4	1,4	7,3	5	0,8	3440	Н.о.	Н.о.	Н.о.
4	6440	10	1040	10	<0,2	0,7	Н.о.	Н.о.	<0,2	1,3	64	Н.о.	2,0	0,8	10	Н.о.	0,6	8,3	3	Н.о.	5,9	Н.о.	15	Н.о.
5	6750	10	958	10	<0,2	2,0	Н.о.	Н.о.	<0,2	1,7	65	Н.о.	3,5	0,8	7	Н.о.	0,8	8,4	8	Н.о.	5,3	Н.о.	10	Н.о.
6	6450	10	970	10	<0,2	2,6	Н.о.	Н.о.	<0,2	1,7	97	Н.о.	4,0	0,9	8	Н.о.	1,0	6,9	2	Н.о.	5,2	Н.о.	12	Н.о.

Примечание: * - В качестве второго реэкстрагента использовали раствор 50 г/л ОЭДФК в 0,1 моль/л HNO₃.

Таблица 26 - Поведение Mo, U, Hg и Eu в экстракционном процессе

HNO ₃ , моль/л	Содержание элементов в продуктах, мг																							
	Исходный раствор				Рафинат				Первый промывной раствор				Второй промывной раствор				Первый реэкстракт				Второй реэкстракт			
	U	Mo	Hg	Eu	U	Mo	Hg	Eu	U	Mo	Hg	Eu	U	Mo	Hg	Eu	U	Mo	Hg	Eu	U	Mo	Hg	Eu
3*	7500	10	1040	10	Н.о.	0,6	1020	6,8	5,60	1,3	115	0,40	24	7,1	6	Н.о.	1,8	3,0	5	Н.о.	2400	Н.о.	Н.о.	Н.о.
4	7109	10	1040	10	57	1,0	Н.о.	6,8	8,70	1,7	73	0,46	2,4	0,2	8	<0,2	1,6	8,9	4	Н.о.	5,7	Н.о.	19	Н.о.
5	7030	10	1040	10	50	1,2	Н.о.	6,8	10,8	1,4	67	0,40	1,3	1,1	8	Н.о.	0,9	8,5	2	Н.о.	7,1	Н.о.	14	Н.о.
6	7100	10	962	10	49	3,3	Н.о.	7,5	13,4	2,4	69	0,43	3,7	0,8	9	Н.о.	1,5	6,3	2	Н.о.	5,4	Н.о.	8	Н.о.

Примечание: * - В качестве второго промывного раствора использовали раствор 40 г/л щавелевой и 0,1 моль/л азотной кислот, а в качестве второго реэкстрагента раствор 50 г/л ОЭДФК в 0,1 моль/л HNO₃.

Таблица 27 - Поведение Mo, U, Hg и Zr в экстракционном процессе

HNO ₃ , моль/л	Содержание элементов в продуктах, мг																							
	Исходный раствор				Рафинат				Первый промывной раствор				Второй промывной раствор				Первый реэкстракт				Второй реэкстракт			
	U	Mo	Hg	Zr	U	Mo	Hg	Zr	U	Mo	Hg	Zr	U	Mo	Hg	Zr	U	Mo	Hg	Zr	U	Mo	Hg	Zr
4	6100	10	990	10	Н.о.	0,7	576	<0,2	6,50	1,1	50	<0,2	4,0	0,6	5,5	<0,2	1,6	7,2	2,1	<0,2	27,9	2,4	1,0	0,5
5	6500	10	985	10	Н.о.	2,0	565	<0,2	6,7	1,6	50	<0,2	3,1	0,7	2,8	<0,2	0,9	5,5	1,3	<0,2	26,4	1,7	<0,2	0,7
6	6200	10	1004	10	Н.о.	3,2	558	<0,2	7,4	1,8	46	<0,2	3,2	0,7	1,3	<0,2	0,9	3,6	1,4	0,3	25,0	2	<0,2	0,5

Таблица 28 - Поведение Mo, U, Hg и Fe в экстракционном процессе

HNO ₃ , моль/л	Содержание элементов в продуктах, мг																							
	Исходный раствор				Рафинат				Первый промывной раствор				Второй промывной раствор				Первый реэкстракт				Второй реэкстракт			
	U	Mo	Hg	Fe	U	Mo	Hg	Fe	U	Mo	Hg	Fe	U	Mo	Hg	Fe	U	Mo	Hg	Fe	U	Mo	Hg	Fe
3	7500	10	1010	60	Н.о.	0,6	660	1	6,00	1,2	53	0,50	32,8	6,7	4,5	64,8	2,9	3,8	4,20	< 0,3	4750	Н.о.	<0,3	15
3*	7500	10	1010	60	Н.о.	1,0	606	1,7	8,50	2,6	94	1,30	3,00	0,9	7,6	2,40	1,9	7,8	3,10	1,5	4300	Н.о.	<0,3	30
4	7040	10	995	54	7,4	Н.о.	700	<0,2	7,7	Н.о.	73	<0,2	22,2	Н.о.	7,1	38,0	3,0	4,0	<0,5	<0,2	3800	Н.о.	<0,5	<0,2
5	7100	10	1014	51	12	Н.о.	660	<0,2	7,7	Н.о.	69	<0,2	23,1	Н.о.	5,5	29,8	3,4	4,9	<0,5	<0,2	3900	Н.о.	<0,5	<0,2
6	7080	10	1010	49	15	Н.о.	650	<0,2	8,0	Н.о.	72	<0,2	14,2	Н.о.	6,0	28,0	3,6	4,90	1,00	<0,2	3800	Н.о.	<0,5	<0,2
Примечание: * - В качестве второго промывного раствора использовали раствор I.																								

В первом эксперименте (см. таблицу 25) в качестве второго промывного раствора использовали раствор I, а после промывки экстракта проводили последовательную обработку органики растворами II и III. Кроме этого, в строке, содержащей данные по экстракции компонентов из раствора с концентрацией HNO_3 3 моль/л (помеченной «*»), для второго реэкстракта приведены результаты реэкстракции раствором IV.

Во втором опыте (см. таблицу 26) использовали аналогичные с первым экспериментом составы промывных растворов и реэкстрагентов. Исключением является первая строка таблицы, содержащая результаты, полученные при экстракции компонентов из 3 моль/л раствора HNO_3 (помеченная «*»). В этом случае в качестве второй промывки экстракта использовали раствор V.

В третьем эксперименте вторую промывку органической фазы осуществляли раствором I, реэкстракцию элементов проводили растворами II и V. Полученные результаты представлены в таблице 27.

Результаты заключительного эксперимента приведены в таблице 28. Вместо второй промывки экстракта использовали раствор V. Кроме этого органическую фазу на стадии реэкстракции последовательно обрабатывали реэкстрагирующими растворами II и IV.

Из представленных в таблицах данных можно сделать следующие выводы о поведении экстрагируемых компонентов на различных стадиях экстракционного процесса.

Mo извлекается в органическую фазу наиболее полно при наименьшей концентрации HNO_3 в исходном растворе - от 3 до 4 моль/л, что не противоречит ранее полученным экспериментальным данным (см. п. 2.3.1.1). В указанных условиях коэффициент распределения Mo в среднем составляет 11,5.

Потери Mo на стадиях промывки увеличиваются с ростом концентрации HNO_3 и составляют 3 % при содержании HNO_3 1 моль/л и 15 % при повышении ее содержания до 4 моль/л.

В реэкстракт Mo, содержащий H_2O_2 (раствор II), извлекается более 95 % Mo, коэффициент распределения Mo на стадии реэкстракции составляет 0,07. В случае, если данной операции предшествует оксалатная промывка органической фазы, то экстракт теряет до 80 % Mo, что хорошо согласуется с данными таблицы 23.

U также хорошо извлекается экстрагентом из раствора с концентрацией HNO_3 от 3 моль/л до 4 моль/л. В данных условиях концентрация его в рафинате в большинстве случаев находится ниже предела обнаружения. Коэффициент распределения U на стадии экстракции превышает 120.

Выход U в азотнокислые промывки и реэкстракт Mo не превышает соответственно 0,10 % и 0,01 %. Содержание его в данных продуктах составляет не более 15 и 2 мг/л, соответственно.

Реэкстракция U раствором ОЭДФК проходит не полностью, в лучшем случае коэффициент распределения U на данной стадии составляет 0,57. Данный факт говорит о необходимости увеличения числа контактов (ступеней) в зоне реэкстракции U, либо поиска наиболее эффективного реэкстрагента. При проведении оксалатной промывки экстракта, независимо от очередности ее проведения – до стадии реэкстракции Mo или после, выход U в данный продукт в среднем составил 0,4 % от его содержания в органической фазе.

В рассмотренных условиях Y экстрагируется Д2ЭГФК приблизительно на 25 %, коэффициент распределения составляет 0,32. Основное количество извлекаемого в органическую фазу Y вымывается из экстракта на стадии первой промывки. Тем не менее, до 8 % от исходного количества Y может попасть в реэкстракт Mo.

Eu распределяется по фазам на стадии экстракции аналогично Y. Содержание его в рафинате составляет не менее 68 %. Расхождение баланса по элементу в таблице 26 не позволяет однозначно судить о его дальнейшем поведении, вероятно, некоторая его часть будет извлекаться на стадии кислотной промывки. Это предположение подтверждают данные таблицы 20.

Как и в предшествующих экспериментах, Zr полностью извлекается экстрагентом. Его содержание в кислотных промывках и реэкстракте Mo не превышает предела обнаружения. Оксалатная промывка экстракта позволяет извлечь только до 10 % элемента. По предварительным оценкам оборотная органика может содержать основное количество Zr. Таким образом, присутствие макрокомпонентов U и Hg, а также таких примесей как Fe, Zr и PЗЭ не оказывают влияния на поведение Zr в данной системе. Тем не менее, следует ожидать, что присутствие в растворе макропримеси Al, вероятно, несколько снизит содержание Zr в органической фазе, о чем свидетельствуют результаты экспериментов, представленных в п. 2.3.1.1 (рисунок 22).

Коэффициент распределения Fe на стадии экстракции при концентрации HNO_3 в исходном растворе 3 моль/л составляет 43. При кислотной промывке экстракта раствором HNO_3 той же концентрации данный параметр достигает 66. Оксалатная промывка экстракта позволяет полностью реэкстрагировать Fe, что хорошо согласуется с данными таблицы 23.

Результаты проведенных экспериментов позволили в первом приближении предложить очередность стадий экстракционного процесса и составы промывных и реэкстрагирующих растворов.

Поскольку выделение целевого продукта происходит во все типы рассмотренных реэкстрагентов, то процесс реэкстракции Mo следует первым после стадий экстракции и промывки экстракта. Реэкстракцию Mo следует осуществлять раствором 0,5 – 1,0 моль/л H_2O_2 в 3,0 – 6 моль/л HNO_3 .

Учитывая, что в концентрат Мо может поступать некоторое количество экстрагированного У (что подтверждают данные таблицы 23), возможно в качестве промывки экстракта использовать раствор HNO_3 с концентрацией 3,0 моль/л и выше. Это позволит получить дополнительную очистку Мо от У на стадии промывки, что подтверждают данные таблиц 20 и 25. С другой стороны повышение концентрации HNO_3 в промывном растворе приводит к увеличению потерь целевого продукта на данной стадии процесса. Поэтому при необходимости водная фаза после промывки экстракта может быть направлена в зону экстракции («промывной раствор 1» на рисунке 23). В этом случае при моделировании процесса следует учесть взаимные коэффициенты разбавления исходного и промывного растворов.

Далее по экстракционному каскаду следует зона реэкстракции U, на которой осуществляют реэкстракцию компонента раствором 50 г/л ОЭДФК в 0,1 моль/л HNO_3 . Результаты опытов показывают (таблицы 25 и 28), что U реэкстрагируется с трудом, поэтому зона реэкстракции U должна иметь несколько ступеней. Фракция U будет содержать некоторое количество Fe, коэффициент его распределения на указанной стадии равен 0,3 (см. таблицу 36).

Экстракционный каскад завершает зона регенерации органики, предназначенная для отмывки органической фазы от реэкстрагирующих растворов и остаточных количеств соэкстрагирующихся примесей (Fe и У). В качестве регенерирующего раствора может быть использован раствор крепкой HNO_3 (от 7 до 8 моль/л), в котором большинство экстрагируемых примесей имеют минимальные коэффициенты распределения. При необходимости перед зоной кислотной регенерации экстрагента может следовать стадия промывки органики оксалатным раствором, что позволит получить дополнительную очистку экстрагента от Fe (Zr).

2.3.1.4 Расчет распределения элементов в ходе динамического противоточного процесса экстракции. Определение количества ступеней каскада

С учетом результатов выполненных экспериментов можно предложить вариант экстракционного каскада для извлечения Мо из раствора блока Л2-К. Предполагаемая зональная структура экстракционного каскада представлена на рисунке 23.

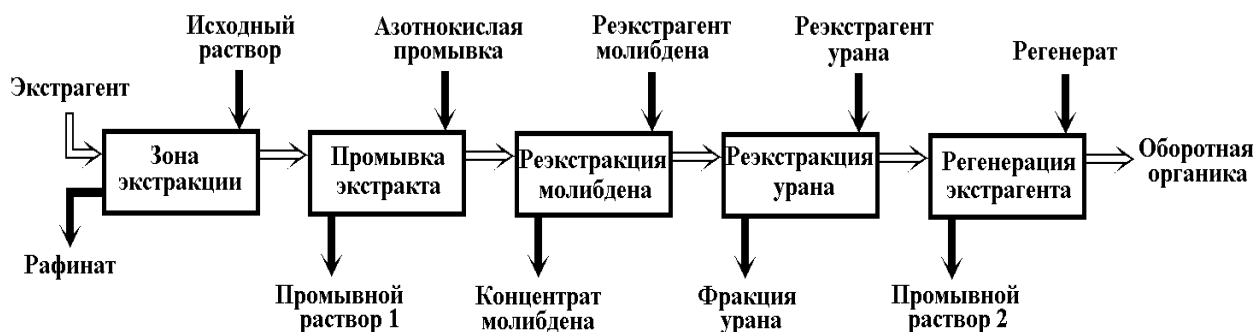


Рисунок 23 - Вариант организации экстракционного каскада

Для определения числа ступеней зоны экстракции, необходимого для полного извлечения Мо и U, проведен расчет по формуле Кремсера (23), результаты которого представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Результаты расчета степени извлечения Мо и U на стадии экстракции

Элемент	D	Доля компонента в экстракте (%) при соотношении фаз О : В								
		1 : 1			1 : 2			1 : 3		
		Количество ступеней в зоне экстракции								
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Мо	11,5	92,0	99,3	99,9	85,2	97,5	99,6	79,3	94,9	98,7
U	120	99,2	100	100	98,4	100	100	97,56	99,9	100

Результаты расчета показывают, что число ступеней в зоне экстракции лимитируется извлечением Мо, поскольку его коэффициент распределения имеет меньшее значение, чем для U. Полное извлечение Мо (99,6 % и более) достигается на трех ступенях экстракции для соотношения органической и водной фаз О : В равное 1 : 1 и 1 : 2, при соотношении О : В равное 1 : 3 степень экстракции понижается до 98,7 %.

Распределение экстрагируемых компонентов по ступеням экстракционного каскада при проведении динамического процесса экстракции рассчитывали по программе «Protivotok», разработанной в РИ. В качестве исходных параметров использовали следующие данные. Экстракционный процесс проводят на каскаде, принципиальная схема которого изображена на рисунке 24). В исходном растворе содержатся элементы: Мо, U, Y, Eu и Fe, коэффициенты распределения которых (найденные экспериментально) на различных зонах каскада представлены в таблице 30. В качестве экстрагента используется 0,75 моль/л Д2ЭГФК в углеводородном разбавителе. Относительные потоки технологических продуктов имеют следующее значения: органика – 1,0; исходный раствор – 3,0; азотнокислая промывка экстракта – 0,3; реэкстрагент Мо – 0,3 и реэкстрагент U – 1,0.

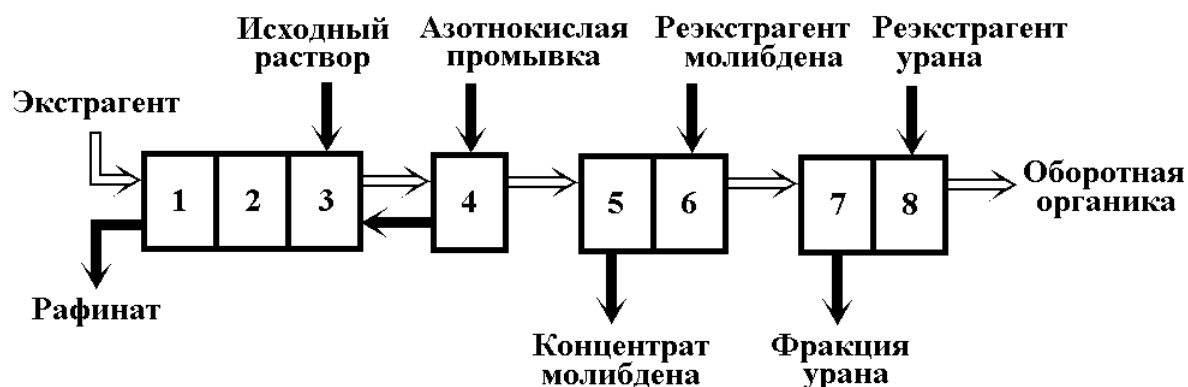


Рисунок 24 - Принципиальная схема экстракционного каскада

В таблице 31 приводятся концентрации компонентов в исходном растворе, а также расчетные данные по распределению Мо и экстрагируемых примесей по продуктам. Распределение компонентов по ступеням экстракционного каскада представлено в таблице 32.

Результаты расчетов, выполненных в программе «Protivotok», показывают принципиальную работоспособность выбранной схемы. Данный вариант организации процесса динамической экстракции позволяет выделить в отдельные концентраты до 94 % Мо и 83 % U, при этом потери данных компонентов в рафинат составляют соответственно 1,8 % и 0,002 %.

Таблица 30 – Используемые для расчетов коэффициенты распределения элементов

Зоны экстракционного каскада	Коэффициенты распределения компонентов раствора				
	Mo	U	Y	Eu	Fe
Экстракция	11,5	120	0,32	0,47	43
Промывка	5,6	1000	0,30	1,4	66
Реэкстракция Мо	0,07	120	72	7,4	2000
Реэкстракция U	0,56	0,57	0,1	1,5	0,3

При объеме исходного раствора блока Л2-К от 8,0 до 10 л, объем реэкстракта Мо может составлять от 0,8 до 1 л, то есть достигается десятикратное концентрирование раствора. В свою очередь объем урановой фракции может составлять от 2,7 до 3,3 л, с концентрацией U около 4 г/л. Данный раствор содержит до 94 % Fe. В рафинат уходит 95 % Y и 88 % Eu. Объем экстрагента, необходимого для реализации процесса, должен составлять от 2,5 до 3,0 л.

Необходимо отметить наличие в оборотном экстрагенте до 0,8 г/л урана, что при реализации рассмотренного варианта экстракционного каскада может привести к накоплению компонента в органике.

Таблица 31 – Результаты расчета распределения элементов по продуктам

Продукт	Содержание элементов в продуктах									
	Mo		U		Y		Eu		Fe	
	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л
Исходный раствор	100	10,0	100	1600	100	10,0	100	10,0	100	60,0
Рафинат	1,79	0,162	0,002	0,0294	94,9	8,63	88,0	8,00	0,042	0,0229
Концентрат Мо	94,1	94,1	0,250	40,0	0,0210	0,0212	0,486	0,486	0,0150	0,0900
Концентрат U	3,46	1,04	82,6	3970	5,02	1,51	6,06	1,82	93,5	168
Оборотная органика	0,695	0,209	17,1	821	0,0460	0,0137	5,46	1,64	6,47	11,7

Таблица 32 – Результаты расчета распределения элементов по ступеням экстрактора

Компонент	Фаза	Единицы измерения	Содержание компонентов в ступенях экстракционного каскада							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Mo	О.Ф.	%	6,23	27,9	104	98,2	22,0	4,15	1,94	0,695
		мг/л	1,87	8,37	31,0	29,5	6,58	1,25	0,581	0,209
	В.Ф.	%	1,79	8,01	29,7	5,26	94,1	17,8	3,46	1,24
		мг/л	0,162	0,728	2,70	5,26	94,1	17,8	1,04	0,372
U	О.Ф.	%	0,074	2,75	100	100	100	99,8	47,1	17,1
		мг/л	3,53	131	4800	4800	4800	4790	2260	821
	В.Ф.	%	0,0020	0,076	2,75	0,030	0,250	0,249	82,7	30,0
		мг/л	0,029	1,10	40,0	4,80	40,0	39,9	3970	1440
Y	О.Ф.	%	9,20	10,1	10,2	5,09	5,09	5,07	0,502	0,046
		мг/л	2,76	3,03	3,06	1,53	1,53	1,52	0,151	0,014
	В.Ф.	%	94,9	104	105	5,09	0,021	0,021	5,02	0,457
		мг/л	8,63	9,47	9,55	5,09	0,021	0,021	1,51	0,137
Eu	О.Ф.	%	12,5	14,3	14,6	12,0	12,0	11,5	9,10	5,46
		мг/л	3,76	4,30	4,37	3,60	3,60	3,46	2,73	1,64
	В.Ф.	%	88,0	101	102	2,57	0,486	0,467	6,06	3,64
		мг/л	8,00	9,14	9,30	2,57	0,486	0,467	1,82	1,09
Fe	О.Ф.	%	0,546	7,66	100	100	100	99,9	28,0	6,47
		мг/л	0,983	13,8	181	180	180	180	50,5	11,7
	В.Ф.	%	0,0419	0,588	7,71	0,454	0,0150	0,0150	93,5	21,6
		мг/л	0,0229	0,321	4,20	2,73	0,0900	0,0900	168	38,8

В целом, результаты проведенных исследований подтвердили работоспособность выбранной схемы и возможность выделения Мо и U в отдельные концентраты. Очевидно, что наиболее полного выделения Мо и U можно достичь путем увеличения зоны экстракции и зоны реэкстракции U. Тем не менее, осталась не полностью решенной проблема отделения соэкстрагирующихся примесей Fe, Y, Eu и особенно - Zr, что говорит о недостаточной оптимальности рассмотренного метода экстракционного выделения Мо чистой Д2ЭГФК и необходимости поиска альтернативных вариантов.

2.3.2 Разработка аппаратно-технологической схемы экстракционного концентрирования молибдена-99 из раствора мишени органической смесью Д2ЭГФК и ТБФ в парафиновом разбавителе

Проведенные исследования экстракционной системы на основе Д2ЭГФК применительно к головной стадии процесса - выделению Мо и U из раствора облученной мишени, позволили выявить основные закономерности поведения соэкстрагирующихся примесей и предложить принципиальную схему экстракционного каскада. Однако проведенный расчет распределения экстрагируемых компонентов по каскаду показал необходимость оптимизации процесса и экспериментальной его проверки в динамических условиях.

В связи с этим дальнейшие исследования были продолжены. Так, был разработан ряд технических решений, повышающих эффективность экстракционного процесса выделения и очистки ^{99}Mo . Результаты данных исследований приведены ниже.

2.3.2.1 Проработка вариантов повышения эффективности экстракционного процесса

Основным отличительным и принципиальным техническим решением являлось применение ТБФ в качестве солюбилизатора, обеспечивающего эффективное расслаивание эмульсии в случае использования экстракционной системы на основе Д2ЭГФК. Данный метод предложен авторами работы [82].

Вместе с тем было известно, что ТБФ понижает экстрагируемость Мо алкилфосфорными кислотами, такими как ДБФК [83], но синергетно повышает экстрагируемость U, что положительно сказывается на разделении U и Мо при реэкстракции последнего.

В связи с изложенным было предложено использовать экстрагент, содержащий Д2ЭГФК и ТБФ. Результаты экстракции U и Мо этим экстрагентом представлены на рисунке 25. Указанные данные получены при исходной концентрации Мо – 0,1 г/л и содержании U в экстракте - 5 г/л.

Представленные результаты свидетельствуют, что в области концентрации HNO_3 от 3 до 6 моль/л обеспечивается эффективная экстракция Мо и U (коэффициенты распределения выше 10 и 100, соответственно).

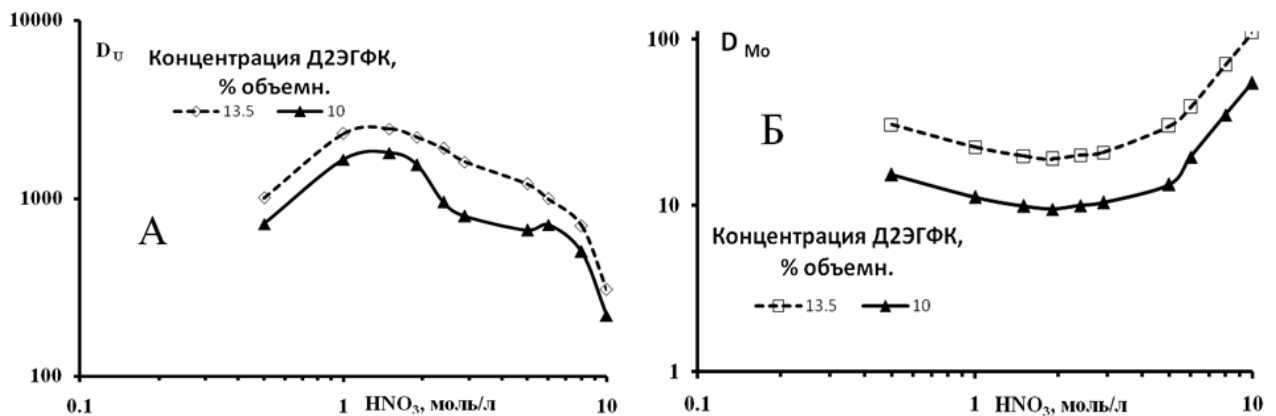


Рисунок 25 - Экстракция U (А) и Мо (Б) экстрагентами 13,5 % Д2ЭГФК + 15 % ТБФ и 10 % Д2ЭГФК + 15 % ТБФ в разбавителе С-13 при различной кислотности раствора

Как уже не раз отмечалось, важным фактором является очистка Мо от примесных элементов. Поведение некоторых из них при использовании экстракционной системы на основе Д2ЭГФК и ТБФ демонстрирует таблица 33. В данном опыте в качестве экстрагента использовали раствор 10 % Д2ЭГФК, 15 % ТБФ в парафине фракции С-13. Исходная концентрация металлов- 0,1 г/л, ^{125}I - 1 МБк/л.

Таблица 33 - Межфазное распределение основных примесных элементов при их совместном присутствии

HNO ₃	Коэффициент распределения, D						
	Al	Hg	Eu	I	Zr	Y	Sr
0,5	0,0004	0,025	—	15	1250	1,53	0,011
1,0	0,0007	0,02	—	5,3	1250	0,56	0,007
1,5	0,0009	0,017	—	4	1500	0,38	0,007
2,0	0,0008	0,017	0,065	2,03	1500	0,31	0,004
2,5	0,0009	0,015	—	1,87	2000	0,29	0,002
3,0	0,0007	0,01	0,063	1,8	1850	0,25	0,002
5,0	0,0008	0,008	0,034	0,75	1750	0,13	0,001
6,0	0,0009	0,007	0,032	0,71	2000	0,11	0,001
8,0	0,0009	0,007	0,029	0,61	1750	0,12	0,001
10	0,0009	0,005	—	0,48	2150	0,11	0,001

При сравнении представленных экспериментальных данных с ранее полученными результатами (см. п. 2.3.1.1), обнаружен новый, ранее неизвестный антагонистический эффект при использовании смеси ТБФ и Д2ЭГФК по отношению к Y, который, с одной стороны, заметно экстрагируется диалкилфосфорными кислотами, а с другой, реэкстрагируется азотнокислыми растворами H₂O₂, загрязняя концентрат Mo (см. таблицы 20 и 23). Кроме Y также подавляется экстракция Eu, значительно понижаются коэффициенты распределения Al и Hg.

Таким образом, применение экстрагента на основе Д2ЭГФК и ТБФ способствует решению проблемы соэкстракции указанных компонентов и загрязнения концентрата Mo.

Очистку реэкстракта Mo от продукта коррозии оборудования - Fe, содержание которого жестко контролируют в препарате, решено осуществлять методом восстановления Fe(III) до неэкстрагируемого двухвалентного состояния в исходном растворе аскорбиновой кислотой в присутствии гидразина непосредственно перед подачей на экстракцию, как это предложено авторами работы [84]. Для реализации данного процесса разработан проточный корректор, устанавливаемый на линию подачи исходного раствора и представляющий собой емкость заданного объема, обеспечивающего необходимую продолжительность контакта исходного раствора с потоком восстановителя (раствора аскорбиновой кислоты и гидразина).

Влияние концентрации восстановителя и длительности процесса на экстракцию Mo и Fe в условиях повышенной кислотности, характерной для разрабатываемого процесса, отражено в таблице 34. В данном опыте в качестве экстрагента использовали раствор 13,5% Д2ЭГФК в 13,5% ТБФ в парафине фракции С-13. Исходная концентрация HNO₃ составляла 1,5 моль/л, металлов- 0,1 г/л, гидразина - 5 г/л, насыщение экстрагента по U - 5 г/л.

Из представленных данных следует, что длительность пребывания раствора в корректоре не должна превышать 5 мин, а концентрация аскорбиновой кислоты должна быть в пределах от

2 до 5 г/л.

Таблица 34 - Влияние условий восстановительной обработки раствора на распределение Мо и Fe

$C_6H_8O_6$, г/л	Длительность восстановительной обработки, мин.	D_{Mo}	D_{Fe}	
0	—	22	≥ 50	
2	5	23	0,13	
5		18	0,07	
10		15	0,02	
20		4	0,02	
5		0	22	—
	2	21		
	5	18	0,07	
	20	9		
	1200	0,9		

Для реэкстракции Мо, как было показано ранее, возможно использование раствора H_2O_2 в HNO_3 . Тем не менее, с целью концентрирования Мо и повышения степени его очистки от примесей предложен вариант рефлаксации Мо в составе его реэкстракта через головной экстрактор.

Данный принцип накопления целевого компонента внутри экстракционного каскада путем возврата части или всего реэкстракта на более ранние стадии процесса с расщепкой целевого компонента (в нашем случае Мо) после завершения переработки партии раствора, предложенный в работе [85], позволяет многократно повысить качество очистки Мо, особенно при проведении рефлакса в накопительном режиме с однократным выведением концентрата Мо, совмещенного с вытеснением Мо из экстракционного каскада по окончании переработки всего исходного продукта.

Особое внимание было уделено оптимизации составов реэкстрагента U и регенерирующего раствора. Так, кроме ранее применявшихся составов на основе ОЭДФК, H_2CO_3 и $H_2C_2O_4$ рассмотрена возможность использования МАК. Данный реагент авторы патента [86] предложили использовать для регенерации деградировавшего оборотного экстрагента.

Результаты исследований по выбору составов реэкстрагента U и регенерирующего раствора представлены в таблице 35. В данном эксперименте в качестве экстрагента использовали раствор 13,5 % ТБФ и 13,5 % Д2ЭГФК в парафине фракции С-13. Исходный раствор содержал 5 г/л U; 0,5 г/л Zr и 0,5 г/л Мо в 0,1 моль/л растворе HNO_3 .

Как следует из представленных данных, наиболее эффективным является использование смеси МАК и ДТПА. Установлено, что при использовании указанных карбонатных систем практически отсутствуют газовыделение и осадкообразование.

Таблица 35 - Выбор реагента для реэкстракции U, Zr, Mo и регенерации экстрагента

Реагент	Концентрация, г/л	Коэффициент распределения на последовательных стадиях промывки								
		первая			вторая			третья		
		U	Zr	Mo	U	Zr	Mo	U	Zr	Mo
ОЭДФК HNO ₃	50 3	0,32	>10	>10	—			—		
ОЭДФК H ₂ C ₂ O ₄ HNO ₃	50 20 3	0,6	10	>10	0,5	10	>10	0,5	10	>10
ОЭДФК H ₂ C ₂ O ₄ HNO ₃	50 50 3	0,65	2,5	>10	0,36	1,6	>10	0,36	2	>10
(CH ₃ NH ₂) ₂ ·H ₂ CO ₃ ДТПА	62 20	<0,01	<0,01	<0,01	—			—		

Кроме этого, выявлен эффект полной реэкстракции циркония ДТПА в карбонатной среде, что полностью решает проблему удаления этого компонента из оборотной органической фазы.

В итоге, после карбонатной реэкстракции U регенерация оборотного экстрагента сводится к промывке органики раствором HNO₃ для перевода ДЭДФК в кислую форму.

Важным техническим решением для реализации экстракционного процесса являлось применение центробежных экстракторов, что, как предполагалось, должно было сократить задержку короткоживущего радионуклида ⁹⁹Mo в экстракционном каскаде.

Последней задачей, требующей решения на данном этапе работы, было согласование головной стадии экстракционного концентрирования Mo с последующими афинажными переделами. Проблема заключалась в том, что получаемый реэкстракт Mo содержал H₂O₂, который, являясь одновременно и комплексоном Mo, и окислителем, негативным образом влиял на последующие стадии технологического процесса. Так, присутствие в растворе незначительных количеств H₂O₂ (более 0,5 г/л) полностью подавляло сорбцию Mo, а подача реэкстракта Mo на сорбцию без предварительной обработки раствора приводило к взаимодействию H₂O₂ с сорбционным материалом.

Разложение H₂O₂ в продукте с кислотностью более 3 моль/л HNO₃ достаточно эффективно можно было реализовать термическим методом. Однако при пониженной концентрации HNO₃ эффективность данного способа резко падала, поэтому удаление H₂O₂ можно было осуществить только реагентным методом. Исследования по поиску вариантов реагентного удаления H₂O₂ в реэкстракте Mo с концентрацией HNO₃ менее 3 моль/л показали, что наиболее приемлемым и эффективным методом является использование NaNO₂, в котором последний выступает в качестве восстановителя взаимодействуя с H₂O₂ по реакции:



В связи с этим были выполнены исследования по отработке вариантов разложения H_2O_2 в аппарате-сборнике реэкстракта Мо.

По предварительным оценкам, объем реэкстракта Мо, поступающего с экстракционного каскада в аппарат (после рефлаксации), мог составить от 200 до 500 мл. В качестве имитатора данного технологического продукта использовали раствор: 20 мг/л Мо, 2 моль/л H_2O_2 в 2 моль/л HNO_3 .

Эксперименты по разрушению H_2O_2 в имитационном растворе проводили в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой.

Концентрат NaNO_2 с концентрацией 600 г/л вводили в имитационный раствор различными способами и осуществляли нагрев и выдержку системы при температуре от 90 °С до 95 °С. Наличие остаточного количества H_2O_2 в растворе определяли качественно, путем введения в раствор нескольких гранул сорбента-индикатора (в этой роли выступал сорбент Т-5), который при наличии в растворе H_2O_2 заметно менял окраску и окрашивается в желтый цвет.

Варьируемые условия процесса, а также полученные результаты экспериментов приведены в таблице 36.

В ходе выполнения экспериментов установлено, что при некоторых условиях проведения процесса возможно образование значительного количества пены, объем которой может достигать объема исходного раствора. Данный негативный эффект возникал, как правило, при залповом введении концентрата NaNO_2 в холодный имитационный раствор. Для исключения пенообразования концентрат NaNO_2 необходимо дозировать в предварительно разогретый раствор.

Как выяснилось, основными параметрами, влияющими на результат процесса, являются мольное соотношение реагируемых компонентов ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaNO}_2$) и способ введения концентрата NaNO_2 в реактор. Так, полное разложение H_2O_2 достигается при залповом введении части раствора при значении параметра $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaNO}_2$, как правило, не более 1,0. При постепенном дозировании концентрата NaNO_2 в нагретый раствор и его перемешивании, положительный результат достигается при итоговом соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaNO}_2$, равном 1,3.

В результате, для реализации процесса разрушения H_2O_2 на практике были выбраны условия, проверенные в опыте № 15 (см. таблицу 36).

В заключение, для подтверждения работоспособности выбранного режима разрушения H_2O_2 был проведен динамический эксперимент по сорбции Мо сорбентом Т-5 из имитатора реэкстракта после его обработки NaNO_2 . В результате этого эксперимента степень сорбции Мо достигла 99,7 %, что подтвердило отсутствие H_2O_2 в исходном продукте.

Таблица 36 – Результаты экспериментов по выбору варианта удаления H_2O_2 в реактрате Мо

Но- мер опы- та	Исход- ный объем имита- тора, cm^3	Условия проведения эксперимента				Результат	
		Способ введения $NaNO_2$	Мольное соотношение $H_2O_2/NaNO_2$	Продолжительность прогрева, мин	Перемешивание барботированием	Разрушение H_2O_2	Объем пены в процентах от объема раствора, %
1	200	Разовое введение (на дно реактора) в холодный имитатор	8,0	150	Нет	Нет	20
2			4,0	150	Нет	Нет	40
3			2,7	150	Нет	Нет	60
4		До приема холодного имитатора	2,7	150	Нет	Нет	50
5			2,0	150	Нет	Нет	70
6			1,3	50	Нет	Нет	100
7		Дозирование (на дно реактора) с расходом $24 cm^3/ч$ в разогретый имитатор	2,0	150	Нет	Нет	1
8			1,3	150	Нет	Нет	1
9			1,0	150	Нет	Нет	1
10	200	$\frac{1}{2}$ часть раствора одновременно с имитатором в разогретый реактор, вторую часть дозированием (на дно реактора) с расходом $30 cm^3/ч$ в прогретый итоговый раствор	1,0	60	Нет	Да	10
11		$\frac{3}{4}$ объема раствора одновременно с имитатором в разогретый реактор, $\frac{1}{4}$ объема раствора дозированием (на дно реактора) с расходом $30 cm^3/ч$ в прогретый итоговый раствор	1,0	60	Нет	Да	10
12	500	Дозирование (на дно реактора) с расходом $480 cm^3/ч$ в разогретый имитатор	2,7	150	Есть	Нет	1
13			2,0	150	Есть	Нет	1
14			1,6	150	Есть	Нет	1
15			1,3	25	Есть	Да	1

Таким образом, принятые решения позволили перейти к испытаниям экстракционной технологии концентрирования и очистки Мо в динамических условиях.

2.3.2.2 Проверка аппаратурно-технологической схемы на имитационном растворе с использованием каскада центробежных экстракторов

Для проведения стендовых испытаний разработанного экстракционного процесса был смонтирован экстракционный каскад, принципиальная схема которого представлена на рисунке 26. Исходный раствор подавали в головной блок экстракционного каскада через проточный корректор. Сам экстракционный каскад включал в себя три блока: блок экстракции целевых радионуклидов с промывкой экстракта от примесей; блок селективной реэкстракции Мо и блок карбонатной реэкстракции U и Zr.

Первые два блока, включающие 13 ступеней, были смонтированы на основе центробежных аппаратов МЦЭ-30-12, а блок карбонатной реэкстракции реализован на экстракторе типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз. Данный блок включал 5 ступеней, объем каждой из которых составлял 120 мл.

Состав и расходы технологических продуктов приведены в таблице 37. В качестве экстрагента использовали органический раствор 13,5 % Д2ЭГФК, 13,5 % ТБФ в парафине фракции С-13.

Продолжительность эксперимента составила 7 ч, что оказалось достаточным для выхода экстракционного каскада на стационарный режим.

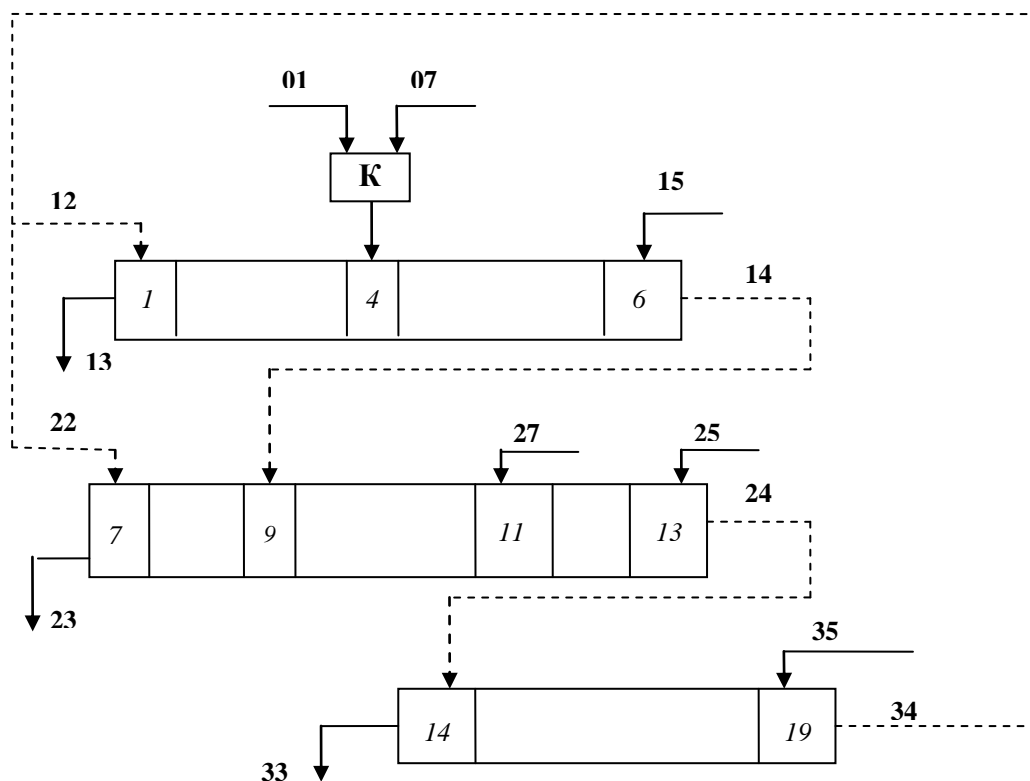


Рисунок 26 – Принципиальная схема лабораторного экстракционного каскада

Результаты анализа текущих продуктов представлены в таблице 38. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что сброс Мо в рафинат составил 26 %, в

реэкстракт выделено около 70 % Мо, а содержание данного компонента в реэкстракте U не превысило 5 %.

Таблица 37 - Состав и расходы технологических продуктов

Шифр продукта	Характеристика продукта	Расход, мл/ч	Состав продукта				Реагент, концентрация
			HNO ₃ , моль/л	U, г/л	Mo, мг/л	Fe, мг/л	
01	Исходный раствор	2000	1,4	0,7	100	70	Нитрат алюминия, 0,5 моль/л
07	Восстановитель	100	—				Гидразиннитрат 0,4 моль/л Аскорбиновая к-та, 0,4 моль/л
12	Оборотный экстрагент	300	—				Д2ЭГФК - 13,5 % ТБФ - 13,5 % С-13 - 73 %
13	Рафинат	2130	—				
14	Экстракт U и Mo	300	0,4	5	0,63	—	
15	Промывной раствор	30	9	—			
22	Оборотный экстрагент	30	—				
24	Экстракт U	330	0,05	4,5	—		
27	Реэкстрагент Mo	12	3,0	—		H ₂ O ₂ , 6 моль/л	
25	Промывной раствор	33	0,1	—			
23	Реэкстракт Mo	45	4	10 ⁻⁴	4200	—	
35	Реэкстрагент U	250	—			(NH ₄) ₂ CO ₃ , 10%	
33	Реэкстракт U	250	—	6	6	—	
36	Оборотный экстрагент	330	—				

Экстрагентом U извлекается достаточно эффективно, содержание его в рафинате составляет менее 0,07 %. Еще меньшее U содержится в реэкстракте Mo. Однако лишь 74 % компонента обнаружено в реэкстракте.

Коэффициент очистки Mo от U и Al составил $6,2 \cdot 10^4$ и 930, соответственно. Этот показатель может быть несколько улучшен путем увеличения потока экстрагента, подаваемого на замывку реэкстракта Mo на втором блоке.

По окончании опыта был проведен поячеечный пробоотбор из ступеней первого и второго экстракционных блоков, результаты которого приведены в таблице 39.

В зоне экстракции коэффициенты распределения Mo оказались примерно вдвое ниже, чем на стадии лабораторных исследований, что объясняет недостаточную полноту извлечения Mo

из исходного раствора. Причины этого кроются, по всей видимости, в замедленной кинетике экстракции Мо.

Таблица 38 – Результаты анализа текущих продуктов

Продолжительность опыта, ч	Продукт	Содержание компонентов в продуктах				
		HNO ₃ , моль/л	U, мг/л	Mo, мг/л	Fe, мг/л	Al, мг/л
0	01	1,4	750	70	70	—
1	13	1,8	30	28	0,69	12000
	14	0,9	950	60	—	5
	23	0,8	8	58	—	120
	33	—	6600	60	0,68	—
2	13	1,9	2	35	—	13000
	14	0,8	1060	80	—	5
	23	2,4	<0,5	915	—	200
	33	—	5600	48	—	—
3	13	1,8	1	35	—	1200
	14	1	720	70	—	3
	23	3,7	<0,5	2200	—	300
	33	—	3000	0	—	—
4	13	2	1	24	—	12000
	14	0,75	950	100	—	—
	23	0,41	<0,5	1400	—	110
	33	—	5500	6	—	—
5	13	2,4	<0,5	21	—	13500
	14	0,75	920	110	—	1
	23	5,8	—	2500	—	1200
	33	—	3100	37	—	—
6	13	2	<0,5	22	—	12200
	14	0,8	670	80	—	2
	23	4,6	<0,5	2500	—	500
	33	—	4400	28	—	—
7	13	2,1	<0,5	19	—	18000
	14	0,9	860	90	—	2
	23	5	<0,5	2900	—	700
	33	—	4700	31	—	—

Для проверки данного предположения данный опыт был повторен, при этом на головном блоке пропорционально сокращены расходы продуктов (продукт 01 - 1300 мл/ч). Сокращение расходов в головном экстракторе привело к снижению потерь Мо с рафинатом до 7 %, что подтвердило предположение о недостаточной кинетике экстракции Мо.

Испытанный вариант технологической схемы был взят за основу при испытании технологии экстракционного концентрирования Мо в производственных условиях.

Таблица 39 – Результаты поячечного пробоотбора

Ступень	Содержание компонентов в водной фазе				Содержание компонентов в органической фазе, мг/л		
	HNO ₃ , моль/л	U, мг/л	Mo мг/л	Al, мг/л	U	Mo	Al
I-ый блок							
1	1,9	<0,5	16	12000	—	146	—
2	2,0	<0,5	16	12200	25	168	—
3	2,1	<0,5	31	12500	566	256	2
4	2,3	<0,5	38	14000	4200	425	—
5	—	—	—	1050	4200	440	—
6	9,0	6	27	—	4200	435	—
II-ой блок							
1	5,1	0,2	3420	250	260	407	-
2	5,7	<0,5	3660	150	—	—	—
3	5,3	<0,5	3660	130	3600	117	<0,5
4	4,1	<0,5	586	—	3900	71	<0,5
5	3,6	<0,5	81	30	3700	49	<0,5
6	2,9	<0,5	26	15	3700	24	<0,5
7	1,7	<0,5	14	15	3900	4	<0,5

2.3.2.3 Проверка работоспособности технологии экстракционного концентрирования молибдена-99 на растворе облученной мишени

В результате лабораторных и стендовых испытаний был предложен вариант технологической схемы [87], для проверки которой на ФГУП «ПО «Маяк» проведена реконструкция установки «Молибден».

Вновь разработанный технологический процесс включал стадии азотнокислого растворения облученного блока, фильтрации раствора, экстракционного концентрирования на каскаде центробежных экстракторов, сорбционной и сублимационной очистки концентрата ⁹⁹Mo.

Технологическая схема получения препарата ⁹⁹Mo показана на рисунке 27, а принципиальная аппаратная схема установки «Молибден» приведена на рисунке 28.

Технологический процесс экстракционного концентрирования Mo заключался в следующем. Раствор облученной мишени передавали в аппарат АТ-031. Для исключения возможности попадания твердой фазы (взвесей, осадков и т.д.) на экстракционный передел, на линии между аппаратом-растворителем АТ-011 и аппаратом АТ-031 был установлен фильтр. Сам фильтр расположили в камере К-2, где при необходимости осуществляли его замену. Регенерация фильтра заключалась в удалении с фильтрующей поверхности твердой фазы путем интенсивного пропускания обратным током от 5 до 10 л раствора HNO₃ с концентрацией 0,5-2 моль/л.

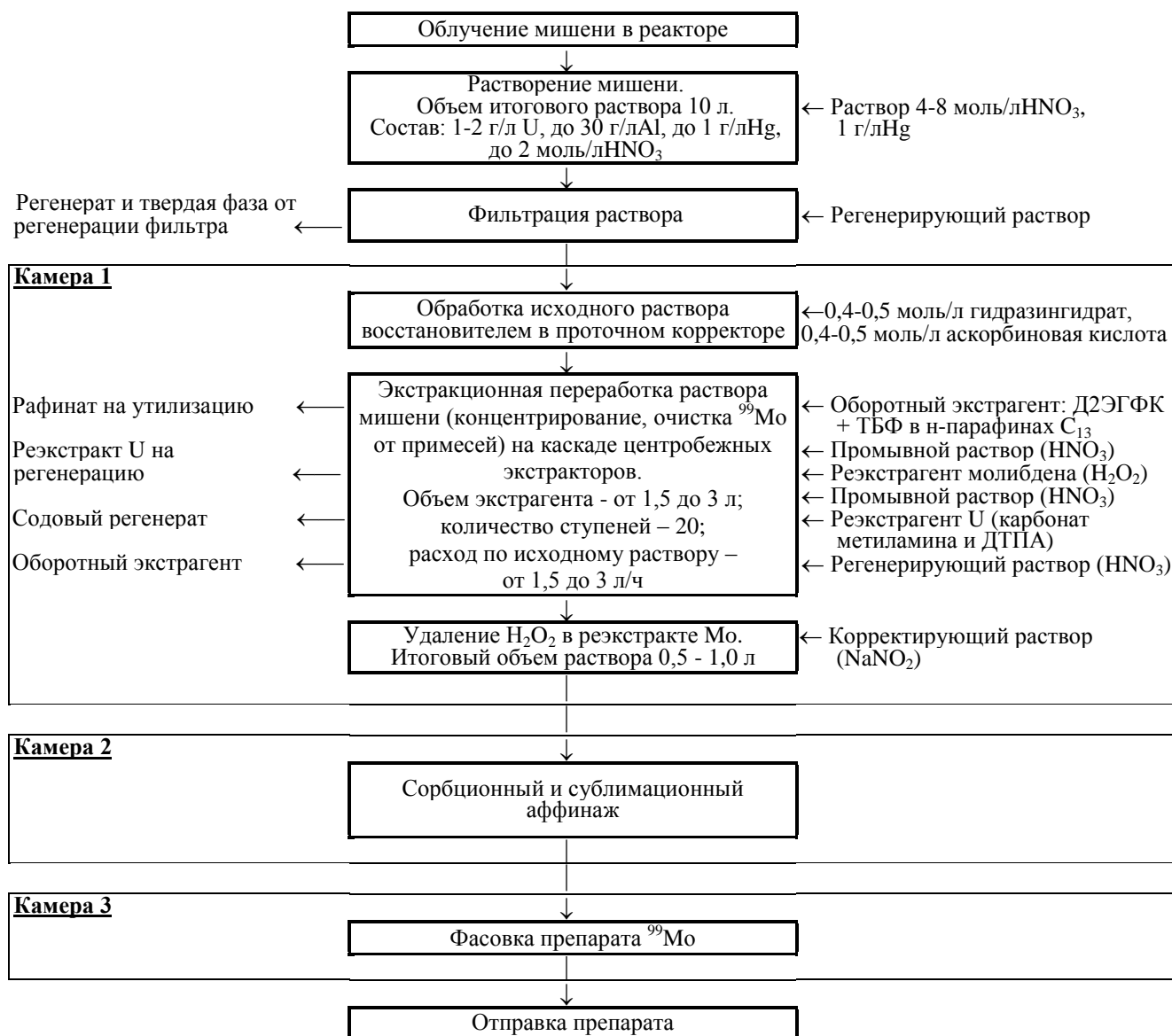


Рисунок 27 – Разработанная технологическая схема, предусматривающая экстракционное концентрирование ^{99}Mo

Осветленный раствор блока порциями передавали из аппарата АТ-031 в буферную емкость весовой системы дозирования (производства ООО «Сенсор», г. Гатчина), откуда раствор дозировался в камеру К-2 (см. рисунок 28), в проточный корректор. В корректоре исходный раствор обрабатывали потоком восстановителя (продуктом М-Р2, см. таблицу 40), при этом Fe переходило в неэкстрагируемую форму – Fe(II). Проточный корректор представлял собой расширитель, установленный на линии подачи исходного раствора на экстракционный блок. Время пребывания объединенного потока в корректоре составляло от 5 до 10 мин.

Исходный раствор из проточного корректора поступал на экстракционный каскад. Принципиальная технологическая схема экстракционного каскада изображена на рисунке 29.

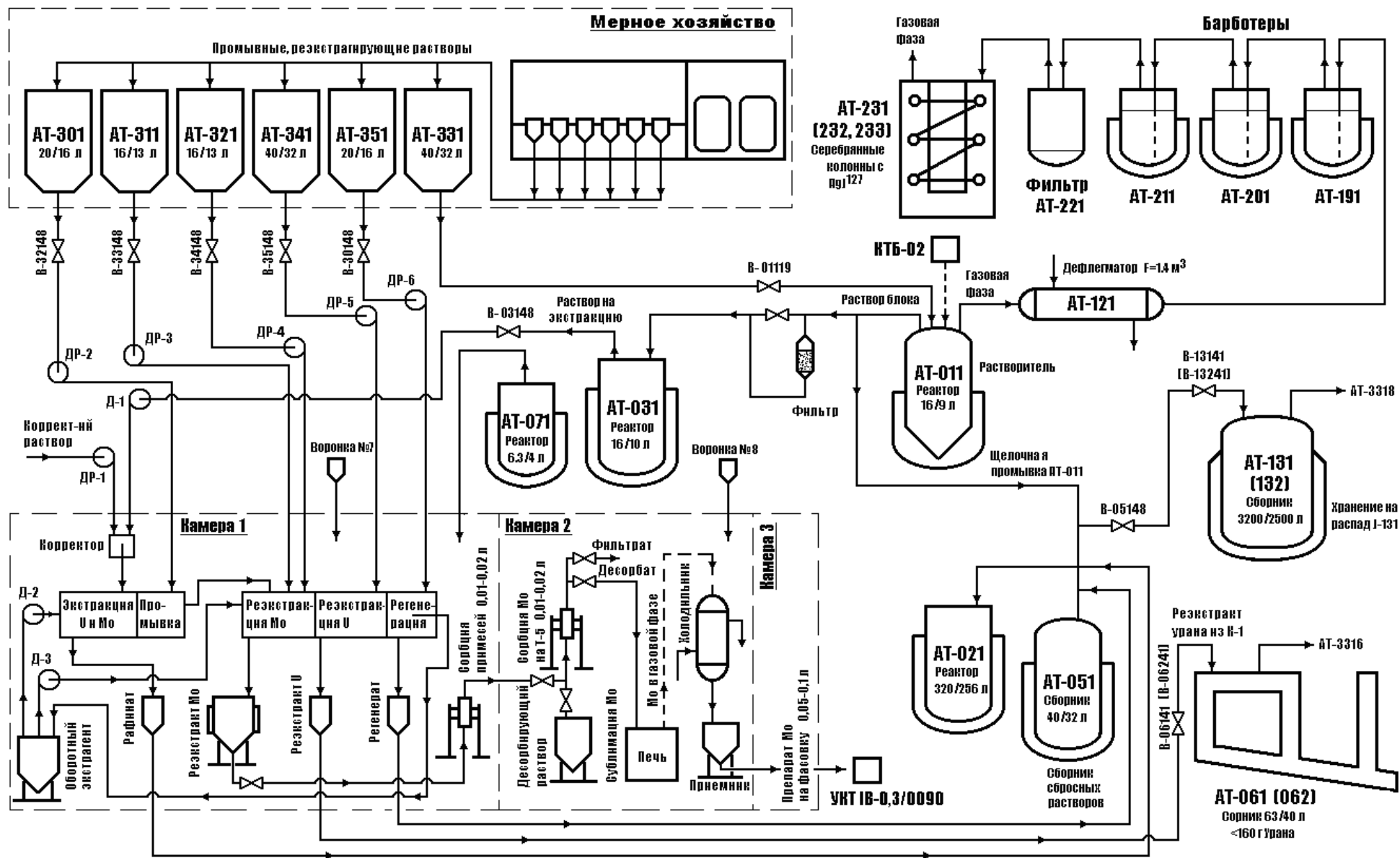
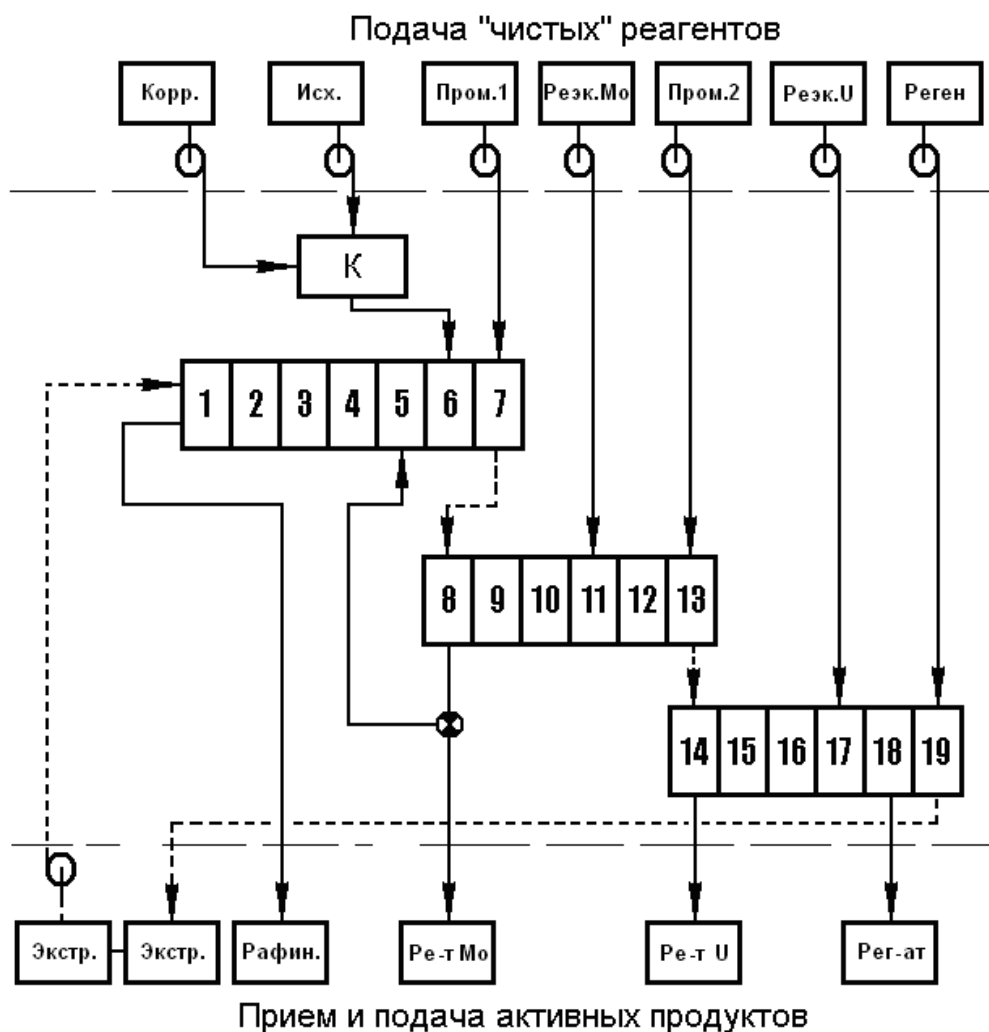


Рисунок 28 – Принципиальная аппаратная схема установки «Молибден»



К – корректор; N – центробежный экстрактор; N – емкость для приема / выдачи растворов;
 - - - - поток органической фазы; ——— поток водной фазы.

Рисунок 29 – Принципиальная технологическая схема экстракционного каскада

Характеристики технологических продуктов, применяемых на стадии экстракционного концентрирования Мо, приведены в таблице 40. Буква «Р» в шифре продукта перед индексом обозначает «чистый» реагент.

Экстракционный каскад включал в себя зоны:

- экстракционного извлечения ⁹⁹Мо и U из раствора блока (ступени 1-6);
- промывки экстракта ⁹⁹Мо и U (ступень 7);
- селективной реэкстракции Мо с отмывкой реэкстракта от U обратным экстрагентом (ступени 8-13);
- реэкстракции U (ступени 14 - 17);
- регенерации экстрагента (ступени 18 - 19).

Экстракционный каскад был скомпонован из одноступенчатых экстракторов типа ЭЦР-33, размещенных на подставке. Приводы аппаратов ЭЦР-33 были вынесены в ремонтную зону и

соединялись с экстракторами с помощью гибких валов (см. рисунок 30). Данное техническое решение являлось разработкой конструкторов ФГУП «ПО «Маяк» и позволяло дистанционно производить ремонт ступеней. Основные технические характеристики используемых экстракторов ЭЦР-33 приведены в таблице 41.

Таблица 40 – Составы и расходы технологических продуктов

Шифр продукта	Наименование продукта	Расход, см ³ /ч	Объем продукта, л	Состав продукта, расчетная концентрация компонентов
М-Р1	Вытесняющий раствор*	700	5	7 моль/лHNO ₃
М-3	Исходный раствор	2000	10	1) Имитатор: 10 мг/л Мо, 1,5 г/л U, 25 г/лAl, 1 г/л Hg, 4 моль/лHNO ₃ ; 2) Раствор необлуч. блока Л2-К + 10 мг/л Мо; 3) Раствор облученного блока Л2-К.
М-Р2	Корректирующий раствор 1	100 – 150	1,5	0,4-0,5 моль/л гидразингидрат, 0,4-0,5 моль/л аскорбиновая кислота.
М-Р3	Промывной раствор 1	50	1,0	7 моль/лHNO ₃
М-4	Рафинат	2150 – 2250	15 – 20	Продукт М-3 после извлечения Мо и U
М-Р4	Реэкстрагент Мо	10 – 20	0,5	6 моль/лH ₂ O ₂ , 5 моль/лHNO ₃
М-Р5	Промывной раствор 2	20	0,5	0,1 моль/лHNO ₃
М-5	Реэкстракт Мо	30 – 40	до 0,5	5-6 моль/лHNO ₃ , 2 моль/лH ₂ O ₂ , до 500 мг/лМо
М-Р6	Реэкстрагент U	550 – 650	5,0	50 – 70 г/л карбоната метиламина - (CH ₃ NH ₂) ₂ ·H ₂ CO ₃ , 15 – 25 г/л ДТПА
М-6	Реэкстракт U	300 – 700	5,0	Продукт М-Р6, содержащий U
М-Р7	Промывной раствор 3 (регенерирующий)	200	2,0	2 моль/лHNO ₃
М-7	Отработанный промывной раствор	200	2,0	Продукт М-Р7 после отмывки оборотного экстрагента, подключается к рафинату (продукт М-4)
М-8	Оборотный экстрагент	200 – 400	2,5 – 3,0	13,5 % Д2ЭГФК; 13,5 % ТБФ в н-парафинах фракции C ₁₃
М-8п	Оборотный экстрагент (подпитка)	50 – 100		
М-Р8	Корректирующий раствор 2	—	0,05 – 0,1	Раствор NaNO ₂
М-9	Реэкстракт Мо, подготовленный к сорбции	—	0,25 – 0,6	Продукт М-5 после удаления H ₂ O ₂

Примечание: * Вытесняющий раствор использовали для вывода экстракционного каскада на режим и вытеснения рабочих продуктов с блоков. Его дозировали по линии исходного раствора.

На ступенях 1 – 6 экстракционного каскада осуществляли экстракцию целевых компонентов с их концентрированием в 6 - 9 раз. Органическую фазу (оборотный экстрагент, продукт М-8) дозировали на 1 ступень экстракционного каскада, в 6 ступень – исходный раствор (М-3), а в 7 ступень – промывной раствор 1 (продукт М-Р3) для промывки экстракта. Рафинат (продукт М-4) выводился из 1 ступени в приемную емкость. Промытый экстракт самотеком поступал в ступень 8, в зону реэкстракции Мо.



Рисунок 30 – Первый и второй блоки экстракционного каскада (вид сверху)

Таблица 41 – Основные технические характеристики экстракционной ступени ЭЦР-33

Характеристика	Номер ступени экстракционного каскада	ЭЦР-33
Производительность по сумме потоков, л/ч	1 - 19	10
Объём камеры смешения, см ³	1 – 7, 13 – 19	22
	8 – 12	10
Объём камеры разделения, см ³	1 – 7, 13 – 19	24
	8 – 12	9,0
Габариты одной ступени, мм	1 - 19	90×90×245
Масса одной ступени, кг		4,9
Материал		12Х18Н10Т

На 9-14 ступенях осуществлялась селективная реэкстракция ⁹⁹Мо. Для этого в 12 ступень дозировали раствор H₂O₂ (продукт М-Р4), а в 14 – промывной раствор 2 (продукт М-Р5). Из

ступени 8 реэкстракт Мо (продукт М-5), сконцентрированный по отношению к исходному раствору в 25 - 60 раз, самотеком поступал в накопительную емкость, откуда в дальнейшем его передавали на аффинажные операции, либо рефлаксировали в 5 ступень головного блока для повышения степени очистки от сопутствующих примесей.

Экстракт U со ступени 13 поступал в зону реэкстракции U, реализованной на ступенях с 14 по 17. При этом реэкстрагент U - раствор комплексообразователя (продукт М-Р6) дозировали в 17 ступень, а из 14 ступени в приемную емкость выводился реэкстракт U.

Регенерацию оборотного экстрагента осуществляли на 18 и 19 ступенях. Для этого в последнюю ступень экстракционного каскада дозировали регенерирующий раствор (продукт М-Р7), который после контакта с органической фазой в экстракторах выходил из 18-ой ступени (продукт М-7) в свою приемную емкость.

С последней ступени экстракционного каскада происходил слив оборотного экстрагента в промежуточную емкость, откуда его периодически перекачивали системой дозирования в аппарат-сборник оборотного экстрагента. Из данного аппарата экстрагент вновь выдавали на 1-ю ступень каскада.

Работа экстракционного каскада включала пять фаз:

- 1) пуск экстракционного каскада и вывод его на режим;
- 2) переработка раствора блока с концентрированием Мо;
- 3) отмывка концентрата Мо от сопутствующих примесей при рефлаксировании реэкстракта Мо;
- 4) вытеснение Мо из первого и второго экстракционных каскадов с выводом реэкстракта Мо в приемную емкость;
- 5) отмывка экстракционного каскада, остановка.

В 1, 3, 4 и 5 фазах работы экстракционного каскада по линии исходного раствора подавали вытесняющий азотнокислый раствор (продукт М-Р1). Во 2 фазе работы каскада перерабатывали раствор блока.

Рафинат (продукт М-4) и регенерат (продукт М-7) выдавали из приемных емкостей в аппараты АТ-021, АТ-051. Сюда же принимали отработанную органику (продукт М-8) или водно-органическую смесь при опорожнении каскада. Реэкстракт U выдавали из сборника в ядернобезопасные аппараты АТ-061, АТ-062.

Как уже было отмечено, для дозирования исходного раствора и оборотного экстрагента использовали компьютерную весовую систему дозирования. Подачу неактивных водных растворов осуществляли перистальтическими насосами Heidolph и LS-301.

По окончании работ на каскаде проводили операцию разрушения H_2O_2 в реэкстракте Мо. Данную операцию осуществляли при согласно п. 2.3.2.1, см. таблицу 36.

Резкстракт Мо после разрушения H_2O_2 и корректировки концентрации HNO_3 подавали в камеру К-1 на аффинажный передел, который включал сорбционное концентрирование целевого компонента с удалением сопутствующих примесей и сублимационную очистку получаемого десорбата Мо.

Испытания технологии экстракционного аффинажа включали этап отладки работы экстракционного каскада и сопряженного с ним оборудования, две операции: на модельном растворе и на растворе необлученного блока; а также три операции на реальных растворах (с переработкой облученных блоков). Общая продолжительность испытаний составила около двух недель [88].

При переработке имитационного раствора экстракционный каскад функционировал в режиме рефлексирования Мо. При этом показана принципиальная работоспособность экстракционного процесса, возможность повышения степени очистки концентрата Мо от Al, Hg и U при рефлексировании его резкстракта. Сброс Мо в первичный рафинат, произведенный на этапе переработки раствора блока, составил до 12 %. Далее, в фазах отмывки резкстракта Мо, при его рефлексировании и вытеснении резкстракта Мо со второго блока, сброс компонента во вторичный рафинат составил около 20 %.

Выход Мо в резкстракт составил до 60 %. В данном продукте обнаружено пониженное содержание HNO_3 – около 2 моль/л, вместо ожидаемых 5-6 моль/л, что негативным образом повлияло на процесс термического разложения H_2O_2 в итоговом резкстракте Мо.

В свою очередь, в резкстракт U выделено около 80 % от содержания компонента в исходном растворе.

При экстракционной переработке раствора, полученного в результате растворения необлученного блока, из-за подпора рефлекслируемого резкстракта Мо в деформированной линии его передачи с 8 в 5 ступени (см. рисунок 29), вытеснение Мо с блока резкстракции произошло далеко не полностью. Так, в резкстракт выделено всего 7 % компонента, сброс Мо в рафинат (первичный и вторичный) составил 16 %, а потери компонента с резкстрактом U и регенератом составили 5 % и 1 %, соответственно. По приблизительным оценкам около 70 % компонента скопилось в деформированной линии рефлексирования Мо.

В резкстракт U выделено 72 % от исходного количества компонента.

В ходе переработки облученных блоков не удалось добиться стабильной работы экстракционного каскада в режиме рефлексирования резкстракта Мо. В этом случае значительное количество целевого компонента сбрасывалось в рафинат. Предположительно это было связано с поступлением H_2O_2 с рефлекслируемым резкстрактом в зону экстракции головного блока, где вводимого с исходным раствором количества восстановителей (гидразина и аскорбиновой кислоты) было недостаточно для полного его разрушения. Поскольку данный

режим работы экстракционного каскада был недостаточно изучен, то в дальнейшем экстракционный каскад был переключен в режим «прямой» наработки реэкстракта Мо, без его рефлексирования. В данном варианте работы экстракционного каскада в реэкстракт было выделено около 90 % Мо при концентрировании в 10 раз и коэффициенте очистки от Al, PЗЭ, щелочных, щелочноземельных металлов и ряда других элементов $>10^4$ (см. таблицу 42). Лимитирующими радионуклидами оказались изотопы йода и ^{95}Nb . В реэкстракт U было выделено 72 % U, остальные 28 % U в ходе опыта остались не вытесненными из экстракционного каскада. Кроме этого, в ходе отдельного опыта продемонстрирована возможность доизвлечения Мо из некондиционных хвостовых растворов с аналогичными показателями по концентрированию и очистке.

Таблица 42 – Удельная активность γ -излучающих радионуклидов

Продукт, параметр	^{99}Mo	^{132}Te	^{131}I	^{132}I	^{103}Ru	^{95}Zr	^{95}Nb	^{141}Ce	^{125}Sb	^{140}La	^{140}Ba
Раствор блока, Бк/см ³	$3,1 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$9,4 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
Реэкстракт Мо, Бк/см ³	$2,8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^5$
Коэффициент очистки ^{99}Mo	—	40000	5	18	250	140	1	31000	39000	3400	37000

Длительность экстракционной переработки составила до 15 ч. Это было обусловлено принятой скоростью подачи исходного раствора на каскад (1,5 л/ч) и необходимостью проведения операции вытеснения реэкстракта Мо со второго блока.

Реэкстракт молибдена после разрушения H_2O_2 и корректировки концентрации HNO_3 подавали в горячую камеру № 2 на аффинажный передел, детали которого в данном разделе работы не рассматриваются.

Таким образом, проведенная работа показала возможность создания высокопроизводительной промышленной установки для экстракционного выделения ^{99}Mo из облученных блоков в центробежных экстракторах при использовании смешанного экстрагента ТБФ–Д2ЭГФК. При этом показана возможность регенерации обогащенного урана. Опыт применения экстракционной технологии на установке «Молибден», безусловно, оказался полезным, проверен собственный вариант радиохимического исполнения экстракционного каскада с вынесенными приводами.

Тем не менее, на данном этапе работы не удалось продемонстрировать преимущество экстракционной технологии и достигнуть глубокой очистки концентрата Мо по причине отключения рефлексирования реэкстракта Мо через головной блок. Кроме этого, очевидным недостатком экстракционной технологии, по сравнению с сорбционным вариантом

концентрирования, являлось сложность аппаратурного оформления, а также сложность управления и обслуживания процесса.

В итоге принято решение об осуществлении дальнейшего развития технологии производства ^{99}Mo на ФГУП «ПО «Маяк» на основе сорбционного варианта переработки раствора блока и первичного концентрирования Mo.

2.4 Разработка и проверка сорбционной технологии выделения молибдена-99 с использованием неорганического сорбента Термоксид Т-5

К моменту выполнения данного этапа работы запасы ранее используемого в сорбционной технологии выделения ^{99}Mo катионита КРФ на производстве были исчерпаны, а его производство было прекращено. В связи с этим исследования были направлены на поиск новых сорбционных материалов.

В качестве наиболее перспективного варианта был выбран неорганический сорбент Т-5. Данный материал прошел успешные испытания в РНЦ «Курчатовский институт», где использовался для выделения ^{99}Mo из сернокислого растворного топлива реактора «Аргус-20» [89,90].

На данном этапе работы были проведены лабораторные исследования и опытные операции с целью разработки и оптимизации сорбционного процесса производства препарата ^{99}Mo на основе сорбента Т-5. Предполагалось для первоначального извлечения и концентрирования Mo, а затем и для очистки полученного концентрата Mo использовать двухциклическую технологическую схему на основе данного сорбционного материала.

2.4.1 Изучение зависимости сорбционных характеристик сорбента Т-5 от температуры прокаливании образца и содержания ZrO_2 в сорбенте

На первом этапе исследований в статических условиях было изучено влияние температуры термообработки сорбента Т-5 и кислотности раствора на вымывание из сорбента матрицеобразующих компонентов. Для этого навески различных модификаций сорбентов при соотношении фаз Ж : Т = 15 мл/г выдерживали при постоянном перемешивании двое суток в растворе HNO_3 соответствующей концентрации. Результаты приведены в таблице 43.

Как видно из полученных экспериментальных данных, вымывание Ti и Zr из сорбентов с разным содержанием ZrO_2 при малых значениях кислотности раствора и одинаковой температуре прокаливании примерно одинаково. Вымывание Ti увеличивается с единиц мг/л при концентрации HNO_3 0,1 моль/л до сотни мг/л в 3 моль/л растворе HNO_3 . При этом массовая доля вымываемых компонентов по отношению к их содержанию в исходном материале не превышает 0,2 % Ti и 1 % Zr, что позволяет использовать сорбент многократно без ухудшения сорбционных свойств.

Таблица 43 - Растворимость образцов сорбента Т-5 в HNO_3

Концентрация HNO_3 , моль/л	Содержание Ti и Zr в выщелачивающих растворах HNO_3 (мг/л) в зависимости от температуры прокаливания образца и исходного содержания ZrO_2 в сорбенте									
	450 °С				550 °С				650 °С	
	2 %		4 %		2 %		4 %		2 %	4 %
	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Ti
0,1	5	1	4	1	4	1	3	1	4	3
0,3	14	1	20	1	8	1	8	1	7	16
1,0	50	7	60	7	30	8	50	10	9	45
3,0	100	15	130	30	100	12	130	20	30	60

С увеличением температуры прокаливания сорбента вымывание обоих элементов уменьшается, при этом максимальный эффект наблюдается при увеличении температуры более 550 °С. Минимальное вымывание Ti и Zr в 3 моль/л HNO_3 отмечено у образцов, содержащих 2 % мол. ZrO_2 .

На следующем этапе работы, при изучении сорбционных свойств материала, представлялось интересным сравнить селективность сорбента Т-5 с хроматографической окисью алюминия по отношению к ^{99}Mo в растворах с различной концентрацией HNO_3 (см. таблицу 44).

Таблица 44 - Зависимости коэффициентов распределения ^{99}Mo (K_d) от концентрации HNO_3 и марки сорбента

Концентрация HNO_3 , моль/л	K_d , см ³ /г	
	Термоксид-5	Al_2O_3
1	$4,5 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^3$
2	$3,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^3$
4	$1,1 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^2$

Приведенные в таблице данные указывают на значительно более высокую специфичность по отношению к ^{99}Mo исследуемого неорганического сорбента Т-5 по сравнению с хроматографической окисью алюминия, причем разница в величине коэффициентов распределения Mo увеличивается с ростом концентрации HNO_3 .

Для изучения влияния условий синтеза на сорбционные характеристики сорбента по отношению к ^{99}Mo в статических условиях определены изотермы сорбции в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ », где $\varepsilon = S/(1-S)$ – сорбционное отношение (S степень сорбции в долях единицы), $[m] = m/V$ – удельное содержание сорбента в гетерогенной системе (г/мл), и для каждого состава сорбентов рассчитаны параметры уравнения закона Генри $\lg \varepsilon = a \cdot \lg [m] + \lg K_d$. Полученные данные с указанием погрешности оцененных величин « a » и « $\lg K_d$ » приведены в таблице 45.

Как видно из представленных данных, в большинстве случаев параметр « a » уравнения близок к единице, что говорит о выполнении закона Генри. Значимого различия величины « $\lg K_d$ » для сорбентов, прокаленных при различной температуре, не наблюдается. Для сорбента с

молярным содержанием ZrO_2 2 % характерны несколько более высокие значения коэффициентов распределения.

Таблица 45 - Параметры уравнения $\lg \varepsilon = a \cdot \lg [m] + \lg K_d$ для сорбента марки Т-5

Содержание ZrO_2 в сорбенте, %	Температура прокаливания образцов, °С					
	450		550		650	
	$a \pm \Delta a$	$\lg K_d \pm \Delta \lg K_d$	$a \pm \Delta a$	$\lg K_d \pm \Delta \lg K_d$	$a \pm \Delta a$	$\lg K_d \pm \Delta \lg K_d$
2	$0,98 \pm 0,10$	$3,0 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,20$	$2,9 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,70$
4	$0,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,40$	$0,94 \pm 0,10$	$3,1 \pm 0,20$	$0,75 \pm 0,25$	$2,5 \pm 0,10$

Обращает на себя внимание разница значений K_d для сорбента Т-5 с результатами предыдущего опыта (см. таблицу 44), что связано с различными условиями выполнения двух этих экспериментов.

В целом, проведенные исследования показывают, что синтезированные в различных условиях образцы сорбента обладают высокой механической и химической устойчивостью. Вместе с тем, с учетом совокупности всех полученных результатов по растворимости и специфичности к Мо, наиболее перспективными для извлечения ^{99}Mo из растворов после растворения мишеней можно считать образцы Т-5 с содержанием ZrO_2 2 % мол., прокаленные при температуре 600–650 °С.

2.4.2 Проработка условий проведения первого сорбционного цикла

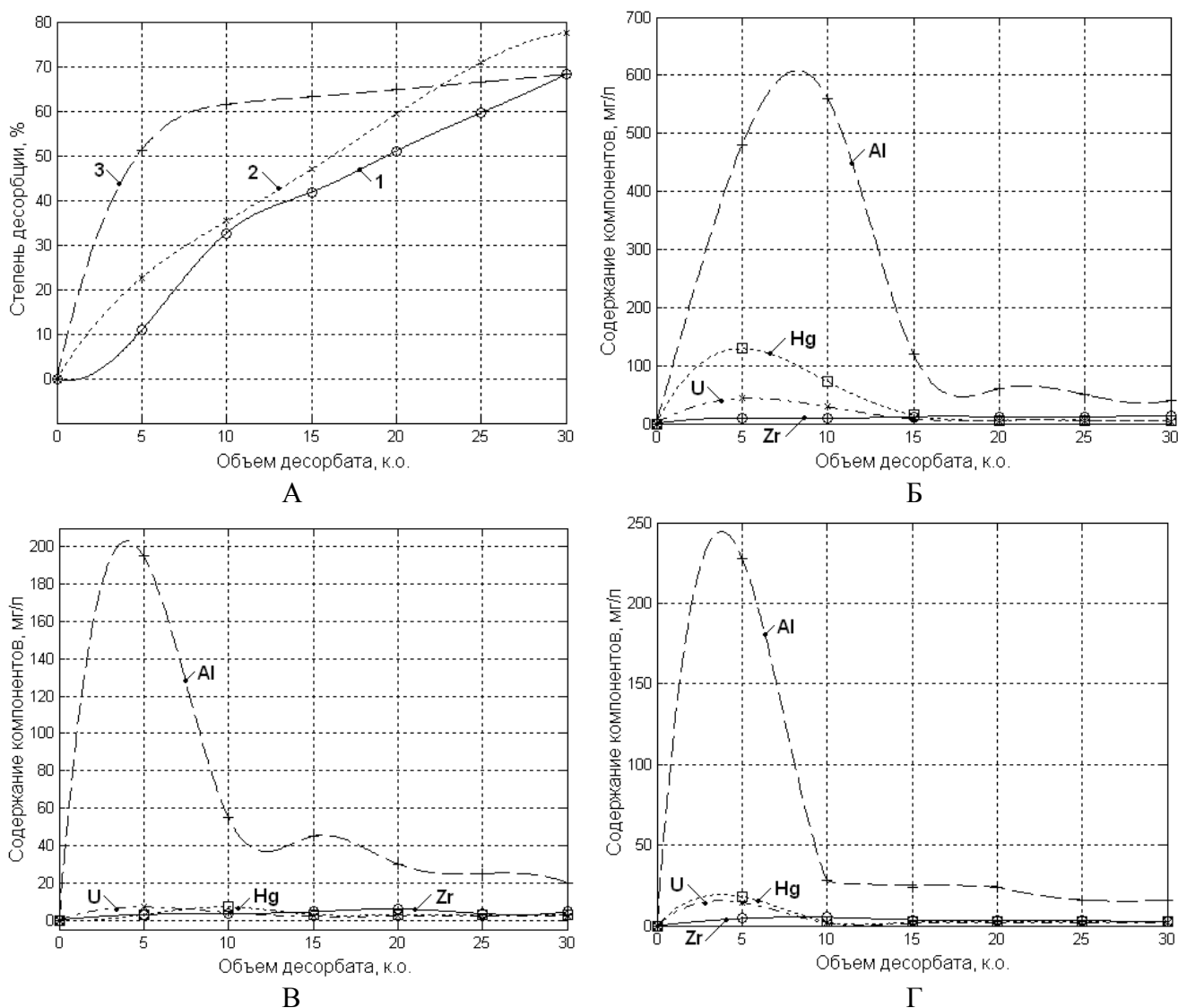
Исследования возможности выделения Мо из раствора, полученного после растворения блока, выполнены на имитационном растворе, содержащем 3 моль/л HNO_3 , 10 мг/л Мо, 26 г/л Al, 1,8 г/л U и 4,7 г/л Hg. Относительный объем исходного раствора составлял 60 к.о. В эксперименте использовали сорбционные колонки с соотношением высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру колонки ($H : d$) равным 2, 3 и 4. После сорбции колонки промывали водой и проводили десорбцию раствором 1 моль/л NaOH.

Скорости фильтрации растворов на стадиях сорбции, промывки и десорбции составляли 25, 15 и 10 к.о./ч, соответственно.

В ходе эксперимента во всех промывных растворах наблюдали образование белого осадка. Данный осадок содержался и в первой фракции десорбата сорбционной колонки с соотношением $H : d$ равным 2. В связи с этим сделано предположение, что осадки образуют элементы, вымываемые из фазы сорбента, предположительно Zr и Ti. Поэтому осадок (его объем приблизительно составил 0,1 мл) отделили от фильтрата, отфуговали и растворили в растворе HNO_3 . Результаты анализа полученного раствора подтвердили наличие Zr в осадке (Ti - не обнаружен). Вероятно, выщелачиваемый азотной кислотой из сорбента Zr, гидролизуетея при проведении водной промывки сорбента. В дальнейшем для предотвращения образования данного

осадка предложено проводить дополнительную промывку сорбента раствором HNO_3 до и после стадии сорбции.

Результаты эксперимента показали, что при всех соотношениях $\text{H} : \text{d}$ Мо сорбируется полностью, его содержание в фильтратах находится ниже предела обнаружения применяемых для анализа методик. В свою очередь, присутствующие в растворе примеси Al, U и Hg практически полностью уходят в фильтрат. В водной промывке Мо также не обнаружен, а концентрация U изменяется в пределах от 150 до 600 мг/л. Результаты стадии десорбции Мо представлены на рисунке 31.



А – влияние $\text{H} : \text{d}$ (1 – $\text{H} : \text{d} = 2$; 2 – $\text{H} : \text{d} = 3$; 3 – $\text{H} : \text{d} = 4$) на степень десорбции Мо;

Б; В и Г – содержание Al, U, Hg и Zr в десорбатах с колонок при соотношении $\text{H} : \text{d}$ равном 2, 3 и 4, соответственно.

Рисунок 31 – Результаты стадии десорбции Мо при имитации первого сорбционного цикла

Данные по балансу свидетельствуют, что десорбция Мо прошла неполно. Средний выход целевого компонента в рассмотренных условиях не зависит от геометрии колонки, и он составил

около 70 %. В некоторых случаях фронт компонента оказался весьма размытым, что, как выяснилось, связано с малым объемом сорбента и конструктивной особенностью колонок. Поскольку благодаря своей конструкции колонка имела «холостой» объем под слоем сорбента, объем которого приблизительно равнялся 4 к.о., а водная промывка проводилась без осушения сорбента, то первая порция десорбата была разбавлена. В дальнейшем влияние данного эффекта устраняли путем увеличения объема сорбента в колонке.

Полученные десорбаты были также проанализированы на содержание Ti и Zr. Результаты их анализа показали наличие в растворе незначительного количества Zr, содержание Ti было ниже предела обнаружения применяемого метода анализа.

Полученные на стадии десорбции Mo результаты свидетельствуют о необходимости снижения скорости фильтрации раствора на данном этапе процесса.

В таблице 46 представлены значения коэффициентов очистки Mo от сопутствующих примесей.

Таблица 46 - Достигаемые на первом сорбционном цикле коэффициенты очистки Mo от макропримесей

Геометрия колонки (H : d)	Фракция десорбата, к.о.	Значения коэффициентов очистки Mo от химических примесей		
		Al	U	Hg
2	0 – 5	70	55	50
	5 – 10	120	160	170
	10 – 15	240	250	340
3	0 – 5	820	1610	9530
	5 – 10	570	550	800
	10 – 15	120	>180	>310
4	0 – 5	310	340	690
	5 – 10	1430	1760	>2980
	10 – 15	1520	1600	>2710

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что максимальные коэффициенты очистки Mo от сопутствующих примесей достигаются на сорбционных колонках с наибольшим соотношением H : d.

В связи с достигнутыми положительными результатами на стадии сорбции Mo, в следующем эксперименте была рассмотрена возможность увеличения скорости фильтрации раствора на стадии сорбции до 55 к.о./ч. Для этого были подготовлены сорбционные колонки с соотношением H : d около 3,5. Исходный раствор содержал 25 г/л Al; 10 мг/л Mo; 1,2 г/л U; 3 г/л Hg; 0,3 г/л Fe в 3 моль/л HNO₃, его относительный объем составлял 120 к.о.

Кроме того, рассмотрена возможность снижения концентрации NaOH в десорбирующем растворе при пониженной скорости фильтрации раствора на стадии десорбции до 5 к.о./ч.

В результате эксперимента установлено, что увеличение скорости фильтрации исходного раствора до 55 к.о./ч не повлияло на полноту извлечения Мо сорбентом, его содержание в фильтратах и водной промывке не превысило предел его обнаружения.

На стадии десорбции выход Мо в первые 10 к.о. десорбата составил 88 % от исходного количества независимо от концентрации NaOH в десорбирующем растворе (от 0,5 до 1,0 моль/л). Таким образом, снижение скорости фильтрации на стадии десорбции Мо с 10 до 5 к.о./ч благоприятно повлияло на выход целевого компонента.

При дальнейшем пропускании десорбирующего раствора до объема 30 к.о. итоговый выход Мо увеличивается с ростом концентрации щелочи в растворе. Выявленную зависимость степени десорбции Мо от концентрации NaOH демонстрирует рисунок 32.

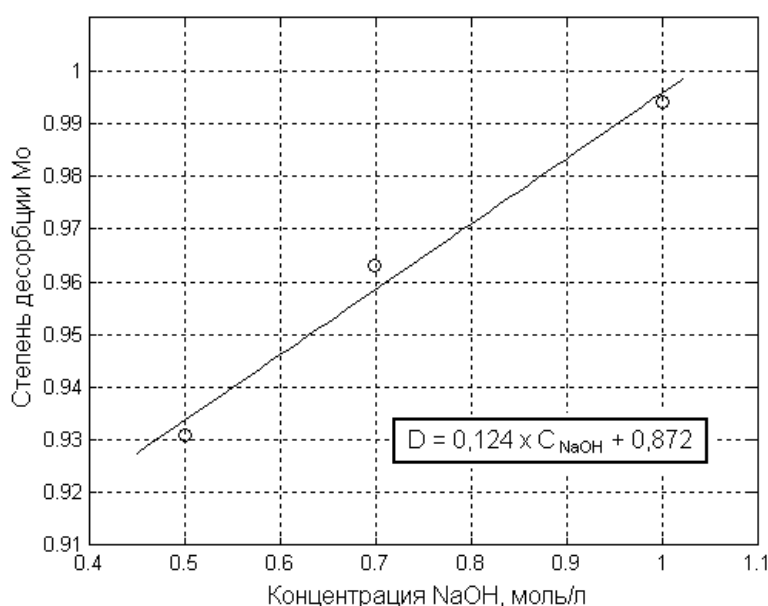


Рисунок 32 – Зависимость степени десорбции Мо от концентрации NaOH в десорбирующем растворе (при объеме 30 к.о.)

Коэффициенты очистки Мо от Al, U и Hg в первых порциях десорбата превышают значение $1 \cdot 10^4$, для Fe – больше 500.

Таким образом, по результатам выполненных экспериментов установлено, что сорбция Мо из имитатора раствора мишени сорбентом Т-5 проходит весьма эффективно при повышенной до 55 к.о./ч скорости фильтрации. Десорбцию компонента необходимо осуществлять наоборот, при пониженном расходе - не более 5 к.о./ч, раствором 0,5 - 1,0 моль/л NaOH. При этом степень концентрирования продукта достигает 12.

2.4.3 Проверка второго сорбционного цикла

Предполагалось, что исходным раствором второго сорбционного цикла будет служить раскисленный щелочной десорбат Мо первого цикла. Принципиальное отличие его от раствора

первого цикла заключалось в отсутствии макропримесей Al, U и Hg, а также наличии продукта нейтрализации щелочи – нитрата натрия. Кроме этого, для дальнейшего концентрирования продукта необходимо значительное снижение объема сорбента на втором цикле, что приводит к увеличению относительного объема исходного раствора. Таким образом, на стадии сорбции между условиями проведения первого и второго сорбционных циклов существуют различия, заключающиеся в составе исходных растворов и их относительном объеме. Стадии промывки сорбента и десорбции целевого компонента могут быть идентичны.

В связи с этим в эксперименте по оптимизации второго сорбционного цикла рассмотрено влияние степени раскисления щелочного десорбата (кислотности исходного раствора), а также объема исходного раствора (для оценки степени концентрирования продукта) на извлечение Mo сорбентом в присутствии нитрата натрия. Кроме этого на стадии сорбции варьировали скорости фильтрации растворов от 60 до 80 к.о./ч, а на стадии десорбции - концентрацию NaOH в десорбирующем растворе.

Сорбцию Mo проводили на трех колонках с соотношением $H : d$ равным 4 из модельного раствора, содержащего около 9 мг/л Mo и 1 моль/л нитрата натрия. Скорость фильтрации растворов на промывке и десорбции составляла, соответственно, 15 и 5 к.о./ч.

Результаты эксперимента представлены в таблице 47.

Данные показывают, что повышение скорости фильтрации исходного раствора до 80 к.о./ч не отражается на полноте извлечения Mo. В то же время, увеличение концентрации HNO_3 в исходном растворе до 0,3 моль/л приводит к повышенному проскоку компонента в фильтрат. В этом случае, при пропускании 300 к.о. раствора проскок Mo составляет около 10 % от исходной концентрации компонента. Впрочем, на практике объем исходного раствора на втором цикле много меньше, поэтому данные различия могут быть несущественны.

На стадии десорбции явно выраженной зависимости степени десорбции Mo от концентрации щелочи в десорбирующем растворе не выявлено. Наиболее размытый фронт компонента в десорбате зафиксирован в случае применения раствора щелочи с концентрацией 0,5 моль/л.

Данные анализов по Zr показывают, что концентрация этого элемента в фильтратах и десорбатах не зависит от условий проведения экспериментов и изменяется в пределах от 0,3 до 1,3 мг/л в фильтратах и от 0,8 до 2,8 мг/л в щелочных десорбатах.

2.4.4 Определение ресурса работы сорбента Т-5

В связи с обнаружением матрицеобразующих компонентов в отработанных растворах представлялось целесообразным выяснить, что является причиной этого явления – вымывание «свободного» Zr с поверхности сорбента и/или постепенное растворение матрицы сорбента. Поэтому на следующем этапе работы проведены исследования по уточнению влияния

продолжительности контакта сорбента с рабочими средами на его сорбционные свойства, таким образом предполагалось определить ресурс работы сорбента, при котором его сорбционные характеристики значительно не изменяются. Для этого изучали работу сорбента в многоциклическом режиме.

Таблица 47 – Результаты динамического эксперимента на имитаторе раствора второго сорбционного цикла

Тип раствора	Объем раствора, к.о.	Условия экспериментов								
		Концентрация HNO ₃ в исходном растворе, моль/л			Скорость фильтрации раствора на стадии сорбции, к.о./ч			Концентрация NaOH в десорбирующем растворе, моль/л		
		0,1	0,1	0,3						
		60			80			60		
		0,2			0,3			0,5		
		Содержание компонентов в продуктах								
		Zr, мг/л	Mo, мг/л	Mo, %	Zr, мг/л	Mo, мг/л	Mo, %	Zr, мг/л	Mo, мг/л	Mo, %
Исходный	400	-	9,1	100	-	9,1	100	-	8,7	100
Фильтрат	160	0,3-0,6	<0,2	<0,11	0,3-0,6	<0,2	<0,11	0,4-1,6	<0,2	<0,11
	180	0,5			0,5			0,8	0,20	0,11
	200	0,3			0,4			0,6	0,30	0,17
	220	0,5			0,3			0,5	0,50	0,29
	240	0,6			0,6			0,5	0,40	0,23
	260	0,4			0,4			0,7	0,40	0,23
	280	0,4			0,4			1,3	0,40	0,23
	300	0,3			0,5			0,8	0,80	0,46
	320	0,5			0,7			0,3	0,60	0,35
	340	0,6			0,4			0,5	0,60	0,35
	360	0,3			0,6			0,4	0,70	0,40
	380	0,3			0,4			0,7	0,70	0,40
400	0,4	0,4	0,3	1,00	0,59					
Водная промывка	15	0,6	<0,2	<0,002	0,6	<0,2	<0,002	0,5	0,40	0,004
Десорбат	5	2,0	128	17,6	<0,8	596	81,8	1,6	332	47,7
	10	2,4	574	78,8	<0,8	107	14,7	2,0	207	29,8
	15	<0,8	18,4	2,50	<0,8	17,6	2,42	1,2	62,0	8,91
	20	<0,8	3,2	0,44	2,0	3,6	0,51	2,8	22,0	3,17
	25	<0,8	2,4	0,33	1,2	2,0	0,28	1,2	17,6	2,53
	30	2,0	1,6	0,22	1,2	1,2	0,16	1,2	10,0	1,44
Баланс	—		99,9	—		99,9	—		93,6	

Для исследований был взят новый сорбент, ранее не использовавшийся в работе.

Эксперименты проводили параллельно на двух сорбционных колонках с соотношением Н : d равным 4 и объемом сорбента около 0,6 мл. На каждой колонке проведено по пять циклов сорбции – десорбции Мо. На первой сорбционной колонке скорость фильтрации на стадии

сорбции составляла 20 к.о./ч, концентрация щелочи в десорбирующем растворе – 1 моль/л, на второй колонке указанные параметры имели значение соответственно 30 к.о./ч и 0,5 моль/л. Остальные параметры процесса были одинаковыми и соответствовали условиям выше описанных экспериментов.

В качестве исходного раствора использовали раствор следующего состава: 10 мг/л Мо, 25 г/л Al, 1,2 г/л U, 5 г/л U, 3 моль/л HNO₃.

Результаты опытов приведены в таблицах 48 и 49.

Данные показывают, что при проведении пяти циклов извлечения Мо на сорбенте Т-5, концентрация Мо в фильтрате находится ниже предела обнаружения как при скорости фильтрации раствора 20 к.о./ч, так и при скорости фильтрации 30 к.о./ч. Концентрация Zr в данном растворе снижается по мере увеличения объема пропущенного раствора, а также с каждым последующим циклом работы сорбента. В целом содержание Zr в фильтратах изменяется в пределах от 2,5 до 51,0 мг/л.

В отличие от Zr, для Ti нет явной зависимости содержания его в фильтратах от объема пропущенного раствора и количества проведенных циклов. Концентрация компонента изменяется в диапазоне от 16 до 65 мг/л.

Результаты, полученные на стадии десорбции, также показывают, что сорбционные свойства сорбента не ухудшаются в ходе пяти циклов работы. Выход Мо в первые 10 к.о. десорбирующего раствора с концентрацией NaOH 0,5 моль/л в среднем по циклам составляет 85 %, а в 1 моль/л раствор щелочи - 88 %. Содержание Zr и Ti в данных фракциях десорбатов пренебрежительно мало и не изменяется от цикла к циклу.

Коэффициенты очистки Мо от Al, U и Hg не снижаются от цикла к циклу, а также незначительно изменяются при варьировании параметров процесса (скорости фильтрации на стадии сорбции и концентрации щелочи в десорбирующем растворе) и соответственно превышают значения $3,1 \cdot 10^3$, $3,4 \cdot 10^3$ и $6,1 \cdot 10^3$.

Таким образом, на данном этапе работы установлено, что при обработке сорбента азотнокислым раствором происходит постепенная отмывка его поверхности от «свободного» Zr, при этом концентрация компонента в растворе постепенно снижается.

Содержание матрицеобразующих компонентов в десорбате Мо незначительно. Явного снижения объема сорбента в колонках при многоциклической их работе не наблюдается. Ресурс работы сорбента Т-5 составляет не менее пяти циклов сорбции-десорбции Мо, что является достаточным для использования его как на первой стадии сорбционного выделения Мо из раствора мишени, так и на второй аффиной стадии.

Таблица 48 – Результаты работы сорбента в многоциклическом режиме. Скорость фильтрации на стадии сорбции – 20 к.о./ч, концентрация NaOH в десорбирующем растворе – 1 моль/л

Тип раствора	Объем, к.о.	Параметр	Содержание компонентов в продуктах на циклах работы колонки																																
			Mo					Al					U					Hg					Zr					Ti							
			I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V			
Исходный	60	C ¹⁾ , мг/л	10					22000					1970					4580					—					—							
		% от исходного	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—					—		
Фильтрат	30	C, мг/л	Н.о. ²⁾					Н.а. ³⁾					Н.а.					Н.а.					41,3	51,0	6,2	11,1	10,4	48,0	54,0	65,0	30,0	40,0			
	30	C, мг/л	Н.о.					Н.а.					Н.а.					Н.а.					16,4	11,2	10,0	3,60	2,50	30,0	16,0	45,0	33,0	30,0			
Десорбат	10	C, мг/л	48,0	58,6	46,0	58,8	52,4	34,0	20,0	20,0	14,0	24,0	2,20	0,80	0,8	<0,4	<0,4	2,00	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	80,0	97,7	76,7	98,0	87,3	0,03	0,020	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	0,01	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	—					—							
	5	C, мг/л	12,2	3,60	13,4	4,80	6,80	28,0	40,0	36,0	24,0	20,0	1,20	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	2,0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	10,2	3,00	11,3	4,00	5,70	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	—					—							
	5	C, мг/л	1,60	2,4	9,20	2,80	6,40	28,0	44,0	40,0	20,0	20,0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<0,8	<0,8	<0,8	1,20	<0,8	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	1,33	2,00	7,70	2,50	5,30	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	—					—							
Баланс	—	91,5	103	95,7	105	98,3	—					—					—					—					—								
Примечание: ¹⁾ Концентрация компонента; ²⁾ Элемент не обнаружен; ³⁾ Не анализировали.																																			

Таблица 49 – Результаты работы сорбента в многоциклическом режиме. Скорость фильтрации на стадии сорбции – 30 к.о./ч, концентрация NaOH в десорбирующем растворе – 0,5 моль/л

Тип раствора	Объем, к.о.	Параметр	Содержание компонентов в продуктах на циклах работы колонки																																
			Mo					Al					U					Hg					Zr					Ti							
			I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V	I	II	III	VI	V			
Исходный	60	C ¹⁾ , мг/л	10					22000					1970					4580					—					—							
		% от исходного	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—					—		
Фильтрат	30	C, мг/л	Н.о. ²⁾					Н.а. ³⁾					Н.а.					Н.а.					29,1	31,3	20,3	7,2	8,5	36,0	36,0	38,0	42,0	51,0			
	30	C, мг/л	Н.о.					Н.а.					Н.а.					Н.а.					14,1	20,2	11,4	10,3	3,40	55,0	38,0	42,0	24,0	18,0			
Десорбат	10	C, мг/л	47,2	48,8	51,8	58,2	48,4	10,0	14,0	12,0	10,0	18,0	2,80	1,20	1,20	<0,4	<0,4	3,60	<1,0	<1,0	4,00	<1,0	<0,4	<0,4	<0,4	0,6	<0,4	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	78,8	81,3	86,3	97,0	80,7	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	0,01	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	0,02	<4×10 ⁻³	—					—							
	5	C, мг/л	6,40	4,80	5,20	6,00	12,0	20,0	24,0	28,0	24,0	36,0	1,60	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<0,8	1,60	<0,8	<0,8	<0,8	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	5,33	4,00	4,33	5,00	10,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	—					—							
	5	C, мг/л	5,20	2,00	1,60	1,60	1,20	64,0	32,0	28,0	32,0	32,0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	1,60	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0			
		% от исходного	4,33	1,67	1,33	1,33	1,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<3×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	<4×10 ⁻³	—					—							
Баланс	—	88,5	87,0	92,0	103	91,7	—					—					—					—					—								

Примечание: ¹⁾ Концентрация компонента;
²⁾ Элемент не обнаружен;
³⁾ Не анализировали.

2.4.5 Определение коэффициентов очистки молибдена от γ -активных примесей

Для определения степени очистки Мо от радиоактивных примесей проведен динамический эксперимент на имитаторе раствора первого цикла, в который поочередно вносили радиоактивные метки ^{137}Cs , ^{90}Sr или ^{241}Am , имитирующие одно-, двух- и трехвалентные продукты деления.

Исследования проводили при следующих условиях: относительный объем исходного раствора составлял 60 к.о., соотношение Н:d сорбционной колонки равно 4, скорости фильтрации растворов на стадиях сорбции, промывки и десорбции, соответственно, составляли 15, 15 и 5 к.о./ч. Десорбцию Мо с сорбента проводили раствором 1 моль/л NaOH. Результаты выполненного эксперимента представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Результаты динамического эксперимента по очистке модельного раствора Мо от радиоактивных примесей

Продукт		Объемная активность радионуклида в растворе, Бк/мл		
тип	объем, к.о.	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am
Исходный раствор	60	$2,22 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^5$	$5,15 \cdot 10^4$
Фильтраты	10	$1,80 \cdot 10^4$	$2,13 \cdot 10^5$	$4,20 \cdot 10^4$
	20	$2,27 \cdot 10^4$	$2,81 \cdot 10^5$	$4,83 \cdot 10^4$
	30	$2,30 \cdot 10^4$	$2,73 \cdot 10^5$	$5,23 \cdot 10^4$
	40	$2,28 \cdot 10^4$	$2,63 \cdot 10^5$	$5,18 \cdot 10^4$
	50	$2,24 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^5$	$5,10 \cdot 10^4$
	60	$2,26 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^5$	$5,35 \cdot 10^4$
Водная промывка	10	$2,80 \cdot 10^3$	$3,87 \cdot 10^4$	$5,46 \cdot 10^3$
Десорбаты	5	Фоновые значения	Фоновые значения	35
	10			40
	15			35
	20			35
	25			40
	30			<25

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности очистки Мо от рассмотренных радионуклидов. Содержание всех примесей в десорбате находится на пределе обнаружения применяемого метода анализа. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) Мо от рассмотренных примесей составляют: ^{90}Sr – >700, ^{137}Cs – > $1 \cdot 10^3$, ^{241}Am – $6 \cdot 10^3$.

2.4.6 Проверка двухциклического процесса извлечения молибдена на сорбенте Т-5

В данном разделе представлены результаты комплексной проверки двухциклической сорбционной схемы выделения Мо на неорганическом сорбенте Т-5, проведенной в лабораторных условиях, в масштабе 1:10.

В качестве исходного раствора использовали имитатор раствора блока Л2-К. Условия проведения эксперимента и полученные результаты представлены в таблице 51.

Как и следовало ожидать, сорбция Мо на первом сорбционном цикле прошла полностью, выход компонента в 10 к.о. десорбата составил 99,8 % от исходного содержания.

Десорбат первого сорбционного цикла (объемом 15 к.о.) после раскисления до значения рН равного 0,92 был направлен на колонку второго сорбционного цикла. Степень сорбции Мо на колонке второго цикла составила 96 %, в десорбат объемом 10 к.о. извлечено 82 % Мо. Таким образом, общий выход компонента в конечный продукт приблизительно составил 82 %, кратность концентрирования раствора на двух циклах достигла 74.

Содержание Zr, U, Hg и Fe в десорбате второго цикла находится ниже предела обнаружения применяемых для анализа методик и, соответственно, составляет <0,2; <0,2; <0,6 и <0,3 мг/л. Таким образом, коэффициенты очистки Мо от U, Hg и Fe, полученные после проведения двух сорбционных циклов, составили $3,7 \cdot 10^5$, $3,1 \cdot 10^5$ и $6,3 \cdot 10^4$.

2.4.7 Результаты опытной операции получения концентрата молибдена-99 с использованием неорганического сорбента Термоксид Т-5

Результаты выполненных лабораторных исследований позволили рекомендовать параметры и условия реализации двухциклического технологического процесса выделения ^{99}Mo на неорганическом сорбенте Т-5 (см. таблицу 52) [91]. Для реализации данной технологии на производстве не потребовалось внесения изменений в аппаратное оформление установки «Молибден».

Принципиальная аппаратная схема установки для реализации технологии получения ^{99}Mo с использованием неорганического сорбента Т-5 представлена на рисунке 33.

Для проверки двухциклической технологии в апреле 2004 года на установке «Молибден» цеха 3 была проведена одна опытная операция. Порядок проведения операции и ее результаты описаны ниже.

По данным паспорта, активность радионуклида ^{99}Mo в блоке на 900 05.04.2004 составила $2,44 \cdot 10^{13}$ Бк (660 Ки).

Облученный блок растворяли в штатном режиме методом азотнокислого растворения. После растворения блока раствор из аппарата АТ-011 выдан в напорный аппарат АТ-031, где из него были отобраны две параллельные пробы (шифр продукта М-3/1, 2) на содержание ^{99}Mo и основных γ -примесей. Результаты гамма-спектрометрического анализа проб и шифры технологических продуктов представлены в таблице 53.

Таблица 51 – Результаты эксперимента с имитацией технологического процесса выделения Мо в двухциклической сорбционной схеме

Показатели, продукты		Первый сорбционный цикл			Второй сорбционный цикл			
		Составы исходных растворов:						
		Мо-10 мг/л; Al-25 г/л; Hg-3 г/л; U-1,2 г/л; Fe-0,3 г/л; HNO ₃ -3 моль/л			Раскисленный до pH=0,92 десорбат первого сорбционного цикла (первые 15 к.о. десорбата)			
Условия проведения процесса								
Объем сорбента, мл		15			1			
Н : D		3,9			3			
Сорбция	V, к.о.	60			200			
	УН*, к.о./ч	25			60			
Промывка	V, к.о.	10			10			
	УН, к.о./ч	25 и 10			10			
Десорбция	V, к.о.	20			20			
	УН, к.о./ч	5			5			
	C _{NaOH} , моль/л	0,5			0,5			
Результаты эксперимента								
Продукт	Объем раствора, к.о.	U, мг/л	Мо, мг/л	Мо, %	Объем раствора, к.о.	Мо, мг/л	Мо, %	
Исходный раствор	60	2000	8,4	100	200	32,3	100	
Фильтрат	10	1470	Н.о.**	—	25	0,30	0,12	
	20	1470			50	0,40	0,16	
	30	1460			75	1,00	0,39	
	40	1470			100	1,80	0,70	
	50	1470			125	2,00	0,77	
	60	1500			150	2,50	0,97	
	—				175	1,70	0,66	
	—				200	1,30	0,50	
Степень сорбции, %	100				95,7			
Промывка 3 моль/л HNO ₃ УН=25 к.о./ч	10	104	Н.о.	—	Не проводилась			
Водная промывка УН=10 к.о./ч	10	Н.о.			10	<0,2	<0,03	
Десорбат	10	<0,2	50,3	99,8	10	530	82,0	
	5	<0,2	0,90	0,89	5	29,8	2,31	
	5	<0,2	0,80	0,79	5	21,6	1,67	
Степень десорбции в 10 к.о., %	—			99,8	—		82,0	
Примечание: * Удельная нагрузка – скорость пропускания раствора; ** Элемент не обнаружен.								

Таблица 52 - Рекомендованные технологические параметры процесса выделения ^{99}Mo с использованием сорбента Т-5

Стадии процесса		Параметры процесса		
		Концентрация HNO_3 (NaOH) в растворе, моль/л	Объем раствора, к.о.	Скорость фильтрации раствора, к.о./ч
1 цикл АТ-081	Промывка HNO_3 перед сорбцией	От 2,5 до 3,0	От 10 до 15	От 15 до 25
	Сорбция	От 3,0 до 4,0	По факту	
	Промывка HNO_3	От 1,0 до 1,5	От 10 до 15	
	Промывка H_2O	—	От 10 до 15	
	Десорбция NaOH	(От 0,4 до 1,0)	От 15 до 20	От 3 до 5
2 цикл АТ-082	Промывка HNO_3 перед сорбцией	От 0,01 до 0,1	От 10 до 15	От 55 до 65
	Сорбция	От 0,01 до 0,3	По факту	
	Промывка HNO_3	От 0,01 до 0,1	От 10 до 15	
	Промывка H_2O	—	От 10 до 15	От 15 до 25
	Десорбция NaOH	(От 0,4 до 1,0)	От 15 до 20	От 3 до 5

Далее раствор подавали на первый сорбционный цикл, реализуемый на сорбционной колонне АТ-081 с неорганическим сорбентом Т-5. Объем сорбента составлял 150 мл. Фильтрат (шифр продукта М-4), содержащий U, собирали в полиэтиленовую емкость и далее выдавали на временное хранение в аппарат АТ-051 для последующего извлечения U на колонне АТ-041.

После сорбции колонну АТ-081 последовательно промывали раствором HNO_3 с концентрацией 1,0 моль/л и водой (шифры продуктов М-5/1 и М-5/2, соответственно).

Десорбцию ^{99}Mo с колонны АТ-081 проводили последовательно тремя порциями десорбирующего раствора. Концентрация NaOH в первой и второй порциях составляла 0,4 моль/л, в третьей – 1 моль/л. Из всех трех порций десорбата (шифр продуктов М-6/1, 2 и 3) отобраны пробы для анализа распределения ^{99}Mo по фракциям.

Дополнительную очистку продукта от примесей проводили на сорбционной колонне АТ-082, заполненной 10 мл сорбента Т-5 (второй сорбционный цикл). Исходным раствором служила «богатая» (первая) фракция десорбата первого сорбционного цикла, нейтрализованная и подкисленная до 0,1 моль/л по HNO_3 .

После сорбции колонну АТ-082 последовательно промывали 0,1 моль/л раствором HNO_3 и водой. Из фильтрата (шифр продукта М-10) и объединенных промывных растворов (шифр М-12) отбирали пробы на содержание целевого компонента.

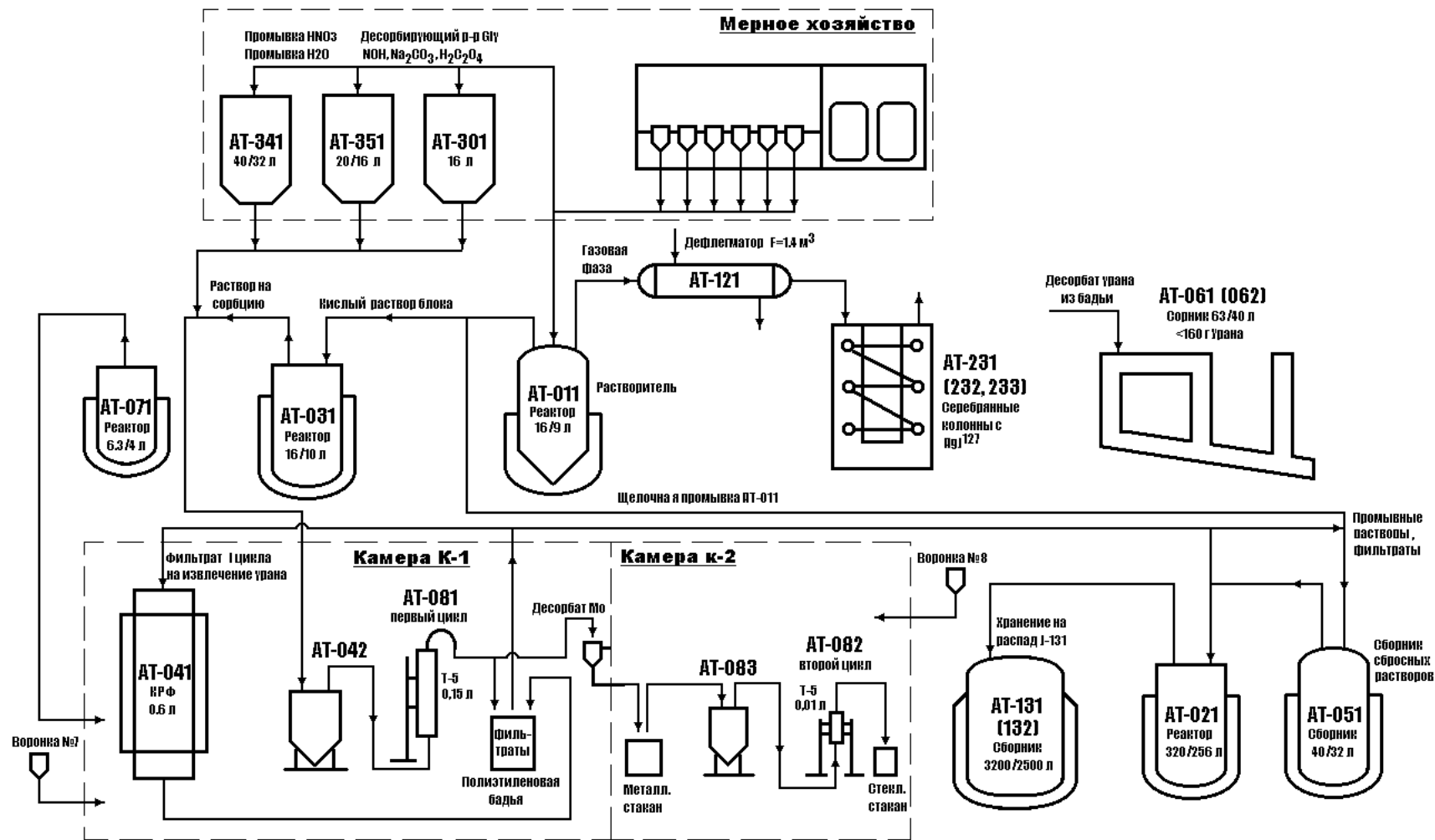


Рисунок 33 - Принципиальная аппаратная схема установки «Молибден» для реализации двухциклического сорбционного процесса выделения ^{99}Mo с использованием неорганического сорбента Т-5

Таблица 53 – Содержание гамма-активных компонентов в технологических продуктах

Шифр продукта	Время Анализа	Объём продукта, л	Радиохимический состав, Бк/мл																			
			⁹⁹ Mo	¹³¹ I	¹³² I	¹³³ I	¹³² Te	¹³⁵ Te	¹⁰³ Ru	¹⁰⁶ Ru	¹²⁶ Sb	¹⁴⁰ Ba	¹⁴⁰ La	¹⁴⁷ Nd	¹⁴¹ Ce	¹⁴² Ce	¹⁴³ Ce	¹⁴⁴ Ce	⁹⁵ Zr	⁹⁷ Zr	⁹⁵ Nb	
M-3/1	05.04.04 18 ¹⁵	10	2,32·10 ⁹	1,54·10 ⁹	1,53·10 ⁹	1,5·10 ⁹	1,6·10 ⁹	—	2,6·10 ⁸	—	—	1,49·10 ⁹	1,39·10 ⁹	6,0·10 ⁸	9,4·10 ⁸	—	2,1·10 ⁹	—	4,64·10 ⁸	—	—	
M-3/2	05.04.04 17 ²⁰	10	2,16·10 ⁹	8,25·10 ⁸	1,2·10 ⁹	1,17·10 ⁹	1,45·10 ⁹	—	3,12·10 ⁸	—	—	1,47·10 ⁹	1,16·10 ⁶	5,8·10 ⁸	8,1·10 ⁸	8,1·10 ⁸	1,74·10 ⁹	—	2,59·10 ⁹	—	—	
M-4	05.04.04 21 ⁴⁵	10	<5,3·10 ⁷	6,46·10 ⁸	5,2·10 ⁸	—	—	—	3,3·10 ⁸	—	—	1,45·10 ⁹	1,29·10 ⁹	6,04·10 ⁸	1,26·10 ⁹	—	1,61·10 ⁹	—	3,1·10 ⁸	5,1·10 ⁸	2,4·10 ⁷	
M-5/1	05.04.04 21 ³⁰	2	<2,13·10 ⁷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
M-5/2	05.04.04 22 ⁴⁰	2	1,85·10 ⁶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
M-6/1	06.04.04 0 ²⁰	0,7	1,53·10 ¹⁰	7,5·10 ⁸	6,9·10 ⁸	8,2·10 ⁸	5,5·10 ⁷	—	<7,8·10 ⁶	—	—	—	—	1,5·10 ⁸	—	—	—	—	—	—	—	
M-6/2	06.04.04 1 ⁴⁵	0,8	6,3·10 ⁸	7,35·10 ⁸	5,5·10 ⁸	7,8·10 ⁸	—	—	2,7·10 ⁶	1,92·10 ⁸	<4,6·10 ⁶	—	—	—	—	—	—	—	3,7·10 ⁸	—	—	
M-6/3	06.04.04 4 ³⁰	1,0	2,5·10 ⁸	1,2·10 ⁹	9,9·10 ⁸	1,16·10 ⁹	2,7·10 ⁶	—	<3,7·10 ⁶	—	1,28·10 ⁷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
M-10	06.04.04 8 ²⁰	1,0	1,28·10 ⁹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
M-12	06.04.04 9 ³⁰	0,3	8,0·10 ⁷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
M-13/1	06.04.04 16 ¹⁵	0,075	1,5·10 ¹¹	1,6·10 ⁹	<3,2·10 ⁷	1,5·10 ⁹	—	<3,3·10 ⁷	<4,7·10 ⁷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,1·10 ⁷	—	7,0·10 ⁷
M-13/2	06.04.04 16 ³⁰	0,070	1,81·10 ⁹	3,9·10 ⁸	1,55·10 ⁷	2,5·10 ⁸	<1,6·10 ⁶	—	<2,1·10 ⁶	—	—	—	—	1,8·10 ⁷	—	—	—	—	—	8,7·10 ⁷	—	—
M-14	07.04.04 1 ³⁰	0,15	5,8·10 ¹⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Контрольная десорбция 3 моль/л NaOH:																						
M-6/4	07.04.04 2 ¹⁰	~1	2,9·10 ⁸	2,7·10 ⁹	2,9·10 ⁸	1,35·10 ⁹	<3,3·10 ⁶	—	<2,1·10 ⁶	1,18·10 ⁸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<2,4·10 ⁶	—	—
Контрольная десорбция 1 моль/л NaOH после регенерации сорбента:																						
M-6/5	07.04.04 22 ¹⁰	~1	5,0·10 ⁷	2,81·10 ⁸	1,65·10 ⁸	1,01·10 ⁸	<4,8·10 ⁵	—	<5,4·10 ⁵	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Повторный анализ раствора блока																						
M-3	26.04.04 16 ⁴⁰	10	<1,07·10 ⁷	1,4·10 ⁸	1,5·10 ⁷	—	—	—	1,9·10 ⁸	—	1,62·10 ⁶	4,5·10 ⁸	5,4·10 ⁸	1,4·10 ⁸	4,1·10 ⁸	Sb ¹²⁷ -4,6·10 ⁶	6,9·10 ⁷	2,7·10 ⁸	—	—	9,6·10 ⁷	

Десорбцию ^{99}Mo с колонны АТ-082 проводили раствором NaOH с концентрацией 1 моль/л. Десорбат собирали в две фракции (шифр продукта М-13/1, 2). «Богатую» (первую) фракцию десорбата второго цикла (шифр М-13/1) раскисляли раствором HNO_3 . Полученный раствор являлся готовым препаратом ^{99}Mo (шифр М-14).

Выделение U из фильтрата первого сорбционного цикла проводили на сорбционной колонне АТ-041 с сорбентом КРФ по штатной технологической схеме. Для этого фильтрат первого цикла из аппарата АТ-051 передали в аппарат АТ-031, из которого раствор выдавали на колонну АТ-041.

В таблице 54 представлены данные о распределении ^{99}Mo по технологическим продуктам.

Таблица 54 – Распределение ^{99}Mo по технологическим продуктам

Наименование раствора	Активность Mo-99 на время анализа, Бк (Ки)	Время, прошедшее от поставки блока, ч	Активность Mo-99 на время поставки блока, Бк (Ки)	Выход Mo-99 от исходного количества (от М-3), %
Кислый раствор блока (М-3)	$2,24 \cdot 10^{13}$ (605)	8,5	$2,45 \cdot 10^{13}$ (662)	100
Фильтрат первого цикла (М-4)	$<5,29 \cdot 10^{11}$ ($<14,3$)	12,8	$<6,07 \cdot 10^{11}$ ($<16,4$)	$<2,5$
Кислотная промывка (М-5/1)	$4,4 \cdot 10^{10}$ (1,2)	12,5	$5,2 \cdot 10^{10}$ (1,4)	0,21
Водная промывка (М-5/2)	$3,7 \cdot 10^9$ (0,1)	13,7	$4,4 \cdot 10^9$ (0,12)	0,018
Первая фракция десорбата первого цикла (М-6/1)	$1,53 \cdot 10^{13}$ (414)	16	$1,81 \cdot 10^{13}$ (489)	74
Вторая фракция десорбата первого цикла (М-6/2)	$5,03 \cdot 10^{11}$ (13,6)	16,8	$5,99 \cdot 10^{11}$ (16,2)	2,4
Третья фракция десорбата первого цикла (М-6/3)	$2,5 \cdot 10^{11}$ (6,8)	19,5	$3,1 \cdot 10^{11}$ (8,4)	1,3
Фильтрат второго цикла (М-10)	$1,28 \cdot 10^{12}$ (34,6)	23,7	$1,64 \cdot 10^{12}$ (44,4)	6,7
Объединенная промывка (М-12)	$2,4 \cdot 10^{10}$ (0,65)	24,5	$3,1 \cdot 10^{10}$ (0,84)	0,13
Первая фракция десорбата второго цикла (М-13/1)	$1,12 \cdot 10^{13}$ (304)	31,3	$1,56 \cdot 10^{13}$ (422)	64 (88 % от М-6/1)
Вторая фракция десорбата второго цикла (М-13/2)	$1,3 \cdot 10^{11}$ (3,6)	31,5	$1,9 \cdot 10^{11}$ (5,0)	0,76
Препарат (М-14 кислый раствор)	$8,70 \cdot 10^{12}$ (235)	40,5	$1,33 \cdot 10^{13}$ (360)	54*
Примечание: * Выход целевого компонента снижен после отбора пробы (10 мл) на выдержку, что составляет от 10 до 13 % от содержания в продукте М-3.				

Из представленных данных видно, что на стадии растворения в раствор выделено 662 Ки ^{99}Mo , что полностью соответствует расчетным данным.

Сорбция Мо на первом цикле прошла практически полностью, потери целевого компонента в фильтрат не превысили 2,5 %, в кислотную и водную промывку – менее 0,3 %. Технологический выход ^{99}Mo на первом цикле составил 77 %, при этом основное количество Мо (74 %) выделено в первую фракцию десорбата, объем которой составил 7 к.о. Как выяснилось, невысокий выход Мо связан с недостаточной концентрацией NaOH в первой порции десорбата. Проведение дополнительных операций десорбции на колонне АТ-081 не позволило выделить оставшееся на сорбенте количество Мо. Данный эффект не наблюдался при проведении лабораторных экспериментов на стабильном Мо. Вероятно, он связан со специфичностью процессов, протекающих на сорбенте Т-5 при извлечении радиохимических количеств Мо.

Сорбция Мо на втором цикле прошла несколько хуже, чем на сорбционной колонне АТ-081, проскок ^{99}Mo в фильтрат составил 6,7 %. Содержание целевого компонента в объединенных промывках не превысило 0,2 %.

Технологический выход продукта на втором сорбционном цикле составил 88 %. Также как и на первом цикле, основное количество ^{99}Mo выделено в первую порцию десорбата, объем которой равнялся 10 к.о.

Полученные на втором цикле результаты позволяют предполагать, что при использовании на первом сорбционном цикле десорбирующего раствора с концентрацией NaOH 1 моль/л, выход ^{99}Mo в десорбат также может составить от 80 % до 90 %, поскольку процессы десорбции на обоих циклах идентичны.

Препарат, полученный после раскисления «богатой» фракции щелочного десорбата, был прозрачный, не имел осадков и на момент анализа содержал $8,51 \cdot 10^{12}$ Бк (230 Ки) ^{99}Mo (или 150 Ки на предполагаемое время отправки - 9^{00} 9.04.2004). Фактический технологический выход продукта составил 64 % от его содержания в растворе блока.

Общая продолжительность операции переработки блока и получения препарата (без учета времени, затраченного на выполнение контрольных десорбций) приблизительно составила 24 ч. Это значительно меньше продолжительности технологического процесса, реализуемого ранее по трехциклической схеме (см. п. 2.2.6).

Тем не менее, результаты анализа готового препарата (см. таблицу 55) свидетельствовали, что препарат содержал значительное количество сопутствующих γ - примесей, в основном радиойод и ^{106}Ru . В связи с этим дальнейший анализ препарата на содержание α -, β - и химических примесей не выполняли.

В целом в результате проведения данной опытной операции была продемонстрирована простота реализации и неприхотливость процесса сорбционного выделения и концентрирования ^{99}Mo из раствора облученного блока с использованием неорганического

сорбента Т-5. Положительным моментом являлось также и то, что данный материал выпускался в необходимом количестве отечественным производителем, базирующемся в соседнем регионе (г. Заречный Свердловской обл.).

Таблица 55 – Результаты анализа препарата ^{99}Mo (М-14)

Радионуклид	Требования по спецификации, %	Содержание примесей в препарате (A / A_{Mo}), %	
		На 14 ³⁰ 7.04.2004	На 11 ⁰⁰ 9.04.2004
^{99}Mo , Бк/мл (Ки/мл)	$>3,7 \cdot 10^{10}$ (>1)	$5,2 \cdot 10^{10}$ (1,4)	$3,2 \cdot 10^{10}$ (0,86)
^{132}Te	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
^{131}I	$<5 \cdot 10^{-3}$	1	1
^{132}I	$<4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$
^{103}Ru	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$
Другие гамма примеси	$<5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
^{106}Ru	Не регламентируется	$3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$
^{95}Zr		$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
^{95}Nb		$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
^{133}I		$2 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$

Поскольку приемлемого уровня очистки препарата достичь не удалось, очевидной являлась необходимость доработки испытанной технологической схемы и включения в нее дополнительных переделов. В связи с этим, было принято решение данную двухциклическую сорбционную схему принять в качестве базового варианта и использовать для предварительного выделения и концентрирования ^{99}Mo , а дальнейшие исследования направить на ее оптимизацию и разработку финальных аффинажных стадий, обеспечивающих достижение требуемых качественных показателей препарата.

2.5 Разработка технологической схемы и результаты опытно-промышленных операций по получению препарата молибден-99 в 2012-2013 годах

2.5.1 Проработка стадии осветления раствора облученной мишени методом фильтрации

Результаты проведенных на установке «Молибден» опытных операций показали целесообразность включения в технологический процесс стадии осветления исходного раствора блока Л2-К для удаления присутствующих механических примесей.

Кроме этого, с целью повышения степени очистки ^{99}Mo от сопутствующих примесей Hg и радиойода рассмотрена возможность осаждения HgI_2 в растворе блока Л2-К. Для этого предложено, при необходимости, перед переработкой раствора вводить в него стабильный йод

в виде концентрата иодида калия до равновесной концентрации 7 г/дм^3 , проводить перемешивание и выдержку раствора, после чего выделять твердую фазу на стадии осветления исходного раствора. Количество йодида калия выбиралось исходя из регламентной концентрации ртути в азотнокислом растворителе (4 г/дм^3), добавляемой для растворения алюминиевой оболочки блока.

Возможность осветления образующейся пульпы проверяли на лабораторной фильтрационной установке с фильтром «синяя лента» площадью $4,15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, работающей под вакуумом. Результаты эксперимента по осветлению 100 см^3 имитационного раствора приведены в таблице 56.

Таблица 56 – Эффективность очистки Мо от йода и Hg в результате осаждения HgI_2

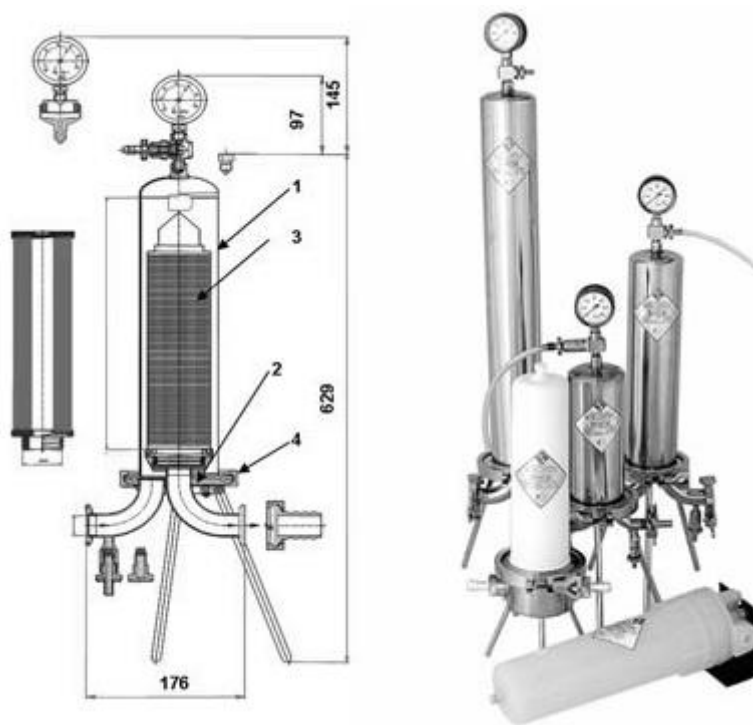
Характеристики растворов		Содержание компонентов в растворах		
		Мо	I	Hg
Концентрация, мг/л	в исходном растворе*	30	5240	1000
	в фильтрате	31	110	48
Коэффициент очистки		—	49,2	21,5
* Расчетные концентрации элементов.				

Полученные результаты показали эффективность данного метода, в связи с этим дальнейшие исследования были направлены на выбор фильтрующего материала и конструкции фильтра, подходящих для удаления присутствующих и искусственно вносимых механических примесей (осадков).

Для реализации процесса осветления раствора мишени был осуществлен поиск подходящей конструкции фильтра, в результате которого выбран патронный фильтр производства НПП «ЭКСПРЕСС-ЭКО» (г. Обнинск). Из всех предлагаемых изготовителем вариантов фильтрующего материала выбран фторопласт-4 как наиболее химически- и радиационностойкий материал. В ходе предварительных экспериментов установлено, что для эффективного удаления осадка HgI_2 из раствора после осаждения подходят фильтрующие элементы с размером пор от 1 до 5 мкм.

При выборе окончательного варианта конструкции фильтра учитывали возможные объемы образующегося осадка и, соответственно, габариты фильтрующих элементов, определяющие их грязеемкость, а также рассматривали возможные способы обращения с фильтрующим элементом и содержащимся на нем осадком (необходимость регенерации, способ удаления осадка и т.д.). В итоге для использования в технологическом процессе был выбран фильтр типа ДФП-201-250 с патронным фильтрующим элементом ЭФП-100-L-1-250R высотой 250 мм. При этом предложено исходный раствор, содержащий твердую фазу, подавать во внутреннюю полость фильтрующего элемента, представляющего собой вертикально

расположенный стакан, а фильтрат отводить через наружную поверхность фильтра. В этом случае вся твердая фаза удерживается во внутренней полости фильтра и при выработке ресурса фильтрующий элемент удаляется вместе с осадком. Примеры однопатронных фильтродержателей показаны на рисунок 34.



1 – корпус цилиндрической формы; 2 – основание; 3 – фильтрующий элемент;
4 – зажим для крепления корпуса к основанию.

Рисунок 34 – Однопатронный держатель ДФП-201-250 (слева) и варианты исполнения фильтродержателей (справа)

Полномасштабный эксперимент по проверке работоспособности фильтра ДФП-201-250 проводили на имитационном растворе объемом 10 л, содержащем 30 мг/л Мо, 1 г/л Нг в 4 моль/л HNO_3 . Для создания в растворе твердой фазы в нем осаждали HgI_2 путем внесения концентрированного раствора KI в количестве до 7 г/л. После выдержки раствора при перемешивании в течение 30 мин его подавали на фильтрацию при избыточном давлении 0,6 атм. Результаты эксперимента показаны в таблице 57.

Представленные в таблице 57 данные свидетельствуют, что фильтрация 10 л имитационного раствора прошла за 17 мин без существенного снижения скорости фильтрации, что говорит о хорошей проницаемости фильтрующего элемента ЭФП-100-L-1-250R. Вся присутствующая в растворе твердая фаза выделена на фильтрующем элементе. Поэтому данный процесс и рассмотренная конструкция фильтра были рекомендованы для применения в технологическом процессе.

Таблица 57 – Результаты эксперимента по осветлению имитатора раствора мишени на фильтре ДФП-201-250

Объем фильтрата, л	Продолжительность фильтрации, мин	Скорость фильтрации, м ³ /(м ² ·ч)	Удельная производительность, м ³ /м ²
1,0	0,6	8,14	0,079
2,0	1,1	8,89	0,158
3,0	1,6	8,79	0,237
4,0	2,1	9,03	0,316
5,0	2,6	9,59	0,396
6,0	3,9	9,52	0,475
7,0	6,2	9,25	0,554
8,0	9,6	9,23	0,633
9,0	14,0	9,15	0,712

2.5.2 Разработка и оптимизация сорбционных циклов очистки молибдена

Полученные на предшествующих этапах работы результаты показали, что наиболее оптимальным вариантом реализации головной стадии – переработки раствора блока – является сорбционный процесс с использованием неорганического сорбента Т-5. В то же время, как было показано в п. 2.4.7, применение двухциклической сорбционной схемы с использованием данного сорбционного материала не позволяет достичь требуемого качества получаемого препарата ⁹⁹Mo. В связи с этим, как уже было ранее отмечено, очевидной являлась необходимость применения в данной технологической схеме дополнительных стадий очистки, в качестве которых предполагалось использовать сорбционный и высокотемпературный (сублимационный) процессы очистки концентрата Mo. При этом последний процесс было решено реализовать на заключительном этапе технологической схемы.

Главным условием для проведения сублимационного аффинажа с возгонкой Mo в виде его триоксида, являлось отсутствие ионов натрия (и других металлов) в растворах, поступающих на данную стадию, что исключало применение солевых реагентов на предшествующих этапах переработки. Данное условие (установленное в п. 2.5.5 настоящей диссертационной работы) ставило под сомнение возможность использования катионита Т-5 на втором сорбционном цикле, поскольку десорбцию Mo с него осуществляли раствором NaOH.

В связи с этим в дальнейших исследованиях были рассмотрены альтернативные сорбционные материалы, десорбцию с которых можно было бы осуществить бессолевыми реагентами, например, раствором NH₄OH, а также осуществлен поиск бессолевого реагента для десорбции Mo с сорбента Т-5.

2.5.2.1 Оценка возможности использования альтернативных катионообменных материалов

В первую очередь проведен сравнительный эксперимент в статических условиях, в котором сорбционные свойства потенциально пригодных (имеющихся в наличии) катионитов сравнивали с аналогичными характеристиками сорбента Т-5.

Образцы сорбентов Т-5, Purolite S-957, Purolite S-950, Lewatit TP260 были просушены и расфасованы по 0,1 г. На каждой из порций сорбента проведена сорбция Мо из имитационного раствора объемом 10 см³. Таким образом, отношение объема раствора к весу взятого ионита составляло 100 см³/г. В качестве имитационного раствора использовали раствор Мо с концентрацией 10 мг/л в HNO₃ с концентрацией 2 моль/л. Время контакта фаз составило 2 ч.

Равновесные растворы после сорбции отделили декантацией и проанализировали на содержание целевого компонента. Результаты эксперимента приведены в таблице 58.

Таблица 58 – Результаты статических экспериментов по сорбции Мо различными катионитами

Сорбент	Концентрация молибдена, мг/л		Степень сорбции, %
	в исходном растворе	после контакта	
Термоксид Т-5	10,0	0,8	92
Purolite S-957 SR600765/2 от 15.11.2006	10,0	3,0	70
	11,2	3,0	73
Purolite S-957 SR108515/1 от 30.07.2002	10,0	2,3	77
	10,9	2,1	81
Purolite S-950	9,8	1,0	90
	11,6	1,6	86
Lewatit TP260	10,1	0,3	97
	11,2	0,4	96

Из таблицы 58 видно, что в рассмотренных условиях наилучшими сорбционными свойствами из рассмотренных сорбентов обладает катионит Lewatit TP260. Несколько ниже степень сорбции Мо у катионитов Purolite S-950 и Т-5.

Для оценки эффективности извлечения компонента из фазы сорбентов проведена десорбция Мо в статических условиях бессолевым реагентом - 3 моль/л раствором NH₄OH. Соотношение фаз и продолжительность контакта были аналогичны условиям стадии сорбции.

Результаты эксперимента представлены в таблице 59.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что 3 моль/л раствор NH₄OH для десорбции Мо с сорбента Т-5 неэффективен, десорбировано только 56 % компонента. Достаточно полно десорбция Мо осуществляется с сорбентов Purolite (от 82 % до 89 %), в несколько меньшем количестве компонент извлекается из катионита Lewatit TP260 (74 %).

Таблица 59 – Результаты статических экспериментов по десорбции Мо с исследуемых катионитов бессолевыми реагентами

Сорбент	Содержание в сорбенте, мг	Концентрация в десорбирующем растворе, мг/л	Степень десорбции, %
Термоксид Т-5	0,081	4,5	56
Purolite S-957 SR600765/2 от 15.11.2006	0,078	6,6	85
Purolite S-957 SR108515/1 от 30.07.2002	0,084	7,5	89
Purolite S-950	0,097	8,0	82
Lewatit TP260	0,104	7,7	74

В связи с тем, что результаты статических экспериментов показали возможность использования рассмотренных катионитов в процессе выделения Мо из азотнокислого раствора, эксперименты были продолжены в динамических условиях, в которых в качестве исходного раствора использовали имитационный раствор, содержащий Мо с концентрацией около 20 мг/л в растворе HNO_3 с концентрацией 2 моль/л. Данный раствор пропускали через лабораторные сорбционные колонки, заполненные исследуемыми образцами ионитов. Соотношение высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру колонки $H : d$ составляло 4 : 1, а объем сорбента в колонке – от 1,6 до 1,9 см³. На каждую колонку подавали по 100 к.о. исходного раствора. Скорость фильтрации раствора на стадии сорбции и последующих стадии промывки составляла 10 к.о./ч., на стадии десорбции Мо - 5 к.о./ч. Фильтрат собирали по фракциям, объем фракции составлял 20 к.о. Каждую фракцию анализировали на остаточное содержание целевого компонента.

После сорбции проводили промывку сорбентов раствором HNO_3 с концентрацией 2 моль/л. Десорбат собирали в четыре фракции, каждая объемом по 5 к.о. Промывные растворы и фракции десорбата анализировали на содержание Мо.

Данные по сорбции Мо исследуемыми катионитами в динамических условиях представлены в таблице 60.

Результаты проведенных динамических экспериментов показали, что все рассмотренные катиониты проявили хорошие сорбционные свойства по отношению к Мо, степень сорбции компонента составила от 94 % до 99 %. Наиболее полно сорбция Мо протекает на сорбенте Lewatit TP260, однако его высокая селективность к компоненту отрицательно сказывается на процессе десорбции. У данного катионита степень десорбции самая низкая – 89 %. Для сорбентов Purolite этот показатель составляет от 97 % до 99 %.

Итоговый выход Мо для катионитов Purolite S-957, Purolite S-950 и Lewatit TP260 составляет 93 %, 91 % и 88 %, соответственно. Таким образом, было показано, что катиониты

Purolite могут рассматриваться как альтернатива применяемому в технологии сорбенту Т-5 для процессов выделения Мо из азотнокислого раствора. Однако сделать окончательные выводы можно было лишь после оценки эффективности очистки целевого компонента от сопутствующих примесей и радиационной устойчивости данных коллекторов.

Таблица 60 - Результаты сорбции Мо катионитами в динамических условиях

Тип раствора (показатель)	Объем раствора, к.о.	Содержание Мо в растворах для катионитов					
		Purolite S-957 SR600765/2		Purolite S-950		Lewatit TP260	
		Мо, мг/л	Мо, %	Мо, мг/л	Мо, %	Мо, мг/л	Мо, %
Исходный раствор	100	21,3	100	21,3	100	21,3	100
Фильтраты	20	0,4	0,38	0,8	0,75	0,1	0,09
	20	0,6	0,56	0,9	0,85	0,1	0,09
	20	1,1	1,03	1,2	1,13	0,1	0,09
	20	2,0	1,87	1,1	1,03	0,1	0,09
	20	2,0	1,87	0,7	0,66	0,2	0,18
Потери Мо в фильтрат, %	—	—	5,71	—	4,41	—	0,49
Промывка	10	1,5	0,72	1,9	0,89	0,3	0,69
Степень сорбции, %	—	—	93,6	—	94,7	—	99,3
Десорбаты	5	385	96,6	387	95,9	378	86,1
	5	9,4	2,36	1,3	0,32	11,2	2,55
	5	0,8	0,20	0,4	0,10	0,7	0,16
	5	0,3	0,08	0,4	0,10	0,3	0,07
Выход от сорбированного, %	—	—	99,3	—	96,5	—	88,9

2.5.2.2 Поиск бессолевых реагентов для десорбции молибдена с сорбента Т-5

С целью поиска «бессолевых» реагентов для эффективной десорбции Мо с сорбента Т-5 проведены статические эксперименты, в которых после насыщения катионита Мо проводили десорбцию компонента растворами различного состава. В качестве десорбирующих растворов использовали растворы на основе органических и неорганических соединений, образующих прочные комплексы с Мо. В данных экспериментах эффективность рассмотренных десорбирующих растворов сравнивали с действием ранее рекомендованного к использованию раствора NaOH (см. таблицу 61). Условия статических опытов соответствовали выше описанным статическим экспериментам.

Из представленных экспериментальных данных видно, что увеличение концентрации NH_4OH в десорбирующем растворе не способствует повышению выхода Мо в десорбат. Десорбирующие растворы с комплексообразователями не эффективны, кроме того, при

использовании для десорбции H_2O_2 было отмечено частичное растворение сорбента и вспенивание раствора. Наиболее эффективным реагентом оказался 40% раствор гидроксида тетраэтиламмония (ГТЭА), позволяющим десорбировать до 90 % Мо.

Таблица 61 - Результаты десорбции Мо с сорбента Т-5 бессолевыми реагентами

Состав десорбирующего раствора	Степень десорбции Мо, %	Состав десорбирующего раствора	Степень десорбции Мо, %
1 моль/л NaOH	56	0,2 моль/л гликолевой кислоты с pH от 4,8 до 5,2	14
3 моль/л NH_4OH	48	3 моль/л NH_4OH + 5 моль/л H_2O_2	11
4 моль/л NH_4OH	50	3 моль/л NH_4OH + 0,3 моль/л $(NH_4)_2C_2O_4$	2,8
5 моль/л NH_4OH	46	3 моль/л NH_4OH , затем 2 моль/л H_2O_2	50
6 моль/л NH_4OH	40	0,2 моль/л $(NH_4)_2C_2O_4$ + 10 г/л аскорбиновой кислоты, затем 2 моль/л H_2O_2	19
7 моль/л NH_4OH	38	0,2 моль/л молочной кислоты с pH = 4	1,1
8 моль/л NH_4OH	44	0,2 моль/л винной кислоты с pH = 4	9,4
20 % ГТЭА	70	40 % ГТЭА	87

Примечание: * - проводили последовательную обработку двумя растворами.

Эффективность применения данного десорбирующего раствора при рассмотренных условиях проведения процесса не уступала раствору NaOH. В связи с этим, учитывая опыт применения сорбента Т-5, принято решение для реализации второго сорбционного цикла использовать именно этот коллектор.

2.5.2.3 Проверка возможности анионообменной очистки молибдена

Анализ эффективности ранее испытанных технологических схем показывает, что все сорбционные переделы имели катионообменный механизм. В связи с этим для повышения качества препарата было предложено включить в технологический процесс дополнительную стадию анионообменной очистки. Для проверки возможности использования этого метода применительно к извлечению Мо из щелочного раствора, каким является десорбат, полученный после переработки реэкстракта Мо на сорбенте Т-5, в статических условиях проведен эксперимент, в котором рассмотрены сорбционные свойства потенциально пригодных анионитов.

Выбранные сорбенты были просушены и расфасованы по 0,1 г. На каждом из образцов провели сорбцию Мо из имитационного раствора объемом 10 см³. В качестве исходного раствора использовали имитатор десорбата Мо, полученный после переработки реэкстракта Мо на сорбенте Т-5. Данный раствор содержал Мо с концентрацией 10 мг/л в растворе NH_4OH с концентрацией 3 моль/л. Время контакта фаз составило 2 ч.

После промывки анионитов водой от исходного раствора проводили десорбцию Мо 0,5 моль/л раствором HNO_3 . Предварительно было установлено, что данной концентрации

кислоты достаточно для десорбции Мо путем его перевода в катионную форму. Дальнейшее увеличение кислотности нецелесообразно по причине увеличения объема раствора и отсутствия значимого повышения эффективности десорбции Мо.

Соотношение и продолжительность контакта фаз на стадии десорбции были аналогичны условиям процесса сорбции. Равновесные растворы после сорбции отделили декантацией и проанализировали на содержание целевого компонента.

Результаты эксперимента приведены в таблице 62.

Таблица 62 – Результаты статических экспериментов по извлечению Мо различными анионитами

Сорбент	Стадия сорбции			Стадия десорбции		
	Содержание, мг/л		Степень сорбции, %	Содержание		Степень десорбции, %
	в исходном растворе	после контакта		в сорбенте, мг	в десорбате, мг/л	
AB-17	10,3	2,7	74	0,073	2,8	38
Lewatit K6362	11,9	1,1	91	0,105	6,5	62
Lewatit MP64	11,4	5,2	54	0,057	4,2	74
Lewatit MP-500	9,8	1,1	89	0,085	7,4	87
Purolite PFA-460	9,9	2,7	73	0,069	4,5	65
Purolite A-560/4790	9,9	3,8	62	0,058	4,6	79
Resinex A-4	10,1	1,8	82	0,080	5,8	73

Экспериментальные данные свидетельствуют, что наиболее полно процесс сорбции Мо протекает на высокоосновных анионитах Lewatit K6362, Lewatit MP-500 и Resinex A-4, для них степень сорбции компонента составляет 91 %, 89 % и 82 %, соответственно.

Максимальная степень десорбции Мо (87 %) получена в случае использования анионита Lewatit MP-500. Также приемлемая полнота десорбции достигается у анионитов Tulsion A-3663MP (81 %) и Purolite A-560 (79 %).

Таким образом, с учетом результатов, полученных на стадиях сорбции и десорбции (см. таблицы 62), наиболее предпочтительными для извлечения Мо из щелочного раствора являются иониты Tulsion A-3663MP, Resinex A-4 и Lewatit MP-500. Для подтверждения возможности использования их на стадии анионообменной очистки и сравнения их эффективности на следующем этапе работы проведены динамические эксперименты, в которых в качестве исходного раствора использовали имитационный раствор Мо с концентрацией около 20 мг/л в растворе NH₄OH с концентрацией 3 моль/л.

Данный раствор пропускали через лабораторные сорбционные колонки, заполненные исследуемыми образцами ионитов. Соотношение Н : d составляло 4 : 1, а объем сорбента – 1,6 см³. На каждую колонку подавали по 100 к.о. исходного раствора. Скорость фильтрации раствора на стадии сорбции и последующей стадии промывки составляла 10 к.о./ч., на стадии

десорбции Мо - 5 к.о./ч. Фильтрат собирали по фракциям, объем фракции составлял 20 к.о. Каждую фракцию анализировали на остаточное содержание целевого компонента.

После сорбции проводили промывку сорбентов дистиллированной водой. Кислый десорбат собирали в четыре фракции, каждую из которых анализировали на содержание Мо. Данные по сорбции Мо исследуемыми анионитами в динамических условиях представлены в таблице 63.

Таблица 63 - Результаты извлечения Мо анионитами в динамических условиях

Тип раствора (показатель)	Объем раствора, к.о.	Содержание Мо в растворах для анионитов					
		Tulsion A-3663MP		Resinex A-4		Lewatit MP-500	
		Мо, мг/л	Мо, %	Мо, мг/л	Мо, %	Мо, мг/л	Мо, %
Исходный раствор	100	19,5	100	19,5	100	19,5	100
Фильтраты	20	0,04	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03
	20	0,17	0,18	0,17	0,18	0,01	0,01
	20	1,0	1,03	0,46	0,47	0,15	0,15
	20	1,1	1,13	0,07	0,07	0,12	0,12
	20	1,6	1,64	1,9	1,95	0,03	0,03
Потери Мо в фильтрат, %	—	—	4,01	—	2,68	—	0,35
Промывка	20	0,43	0,44	0,03	0,03	0,02	0,02
Степень сорбции, %	—	—	95,6	—	97,3	—	99,6
Десорбаты	5,6	149	44,9	138	40,9	94	27,2
	5,6	51	15,4	88	26,1	132	38,2
	5,6	44	13,3	61	18,1	63	18,2
	5,6	39	11,8	12	3,56	24	6,95
Выход от сорбированного, %	—	—	86,3	—	89,0	—	91,5

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что наиболее эффективным для выделения Мо из раствора NH_4OH является анионит Lewatit MP-500. Для данного коллектора достигнуты максимальные значения степени выделения компонента на стадиях сорбции и десорбции (99,6 % и 91,5 %, соответственно). Общий выход Мо для сорбентов Lewatit MP-500, Tulsion A-3663MP и Resinex A-4 составил 91 %, 83 % и 87 %, соответственно. Таким образом, для дальнейших исследований был выбран анионит Lewatit MP-500.

2.5.2.4 Исследование свойств импрегнированных сорбентов на основе фосфорилсодержащих подандов

В рамках выполнения данной работы представлялось интересным рассмотреть возможность выделения Мо из азотнокислых растворов и очистки его от сопутствующих примесей с помощью импрегнированных сорбентов на основе фосфорилсодержащих подандов.

Различные варианты фосфорилподандов кислотного типа, различающихся длиной полиэфирной цепи и строением концевой группы, были синтезированы и исследованы в качестве комплексообразующих компонентов сорбентов импрегнированного типа в работе [92].

Поскольку данные сорбционные материалы обладают хорошими кинетическими свойствами и высокой селективностью к Мо, предполагалось исследовать возможность их применения для решения аналитических задач, например, для экспрессного определения примесных радионуклидов в препарате ^{99}Mo . Данный анализ может быть сделан только после выдержки препарата, либо после предварительного удаления целевого компонента.

На данном этапе работы был изучен импрегнат, в котором в качестве комплексообразующего соединения использован фосфорилподанд кислотного типа - 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфори-4-этилфеноксид)-3-оксапентан (соединение VIII, см. рисунок 16), а в качестве инертного носителя – сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500. Массовое содержание фосфорилподанда VIII в матрице составляло 33 %.

Сорбционные свойства данного материала сравнивались со свойствами применяемого в технологии неорганического сорбента Т-5. Для этого в динамических условиях определяли эффективность извлечения Мо из монокомпонентного азотнокислого раствора (50 мг/л Мо в 1 моль/л HNO_3) на основании фронтальных выходных кривых. Сорбцию проводили на колонках с загрузкой 580 – 600 мг катионита Т-5 и импрегната. Скорость пропускания раствора составила 96 к.о./ч.

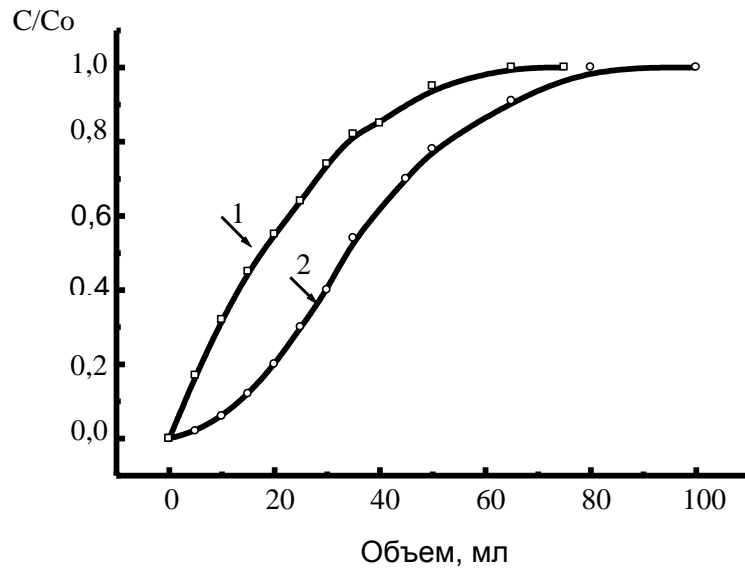
Установлено, что в рассмотренных, достаточно «жестких» условиях (и по концентрации HNO_3 в исходном растворе и по скорости его фильтрации) насыщение синтезированного сорбента наступает при пропускании 80 - 100 мл модельного раствора, что несколько выше, чем для сорбента марки Т-5 (70 – 80 мл, см. рисунок 35). Полученный для катионита Т-5 результат не противоречит данным раздела 2.4.

Также была исследована возможность селективного извлечения ^{99}Mo из реального разбавленного азотнокислого продукта, полученного после предварительного выделения и концентрирования ^{99}Mo и отделения его от U на первом сорбционном цикле (для этого использовали сорбент Т-5). Эксперимент проводили на сорбционной колонке с аналогичным по составу импрегнатом, содержащим фосфорилподанд VIII, массой 120 мг.

После сорбции ^{99}Mo из аликвоты исходного раствора объемом 0,5 – 1,0 мл через колонку пропускали элюенты с расходом около 120 к.о./ч (см. рисунки 36 и 37).

В результате установлено, что радионуклиды ^{103}Ru , ^{132}Te , ^{132}I , ^{140}La , ^{141}Ce слабо сорбируются импрегнатом и количественно вымываются 0,5 моль/л раствором HNO_3 , при этом проскока ^{99}Mo в фильтрат не наблюдается. Элюирование сорбированного ^{99}Mo количественно

осуществляется раствором оксалата аммония в 0,5 моль/л HNO_3 , при этом выход ^{99}Mo составил 99,3 %.



1 - Термоксид-T5; 2 – сорбент, содержащий 33 % поданда VIII

Рисунок 35 - Выходные кривые сорбции Mo

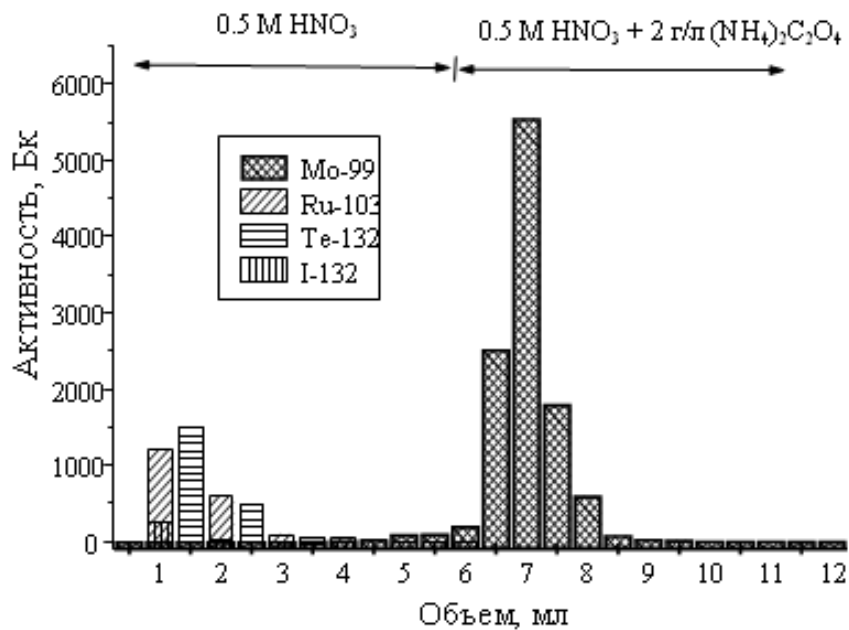


Рисунок 36 - Экстракционно-хроматографическое отделение ^{99}Mo от ^{103}Ru , ^{132}Te и ^{132}I

Таким образом, в результате проведенных экспериментов был разработан, испытан и впоследствии запатентован состав экстракционно-хроматографического материала импрегнированного типа для селективного извлечения ^{99}Mo из азотнокислых растворов, в котором в качестве комплексобразующего соединения использовался фосфорилподанд кислотного типа - 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфори-4-этилфенокси)-3-оксапентан (соединение

VIII), а в качестве инертного носителя – сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 [93].

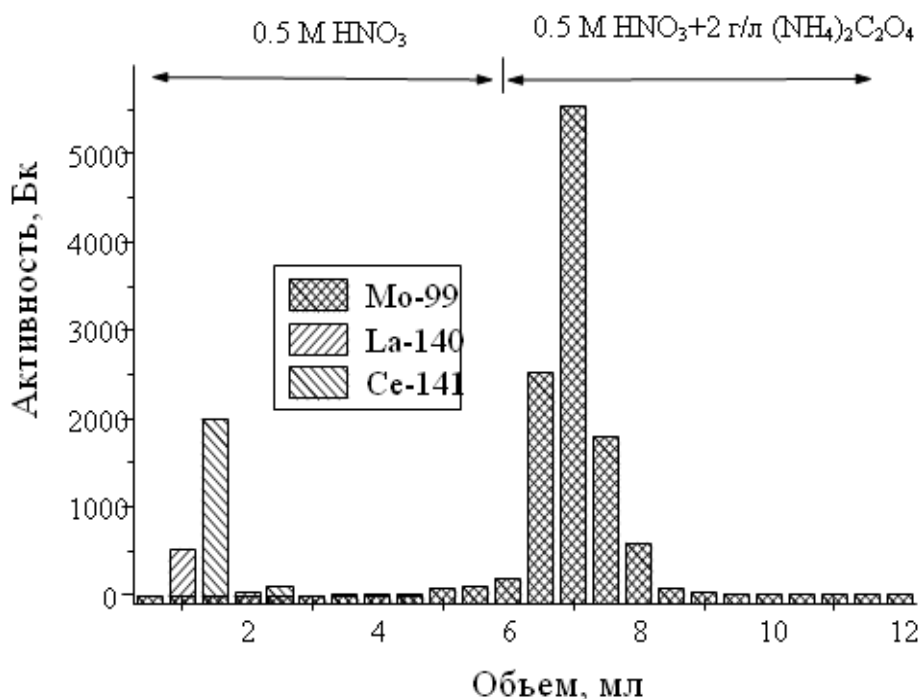


Рисунок 37 - Экстракционно-хроматографическое разделение ⁹⁹Mo от ¹⁴⁰La и ¹⁴¹Ce

С использованием небольших количеств синтезированного сорбента возможно эффективное выделение ⁹⁹Mo из технологических продуктов и его очистка от ПД, поэтому наиболее перспективным назначением данного сорбционного материала является решение различных аналитических задач.

2.5.2.5 Комплексная проверка варианта катионо-анионообменной схемы аффинажа молибдена на основе сорбентов Термоксид Т-5 и Lewatit MP-500

В рамках исследований по отработке режимов сорбционного аффинажа проведен комплексный эксперимент по проверке катионо-анионообменной схемы (следующей за первичным концентрированием Mo, т.е. второй и третий сорбционные циклы). Эксперимент включал сорбционное выделение Mo из имитационного раствора на сорбенте Т-5 и последующую очистку целевого компонента на анионите Lewatit MP-500.

В качестве исходного раствора использовали имитационный раствор следующего состава, мг/л: Mo – 20; Al – 100; U – 10; Hg – 10; Cu – 10; Fe – 10; Zr – 1; Mn – 1; Pb – 1; Ln – 1; Eu – 1; HNO₃ – 1,9 моль/л.

Порцию имитационного раствора объемом 160 мл подавали на колонку с сорбентом Т-5 с расходом 25 к.о./ч. Соотношение высоты слоя сорбента к внутреннему диаметру колонки H : d составляло 4 : 1, а объем сорбента – около 2,0 см³.

Насыщенный Мо сорбент Т-5 последовательно промывали раствором HNO_3 с концентрацией 1 моль/л и дистиллированной водой при установленной скорости фильтрации. Объемы промывных растворов составляли по 10 к.о.

Десорбцию Мо с сорбента Т-5 осуществляли раствором NH_4OH с концентрацией 3 моль/л со скоростью фильтрации 10 к.о./ч, а после отбора пробы десорбат, без предварительной подготовки, подавали на колонку с анионитом Lewatit MP-500 с той же скоростью фильтрации.

Геометрия сорбционной колонки с анионитом Lewatit MP-500 была аналогична первой колонке, заполненной катионитом Т-5. Объем десорбата Мо, поданного с сорбента Т-5 составил 10 к.о.

После промывки второй колонки с анионитом Lewatit MP-500 дистиллированной водой (объемом 10 к.о.) с настроенной скоростью фильтрации, провели десорбцию целевого компонента раствором HNO_3 с концентрацией 0,5 моль/л. Предполагалось, что полученный десорбат является исходным раствором для заключительной стадии сублимационной очистки.

Полученные в ходе данного эксперимента промежуточные целевые продукты, а также фильтраты анализировали на все присутствовавшие в исходном растворе компоненты. Результаты анализа и достигнутые показатели процессов приведены в таблице 64.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальной работоспособности рассмотренных процессов. Такие элементы как U и Hg, очистка от которых проходила недостаточно эффективно на сорбенте Т-5, удалены в ходе анионообменной очистки на ионите Lewatit MP-500 (коэффициенты очистки превысили значение 10^5). Достаточно высокие коэффициенты очистки получены и по некоторым другим элементам. Концентрация Na в конечном продукте приблизилась к фоновым значениям, что позволяет реализовать последующую (итоговую) стадию сублимационной очистки Мо с его возгонкой в виде MoO_3 .

Тем не менее, общий выход Мо на двух последовательных сорбционных циклах не достаточно высок и составил 62 %. В связи с этим очевидной являлась необходимость доработки данной схемы сорбционного аффинажа для ее реализации в технологии.

2.5.2.6 Уточнение условий сорбционного выделения молибдена на анионите Lewatit MP-500

С целью оптимизации выше рассмотренной схемы сорбционного аффинажа ^{99}Mo , определения возможности снижения потерь целевого компонента и дополнительного повышения его очистки от Al на третьем (последнем) сорбционном цикле, проведены динамические эксперименты по изучению влияния ионной формы анионита Lewatit MP-500, температурных и других условий на процесс сорбционного выделения Мо.

Данные по сорбции Мо анионитом Lewatit MP-500 в OH^- , NO_3^- и SO_4^{2-} - ионной форме представлены в таблице 65.

Таблица 64 – Результаты комплексного эксперимента по проверке сорбционного аффинажа

Элемент	Концентрация компонента в исходном растворе, мг/л	Результаты работы второго сорбционного цикла (Т-5)				Результаты работы третьего сорбционного цикла (Lewatit MP-500)			
		Сорбция		Десорбция		Сорбция		Десорбция	
		Концентрация компонента в фильтрате, мг/л	Степень сорбции, %	Концентрация компонента в десорбате, мг/л	Степень десорбции (коэффициент очистки)	Концентрация компонента в фильтрате, мг/л	Степень сорбции, %	Концентрация компонента в десорбате, мг/л	Степень десорбции (коэффициент очистки)
Mo	25	0,6	97,6	145	74,2 %	0,15	99,9	124	85,7 %
Mn	10	10	—	0,1	(400)	0,02	—	0,04	(2,5)
Fe	13	10	—	13	(4)	2	—	0,4	(26)
Cu	31	29	—	0,1	(1240)	0,04	—	0,2	(0,5)
La	1	0,1	—	0,004	(1000)	<0,001	—	<0,001	(4,1)
Eu	1,5	1,5	—	0,002	(3000)	<0,001	—	<0,0005	(3,4)
U	13	13	—	3,4	(14,9)	0,01	—	<0,0003	(11600)
Zr	1,6	1,3	—	4,4	(1,4)	0,9	—	0,07	(56)
Al	96	57	40,6	1,2	(320)	0,7	—	1,2	(1,2)
Pb	1,4	1,4	—	0,06	(93,3)	1	—	0,2	(0,25)
Hg	13,2	8,2	37,9	27,4	(1,9)	0,6	—	0,002	(12000)
Na	30000	29000	3,3	20	(6000)	20	—	6,6	(2,6)

Таблица 65 – Эффективность сорбционного извлечения Мо при использовании на третьем сорбционном цикле различных ионных форм анионита Lewatit MP-500

Тип раствора (показатель)	Объем раствора, к.о.	Содержание компонентов в растворах при использовании различных ионных форм анионита											
		ОН ⁻				NO ₃ ⁻				SO ₄ ²⁻			
		Мо		Al		Мо		Al		Мо		Al	
		мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
Исходный раствор	20	22	100	24	100	22	100	24	100	22	100	24	100
Фильтраты	6	0,06	0,075	12,2	16,6	0,5	0,63	21	28,7	0,03	0,04	17,4	23,4
	7	0,04	0,06	26,7	42,6	0,4	0,6	23	37,6	0,03	0,044	22	35
	7	0,05	0,073	27,6	44	0,5	0,73	22	35	0,04	0,057	23	37,6
Потери Мо в фильтрат, %	—	0,208	—	99,2	—	1,96	—	101	—	0,141	—	96	—
Промывка	20	0,03	0,13	3,4	15,6	0,04	0,17	3,8	17,3	0,1	0,42	3,8	17,3
Степень сорбции, %	—	99,8	—	0,8	—	98,0	—	0	—	99,9	—	4,0	—
Десорбаты	10	39,4	82,1	3,5	7,94	32	66,7	2,7	6,13	38,4	80	2,4	5,45
	10	1	2,1	2,7	6,13	1,4	2,92	0,3	0,68	4,5	9,47	0,4	0,91
Выход от сорбированного, %	—	84,1	—	14,1	—	69,6	—	6,8	—	89,5	—	6,4	—

Как показывают экспериментальные данные, рассмотренные формы анионита по увеличению эффективности очистки Мо от Al можно выстроить в следующий ряд: $\text{OH}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$, при этом коэффициенты очистки имеют значения 7,2; 12,5 и 16,7, соответственно. А общий выход Мо повышается в следующей последовательности форм анионита: $\text{NO}_3^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-}$, и, соответственно, составляет 68 %, 84 % и 89 %.

В связи с этим, в итоге было принято решение о дальнейшем использовании в технологии анионита в форме SO_4^{2-} .

Далее, в связи с получением несколько противоречивых данных по сорбции Мо анионитом Lewatit MP-500, после анализа и сравнения результатов ряда опытов, сделано предположение о влиянии температуры на эффективность сорбционного процесса.

Данное предположение было проверено в ходе динамических экспериментов на реальном оборудовании установки «Молибден», при подготовке ее к опытным операциям. При этом также была рассмотрена зависимость степени сорбции Мо от концентрации щелочи в исходном растворе.

Исследования проводили на имитационном растворе, при этом температуру процесса поддерживали путем подачи водопроводной воды в рубашки сорбционной колонки (АК-109) и аппарата выдачи исходного раствора (АК-111), а корректировку концентрации NaOH в исходном растворе осуществляли путем его разведения раствором 0,1 моль/л NaOH. Результаты данных экспериментов приведены в таблице 66.

Таблица 66 – Влияние температуры и концентрации щелочи в исходном растворе на сорбцию Мо анионитом Lewatit MP-500

Номер опыта	Условия		Результат	
	Температура, °С	Концентрация NaOH, моль/л	Концентрация Мо в фильтрате, мг/л	Потери Мо в фильтрате, %
1	23-25	1,0	30	34
2			22	25
3	18-19	0,4	5,7	8,7
4	10-11		3,5	5,0
5	≤10		0,3	0,7

Таким образом, результаты выполненных опытов подтвердили предположение о зависимости степени сорбции Мо от температуры процесса и концентрации NaOH в исходном растворе. В связи с этим, для исключения негативного влияния данных факторов на выход целевого компонента, было предложено осуществлять разбавление исходного раствора (десорбата второго сорбционного цикла) раствором 0,1 моль/л NaOH и проводить максимально возможное охлаждение данного раствора.

2.5.2.7 Проработка режимов стадий термической обработки препарата молибдена и его передачи в камеру фасовки

Как уже ранее упоминалось (см. п. 2.3.2.3), на заключительном этапе технологической схемы предполагалось использовать высокотемпературный (сублимационный) процесс очистки концентрата Мо. Поисковые работы в этом направлении проводились совместно с РИ, однако реализовать на практике данный процесс сразу не удалось, поэтому внедрение его в технологию происходило поэтапно. Так, при проведении опытных операций в 2012 году данная стадия была реализована в упрощенном варианте, который заключался только в термической обработке азотнокислого десорбата Мо третьего сорбционного цикла, реализованного на анионите Lewatit MP-500. При этом указанный десорбат упаривали в кварцевой колбе в статическом режиме в шахтной печи, выдерживали сухой остаток при температуре около 600 °С, отгоняя легколетучие примеси, после чего осуществляли смыв Мо с колбы. Полученный раствор являлся конечным продуктом.

Стадию термической обработки препарата молибдена отрабатывали на оборудовании установки «Молибден» с использованием модельного раствора, содержащего 50 мг/л Мо, 10 мг/л Al и 10 мг/ Fe. Смыв Мо с кварцевой колбы производили кислым или щелочным раствором (составы см. в таблице 67).

Результаты стадии термической обработки десорбата Мо третьего сорбционного цикла демонстрирует таблица 67.

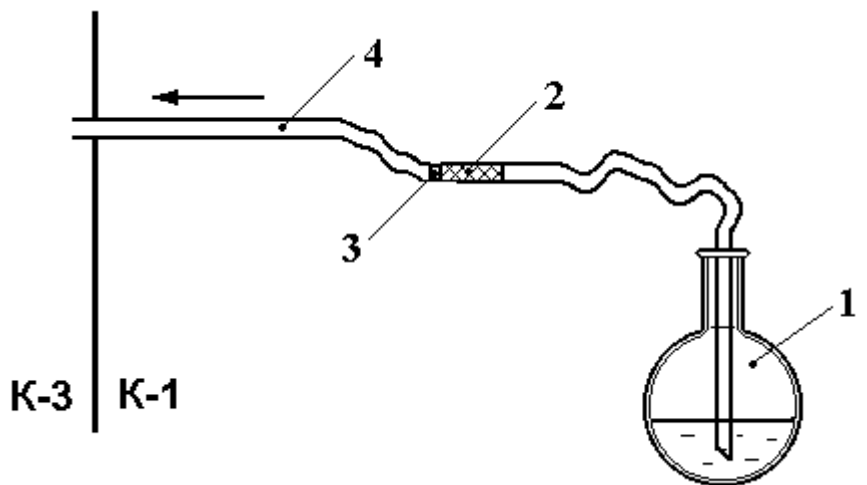
Таблица 67 - Эффективность стадии термической обработки десорбата Мо третьего цикла

Раствор для смыва Мо	Коэффициент очистки		Достигнутый на стадии выход по Мо, %	Примечание
	Mo/Fe	Mo/Al		
0,3 моль/л HNO ₃	2,7 - 3,9	4,4 - 11	78 - 94	Раствор желтый, есть темные взвеси
0,4 моль/л NaOH	8,2 - 54	1,0 - 1,5	87 - 100	Раствор прозрачный с желтым оттенком, тяжелые взвеси кирпичного цвета

Из представленных результатов следует, что очистка продукта от Fe наиболее эффективна при использовании для смыва Мо щелочного, а от Al – кислого растворов. Это объясняется растворимостью данных примесей в применяемых реагентах. Для использования в технологии выбран щелочной раствор, позволяющий получить наибольший выход целевого компонента.

Поскольку и в том и другом растворе присутствовали осадки, образованные указанными компонентами, сделан вывод о необходимости фильтрации получаемого препарата при его передаче в камеру фасовки препарата № 3 и рассмотрены различные варианты фильтрующих материалов и конструкций фильтров. В итоге в качестве фильтрующего элемента предложено

использовать съемную насадку, устанавливаемую на конец трубки (4) выдачи препарата из кварцевой колбы (1) в камеру № 3. В свою очередь, данный элемент представлял собой отрезок трубки, частично заполненной фильтрующим материалом (2), с переходником (3) на конце (см. рисунок 38).



1 - колба с препаратом; 2 - отрезок трубки с фильтрующим материалом;
3 – переходник; 4 – трубка для передачи препарата в камеру К-2.

Рисунок 38 - Реализованный вариант удаления осадка из смыва колбы

С целью выбора фильтрующего материала, инертного по отношению к Мо и не содержащего контролируемых в препарате химических примесей (Al, Fe, Cu, Mn, Pb) проведен динамический эксперимент, в котором в качестве исследуемых образцов использованы лавсановое волокно, синтетическая вата и синтепон (нетканый материал из полиэфирных волокон). Данные образцы объемом около 1 см^3 помещали в стеклянные колонки, после чего через них пропускали имитатор препарата Мо. Результаты эксперимента представлены в таблице 68.

Таблица 68 – Результаты эксперимента по выбору фильтрующего материала

Ком- понент	Содержание компонентов в растворах, мг/л			
	Исходный имитатор препарата (0,42 моль/л NaOH)	Фильтраты от		
		лавсана	синтетической ваты	синтепона
Mo	11,6	13,0	11,8	11,8
Al	0,054	9,4	0,73	1,31
Mn	0,004	0,025	0,025	0,008
Fe	0,001	0,25	0,20	0,067
Pb	0,017	0,54	0,082	0,62
Cu	0,079	0,11	0,20	0,12

Из полученных экспериментальных данных следует, что поступление химических примесей в препарат возможно в той или иной степени со всех рассмотренных образцов (в таблице 68 значения, превышающие контрольные уровни выделены курсивом).

Тем не менее, наилучшие результаты по вымыванию примесей получены при использовании синтетической ваты. В данном случае в фильтрате обнаружено только несколько повышенное содержание Cu, что было устранено путем предварительной обработки данного материала щелочью. Поэтому в качестве фильтрующего материала выбран именно этот материал.

2.5.3 Результаты испытаний разработанной технологической схемы производства молибдена-99 и оборудования установки «М» завода РТ-1 в 2012 г.г.

В 2012 году после выполнения пуско-наладочных работ на установке проведены испытания разработанного варианта технологической схемы, включающие опытные операции на имитационных растворах и облученных блоках.

На начальном этапе работы осуществляли проверку герметичности соединительных линий камерного оборудования с одновременным подведением баланса объемов технологических продуктов на всех технологических стадиях, а также промывку всего оборудования установки с контролем содержания примесей в растворах.

Опытные операции на имитационных растворах включали в себя следующие технологические стадии:

- прием имитатора раствора блока Л2-К в аппарат-растворитель;
- осветление имитатора на фильтре с патронным фильтрующим элементом;
- первый сорбционный цикл переработки раствора блока на сорбенте Т-5;
- второй сорбционный цикл очистки десорбата первого цикла на сорбенте и Т-5;
- третий сорбционный цикл очистки концентрата Мо на сорбенте Lewatit MP-500;
- высокотемпературную очистку от летучих примесей десорбата Мо третьего цикла в шахтной печи (без возгонки Мо).

В качестве исходного использовали имитационный раствор следующего состава, мг/л: Мо - 5, U – 1300, Al – 27000, Fe – по факту (не вводили), Cu – 10, Mn - 10, Hg - 1000, Pb – 10, Zr - 10, Ce – 10, Cr – 10, Ni -10, Г -10, HNO₃ – 4 моль/л.

Основными задачами, решаемыми при выполнении опытных операций на модельных растворах, являлись увеличение выхода Мо в конечный продукт и повышение степени его очистки от сопутствующих примесей. Особое внимание было уделено Al, являющемуся материалом мишени, U и коррозионным примесям. В связи с этим оптимизировали организацию

потоков продуктов на сорбционных циклах, выбирали условия сорбции на третьем сорбционном цикле с использованием анионита Lewatit MP-500, отрабатывали аффинажную стадию термической обработки препарата.

После получения исчерпывающей информации по работе установки на имитационном растворе проведены две опытные операции с переработкой облученных мишеней.

Принципиальная схема технологического процесса переработки облученных мишеней с зональным размещением стадий по горячим камерам установки «Молибден» изображена на рисунке 39.

Учитывая опыт работы с сорбентом Т-5 (см. п. 2.4.7), когда растворы для сорбции Мо, промывки сорбента и десорбции Мо с колонки подавали из одного аппарата, что привело к загрязнению конечного продукта, было решено разделить «грязные» и «чистые» потоки на каждом сорбционном цикле.

Результаты первых операций на модельных растворах показали значительное повышение степени очистки Мо от Al (до двух порядков) при использовании дополнительного, вновь смонтированного в камере № 1, емкостного аппарата для подачи второго промывного и десорбирующего растворов на колонну первого сорбционного цикла по отдельно выделенной «чистой» линии.

Десорбат второго цикла подавали на колонну третьего цикла через промежуточный емкостной аппарат, в котором раствор разбавляли для снижения концентрации щелочи и охлаждали до минимально возможной температуры (15-20 °С) для предотвращения потерь целевого компонента (согласно выводов п. 2.5.2.6).

В таблице 67 представлены результаты одной из операций, выполненной с использованием модельного раствора. Из представленных данных следует, что выход Мо на первом и втором сорбционных циклах превышает 80 %. В результате предусмотренных мер повысилась эффективность извлечения целевого компонента на третьем сорбционном цикле - выход достиг 90 %, а степень извлечения Мо на стадии термообработки составила 99 %. В итоге общий выход Мо в препарат составил около 60 %.

Очевидно, что основная очистка от сопутствующих примесей происходит на первом сорбционном цикле. На дальнейших переделах осуществляется дополнительная очистка фракции Мо и ее концентрирование. В конечном итоге достигается глубокая очистка от химических примесей, при этом содержание последних в целевом продукте достигает единиц миллиграммов на литр и менее, что сравнимо с содержанием катионов в дистиллированной воде.

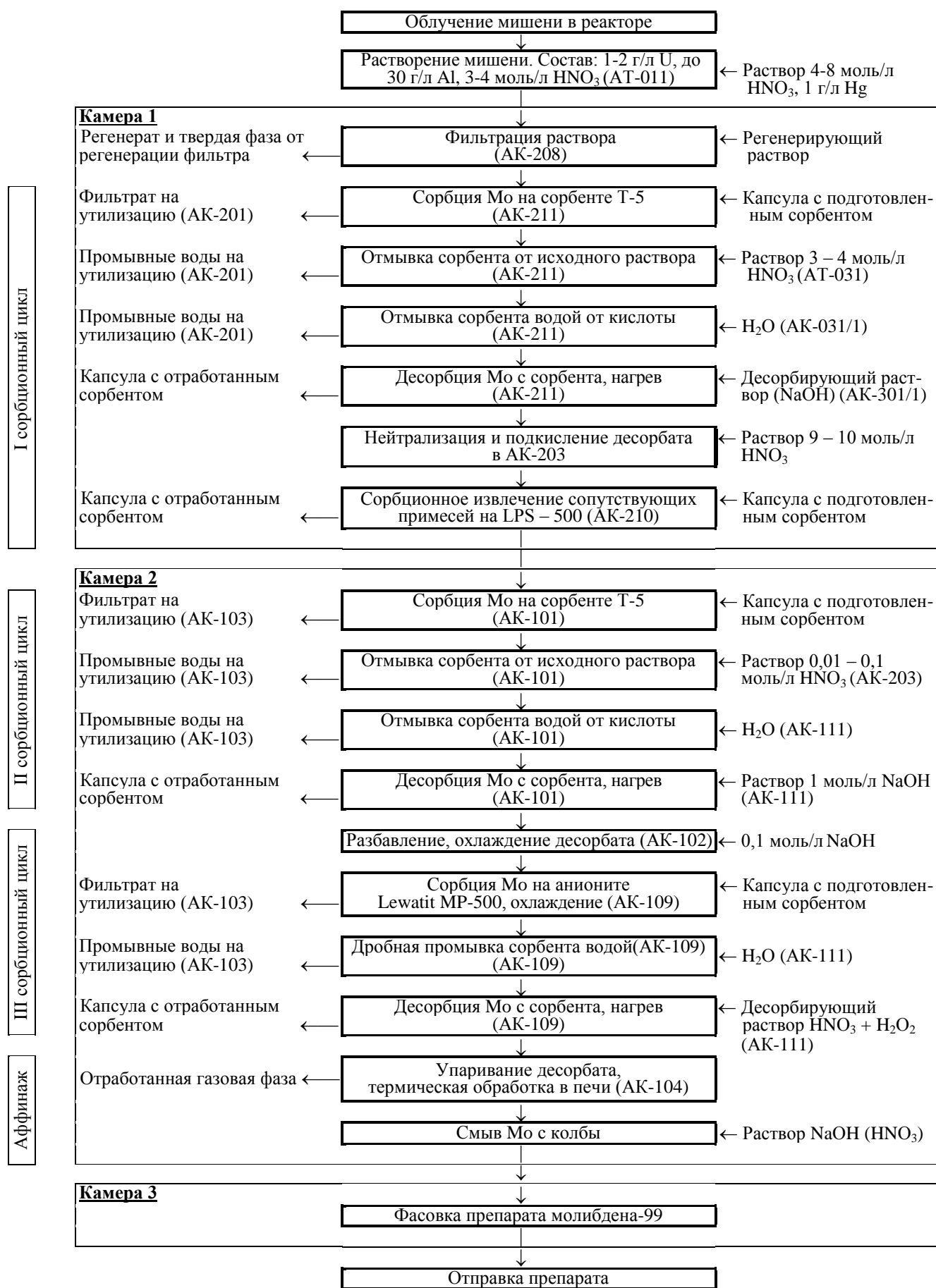
Рисунок 39 - Принципиальная технологическая схема получения препарата ⁹⁹Mo

Таблица 67 – Результаты опытной операции на модельном растворе

Стадия процесса	Продукт	Объем, мл	Содержание компонентов в продуктах, мг/л													Выход Мо, %	
			Mo	U	Al	Fe	Cu	Mn	Hg	Pb	Zr	Ce	Cr	Ni	I	На стадии	Общий
Растворение	Исходный раствор	10000	4,8	1240	30700	32	11	9	1108	8,8	7,8	10	10	15	22		
I сорбционный цикл	Фильтрат	11000	04	1066	26500	31	9	7	589	7,7	7	8	8,8	13	17	—	—
	Объедин. промывка	3950	0,06	37	909	2,8	0,9	0,3	19,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,6	0,8		
	Десорбат	1600	25,3	0,05	0,9	2,0	0,5	0,11	0,4	0,2	0,03	0,04	0,3	0,2	11,3	84,4	84,4
II сорбционный цикл	Фильтрат	1600	3,6	0,03	0,8	2,4	0,4	0,11	0,43	<0,2	0,07	0,003	0,4	0,3	1,9		
	Объедин. промывка	600	2	0,07	1,7	4,7	0,9	0,1	0,17	4	0,04	0,005	1,0	0,4	0,8	—	—
	Десорбат	600	58	0,1	0,8	0,6	0,19	0,02	0,3	1	0,02	0,03	0,2	0,2	23	85,9	72,5
III сорбционный цикл	Фильтрат	600	0,7	0,06	1,3	0,09	1,5	0,009	0,43	0,18	0,012	<0,001	0,1	0,045	26		
	Промывка	250+ 250	0,17	0,02	0,6	0,4	0,05	0,001	3,0	0,3	0,005	0,0003	0,1	0,046	2	—	—
	Десорбат	300	104	0,1	1,5	11	5,5	0,15	0,34	0,6	0,04	0,07	0,9	3	1	89,7	65,0
Термообработка	Смыв с колбы	20	1544	0,03	5,5	4,8	1,1	0,07	1,0	0,18	0,01	0,023	0,6	0,6	0,3	99,0	64,3

Всего на модельном растворе проведено десять операций, результаты которых подтвердили принципиальную работоспособность разработанной технологической схемы и показали возможность достижения технологического выхода Мо значений 60 % – 80 %.

На следующем этапе работы были проведены две опытные операции на облученных урановых мишенях. Нарботанный в результате одной из операций препарат был поставлен в ФЭИ для контроля качества.

Указанная операция по наработке препарата длилась около двух суток. Объемная активность ^{99}Mo в растворе мишени составила $1,6 \cdot 10^9$ Бк/см³, а в конечном продукте достигла $5,5 \cdot 10^{10}$ Бк/см³. В препарат выделено более 80 Ки ^{99}Mo , при этом технологический выход целевого компонента составил 54 %.

Результаты анализа γ -активных примесей в технологических продуктах представлены в таблице 68. Как следует из указанных результатов, в ходе процесса достигнута хорошая очистка от сопутствующих γ -активных примесей, содержание контролируемых в препарате радионуклидов $^{131,132}\text{I}$, ^{103}Ru , ^{132}Te и суммы других γ -активных примесей ниже существующих в ФЭИ требований. Работы по контролю качества препарата ^{99}Mo проводились совместно с данной организацией.

Полученная партия препарата ^{99}Mo была расфасована и отправлена в ФЭИ. Оставшийся объем препарата был выдержан в камере К-3 установки «Молибден» в течение около двух месяцев для распада ^{99}Mo , после чего в нем проанализировали содержание α -, β - и γ - активных и химических примесей. Таким образом, анализ препарата проводили одновременно в ФЭИ и на ФГУП «ПО «Маяк».

2.5.4 Определение качества полученного препарата молибден-99

Аналитический контроль проб препарата ^{99}Mo в ФЭИ включал следующие этапы:

- исследование характеристик исходных растворов препарата ^{99}Mo , в том числе радиохимической чистоты и содержания химических примесей;
- осуществление пробной зарядки генераторов радионуклида $^{99\text{m}}\text{Tc}$ согласно действующего регламента;
- проведение элюирования препарата $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из пробных генераторов и оценка качества элюата на соответствие существующим нормативным документам.

Определение показателей качества препарата в ФЭИ осуществляли по действующим методикам. Результаты контроля показателей качества препарата ^{99}Mo представлены в таблице 69. В последнем столбце таблицы указывается соответствие анализируемого показателя требованиям зарубежных производителей, таких как Nordion и British Pharmacopeia.

Таблица 68 – Содержание γ -активных примесей в технологических продуктах

Радио- нуклид	Объемная активность радионуклидов на стадиях технологического процесса, Бк/см ³										
	Раствор мишени	I сорбционный цикл			II сорбционный цикл			III сорбционный цикл		Смыв препарата с колбы	Препарат в К-3
		Фильтрат	Объедин. промывка	Десорбат	Фильтрат	Объедин. промывка	Десорбат	Фильтрат	Десорбат		
⁹⁵ Nb	$9,5 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$	—	—	—	—	$\leq 4,5 \cdot 10^4$	—	$\leq 1,1 \cdot 10^6$	$\leq 5,8 \cdot 10^5$
⁹⁵ Zr	$2,3 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^8$	$9,3 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	—	—	—	$\leq 8,2 \cdot 10^4$	—	$\leq 2,1 \cdot 10^6$	$\leq 8,1 \cdot 10^5$
⁹⁷ Zr	$3,0 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—	—	—
¹⁰³ Ru	$1,8 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^6$	$< 2,2 \cdot 10^6$	—	—	—	$\leq 1,6 \cdot 10^5$	—	$\leq 3,7 \cdot 10^6$	$\leq 9,9 \cdot 10^5$
¹²⁵ Sb	$2,8 \cdot 10^7$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
¹²⁷ Sb	$3,3 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^6$	—	$2,4 \cdot 10^7$	—	—	$2,5 \cdot 10^7$	—	—	—	—
¹³¹ I	$4,5 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^8$	$9,8 \cdot 10^8$	$\leq 5,7 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	$\leq 4,7 \cdot 10^6$	$\leq 8,9 \cdot 10^5$
¹³² I	$1,0 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^6$	—	$4,1 \cdot 10^5$	—	$\leq 1,8 \cdot 10^6$	$\leq 6,8 \cdot 10^5$
¹³³ I	$5,2 \cdot 10^8$	—	$6,5 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^8$	$4,8 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^7$	—	—
¹³² Te	$1,4 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^6$	—	$3,1 \cdot 10^5$	—	$\leq 1,9 \cdot 10^6$	$\leq 7,4 \cdot 10^5$
¹⁴⁰ La	$8,8 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^5$	—	—	—	$\leq 1,1 \cdot 10^5$	—	$\leq 2,6 \cdot 10^6$	$\leq 4,4 \cdot 10^4$
¹⁴⁰ Ba	—*	$9,6 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^7$	$< 4,0 \cdot 10^7$	—	—	—	—	—	—	—
¹³³ Ce	—	$2,8 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—	—	—
¹⁴¹ Ce	$4,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^5$	—	—	—	—	—	$\leq 3,3 \cdot 10^7$	—	—
¹⁴³ Ce	$1,0 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^7$	—	—	—	—	—	—	—	—
¹⁴⁴ Ce	$5,1 \cdot 10^7$	$6,8 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$	—	—	—	—	—	—	—
¹⁴⁷ Nd	$3,6 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—	—	—
¹⁵³ Sm	$6,1 \cdot 10^7$	$7,3 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—	—	—
²³⁹ Np	—	$5,4 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma \gamma$ др.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\leq 1,4 \cdot 10^6$

Примечание: * - Объемная активность радионуклида ниже предела обнаружения используемой методики.

Таблица 69 – Результаты анализа проб препарата ^{99}Mo в ФЭИ и в ФГУП «ПО «Маяк»

Контролируемый параметр	ФЭИ				ФГУП «ПО «Маяк»	Соответствие требованиям зарубежных производителей	
	Анализ		Требование				
	1	2					
Относительное содержание радиохимических примесей, Ки/Ки ^{99}Mo	^{131}I	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Н.о.	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	Н.о.	Да / Да	
	^{103}Ru	$<2,1 \cdot 10^{-6}$	$<4,5 \cdot 10^{-9}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	Да / Да	
	^{132}Te	$3,4 \cdot 10^{-5}$	Н.о.	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Н.о.	Да / Да	
	^{132}I	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Н.о.	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Н.о.	Да / Да	
	^{95}Zr	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Н.о.	—	Н.о.	Отдельно не контролируются	
	^{95}Nb	$<4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	—	Н.о.		
	^{125}Sb	Н.о.	$3,1 \cdot 10^{-8}$	—	$3,5 \cdot 10^{-8}$		
	^{140}Ba	$<3,6 \cdot 10^{-6}$	Н.о.	—	Н.о.		
	^{141}Ce	Н.о. ¹⁾	Н.о.	—	Н.о.		
	^{89}Sr	Не определяли		$\leq 6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$		— / Да
	^{90}Sr			$\leq 1 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$		— / Да
	$\sum \text{др. } \gamma$	$< 5,0 \cdot 10^{-5}$		$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	—	Да / —	
	$\sum \alpha$	$<1,6 \cdot 10^{-11}$		$\leq 1 \cdot 10^{-11}$	$< 1,8 \cdot 10^{-13}$	Да / Да	
Концентрация химических примесей, мкг/см ³	Al	—		$\leq 1,0$	<u>2,6</u>	Не контролируются	
	Fe	0,5		$\leq 0,5$	0,3		
	Pb	0,1		$\leq 0,1$	—		
	Cu	0,1		$\leq 0,1$	0,1		
	Mn	0,05		$\leq 1,0$	0,01		
	Zr	—		—	0,004		
	Hg	—		—	0,15		
	Ni	—		—	0,07		
	Mo	10		—	—		
Si	0,5		—	—			
Радиохимическая чистота, %	98,5		—	—	Да / —		
Внешний вид препарата	Бесцветная прозрачная жидкость		Бесцветная прозрачная жидкость	Бесцветная прозрачная жидкость	Да / Да		
Объемная активность ^{99}Mo в препарате на расчетную дату, Ки/см ³ , не менее	1,65		1,0	1,49 ²⁾	Да / Да		
Примечание: ¹⁾ Н.о. – не обнаружено; ²⁾ Объемная активность ^{99}Mo и γ -активных примесей определена на момент отправки препарата.							

Из результатов анализов партий препарата ^{99}Mo , полученных в двух независимых организациях, следуют следующие выводы.

Содержание основных γ -излучающих радионуклидных примесей (^{131}I , ^{132}I , ^{103}Ru и ^{132}Te), а также суммы остальных γ -излучателей полностью соответствуют существующим требованиям ФЭИ и Европейской фармакопеи. Тем не менее, следует отметить, что пересчет активности радионуклидов в ФЭИ осуществляли на день доставки препарата (два дня после его производства), некоторые же производители осуществляют пересчет данных показателей на

шестые сутки от момента отправки препарата. Соответствие указанных показателей существующим нормам на ФГУП «ПО «Маяк» было определено непосредственно после получения препарата, а также после его выдержки и пересчета активности радионуклидов на дату выпуска препарата.

Активность радионуклидов ^{89}Sr и ^{90}Sr в препарате, определенная на ФГУП «ПО «Маяк», ниже предельных значений как минимум на порядок.

Как в ФЭИ, так и на ФГУП «ПО «Маяк», в исследованных пробах препарата не зафиксировано присутствие альфа-излучающих радионуклидных примесей (содержание ниже пределов обнаружения).

Исследование химической чистоты партий препарата в обеих организациях показало повышенное содержание Al – более 2,6 мг/л, что превышает требования на препарат для ФЭИ (до 1 мг/л). Остальные контролируемые химические примеси не превышают установленных значений.

Следует отметить, что вследствие высокого содержания Al в используемой мишени, присутствие Al в препарате для ФГУП «ПО «Маяк» является наиболее критичным. Тем не менее, в отличие от российских требований зарубежные производители не контролируют содержание химических примесей в препарате Mo.

Результаты определения радиохимической чистоты препарата (отношение суммы активности пертехнетата и молибдата к общей активности) в ФЭИ показали соответствие данного параметра существующим требованиям (не менее 95 %).

Внешний вид препарата и объемная активность ^{99}Mo в препарате также соответствовали существующим требованиям.

При подготовке препарата ^{99}Mo к зарядке генераторов радионуклида $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в ФЭИ осуществляли нейтрализацию препарата раствором HNO_3 , при этом не отмечено изменения внешнего вида препарата. Количество кислоты, пошедшей на нейтрализацию препарата, соответствовало молярной концентрации растворителя, указанной в паспорте.

Стерилизация раствора препарата для зарядки генераторов радионуклида $^{99\text{m}}\text{Tc}$ прошла в штатном режиме, внешний вид препарата не изменился. Из раствора были подготовлены фасовки и заряжены генераторы $^{99\text{m}}\text{Tc}$ номиналами: 18,5; 11,1; 7,4 и 5,5 ГБк.

Результаты элюирования изготовленных генераторов изотоническим раствором хлорида натрия приведены в таблице 70.

По заключению специалистов ФЭИ [94], показатели качества элюатов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из генераторов, заряженных поставленным с ФГУП «ПО «Маяк» ^{99}Mo , а именно относительное содержание ^{99}Mo и радиохимическая чистота, соответствуют установленным нормам.

2.5.5 Разработка стадии сублимационного аффинажа молибдена

Заключительный этап работы был посвящен доработке последней стадии технологического процесса, где предполагалось реализовать принципиально новую технологию, позволяющую осуществлять глубокую очистку Mo практически от всех

присутствующих примесей путем перевода его в газовую фазу (ГФ), и последующего улавливания MoO_3 в холодильнике.

Таблица 70 – Пробная зарядка генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в ФЭИ. Результаты анализа элюата $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Контролируемый параметр	Значение параметра	Требование ФЭИ	
Относительное содержание радионуклидных примесей, Ки/Ки $^{99\text{m}}\text{Tc}$, %	^{99}Mo	$1,1 \cdot 10^{-6} - 4,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	Другие	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
	^{132}I	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	-
Концентрация химических примесей, мкг/см ³	Fe	0,25 - 0,3	1,0
	Al	0,5 - 2,5	2,0
	Mn	$< 0,05$	5,0
	Другие: Zn, Pb, Cr, Ni, Hg	Не обнаружены	Ниже пределов обнаружения
Радиохимическая чистота, %	99,3 - 99,8	$\geq 99,0$	
pH	7,2 - 7,5	4,0-7,5	

Исследования по проработке полномасштабного сублимационного процесса очистки Mo выполняли с использованием немецкой трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/13, внешний вид которой представлен на рисунке 40.



Рисунок 40 – Внешний вид трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/13

При выборе конструкции печи данный вариант представлялся наиболее оптимальным для решения поставленной задачи, поскольку позволял разместить печь на штативе с поворотным устройством в «горячей» камере К-1, а блок управления – отдельно в операторском помещении установки «Молибден». Для этого были внесены соответствующие изменения в конструкцию печи (удлинен питающий кабель, изготовлено крепление штатива и т.д.), произведен ее монтаж и проверка работоспособности.

В качестве материала реактора был выбран кварц, как наиболее доступный и инертный к Мо материал. При разработке конструкции реактора учитывались следующие требования:

- дешевизна и простота конструкции элементов (возможность изготовления или приобретения);
- одноразовое использование емкости для приема и упарки исходного раствора;
- возможность многократного использования холодильника;
- возможность дистанционной замены и обслуживания элементов устройства.

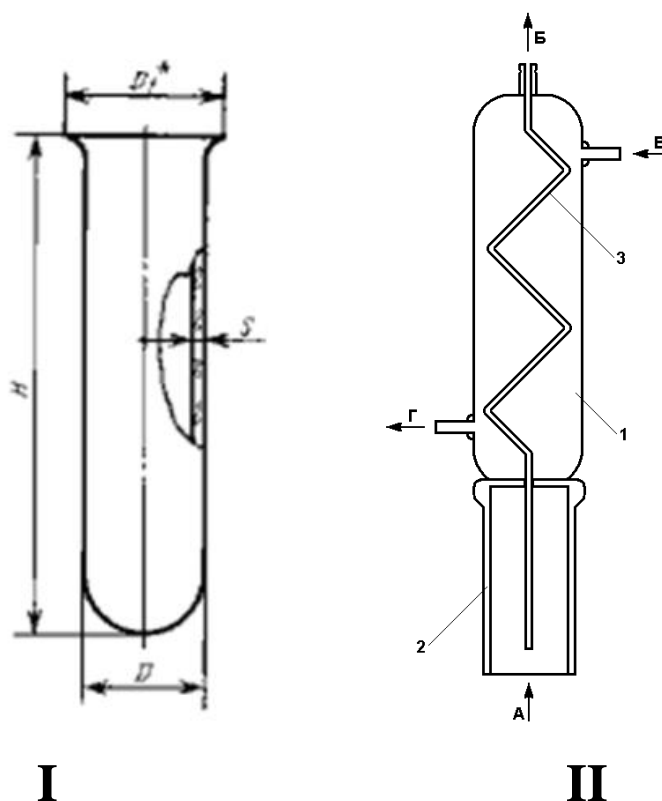
В итоге в качестве реактора было предложено использовать кварцевую пробирку со съемным холодильником (см. рисунок 41). Для этого были закуплены кварцевые пробирки со следующими характеристиками: вместимость – 240 см^3 ; наружный диаметр (D) – $(32 \pm 2,5) \text{ мм}$; наружный диаметр отбортовки (D1) – 34 мм; высота (H) – $(300 \pm 10,0) \text{ мм}$; толщина стенки (S) – $(2 \pm 0,6) \text{ мм}$; масса – 127 г (ГОСТ 19908-90). Холодильник был изготовлен по разработанному эскизу (см. рисунок 41). При установке холодильника на пробирку посадочная трубка холодильника вставлялась внутрь пробирки.

Процесс сублимационной очистки Мо включал в себя следующие стадии:

- упаривание исходного раствора;
- отгонку легколетучих примесей при температуре около $600 \text{ }^\circ\text{C}$;
- возгонку MoO_3 при температуре от 900 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и улавливание его в холодильнике;
- смыв сконденсированного в холодильнике Мо щелочным раствором.

Для проведения экспериментов по сублимации Мо была собрана лабораторная установка, принципиальная схема которой изображена на рисунке 42.

Принимая во внимание ограниченный объем кварцевой пробирки, а также с целью сокращения продолжительности процесса, упаривание исходного раствора осуществляли в динамических условиях, т.е. при непрерывном приеме десорбата с колонны третьего сорбционного цикла сразу в печь. Для этого в ходе выполнения ряда экспериментов был подобран режим, при котором исключалась потеря Мо в результате аэрозольного уноса и/или разбрызгивания раствора. В найденных условиях раствор не накапливался в пробирке и не испарялся в питательной трубке.



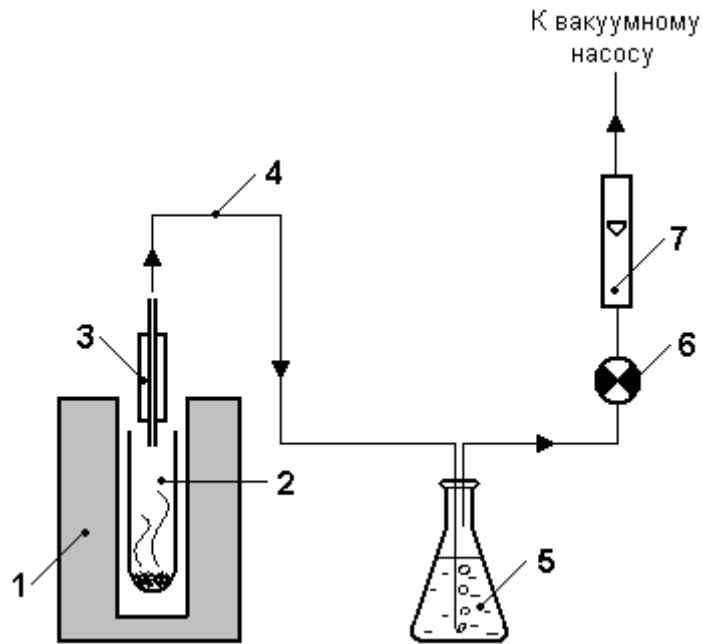
- А** – прием ГФ из пробирки;
Б – выход ГФ в вакуумную систему;
В – вход охлаждающей фазы;
Г – выход охлаждающей фазы.
1 – корпус холодильника;
2 – посадочная трубка;
3 – змеевик.

Рисунок 41 – Эскизы кварцевой пробирки (I) и холодильника (II)

Процесс упаривания раствора имитировали путем подачи имитатора десорбата третьего цикла (анионной очистки на ионите Lewatit MP-500) перистальтическим насосом Heidolph Pumpdrive 5101 из стакана через питательную кварцевую трубку в реактор. Имитационный раствор имел следующий состав: Mo – 50 мг/л, H₂O₂ – 1 г/л, HNO₃ – 5 моль/л.

Положительный результат был достигнут при внутреннем диаметре питательной трубки не более 5 мм, скорости дозирования исходного раствора в реактор 200 мл/ч и температуре печи около 550 °С. Для обеспечения воспроизводимых условий нагрева кварцевой пробирки (за счет неизменных зазоров), печь на штативе расположили под наклоном, так, чтобы пробирка верхним и нижним концами касалась внутренней поверхности печи.

При упаривании на дне пробирки образовывался сухой остаток, который после извлечения из пробирки питательной трубки подвергали термической обработке при температуре около 600 °С в течение 0,5 ч, имитируя тем самым отгонку радиоактивных изотопов йода и других легколетучих примесей.



- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1 – трубчатая печь; | 5 – барботер; |
| 2 – кварцевая пробирка; | 6 – регулирующий вентиль; |
| 3 – холодильник; | 7 – ротаметр. |
| 4 – силиконовый шланг; | |

Рисунок 42 – Принципиальная схема лабораторной установки для сублимации Mo

Для проведения последующей стадии возгонки MoO_3 на пробирку с продуктом устанавливали холодильник. В качестве охлаждающей среды использовали воздух, который подавали в рубашку холодильника. Одновременно с подачей воздуха на охлаждение открывали вакуум и устанавливали требуемый расход воздуха в вакуумной линии, затем нагревали печь до заданной температуры. Для контрольного улавливания Mo из ГФ на вакуумной линии был установлен барботер со щелочным раствором.

При реализации высокотемпературной стадии процесса (см. рисунок 43) варьировали температуру (от 900 до 1300 °С), расход воздуха в вакуумной линии (от 100 до 500 л/ч) и продолжительность процесса (от 0,5 до 1 ч).

Смыв сконденсированного MoO_3 осуществляли после снятия и охлаждения холодильника раствором 0,4 моль/л NaOH. В лабораторных условиях раствор в холодильник подавали лабораторным дозатором «Ленпипет».

Для подведения баланса по целевому компоненту также осуществляли смыв Mo с поверхностей использованной кварцевой пробирки, питательной трубки (в некоторых опытах), посадочной трубки холодильника, а также силиконового шланга, соединяющего холодильник с барботером. Кроме этого, содержание Mo определяли в растворе из барботера.

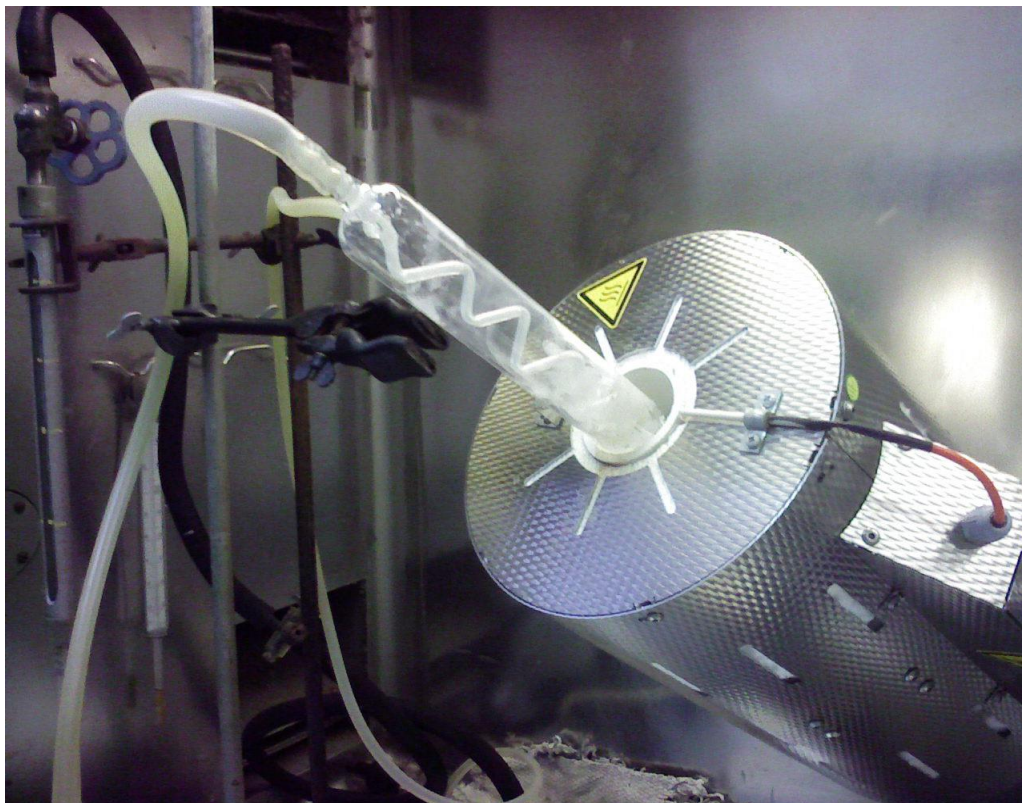


Рисунок 43 – Первый вариант реализации процесса сублимационной очистки Мо

В первых экспериментах для проверки эффективности смыва Мо с элементов установки (кроме холодильника) использовали горячие растворы NaOH и/или HNO₃ с концентрацией до 5 моль/л. В последующем смыв Мо со всех поверхностей осуществляли раствором 0,4 моль/л NaOH.

Результаты некоторых экспериментов приведены в таблице 71. Из результатов опытов 1 и 2 видно, что некоторое количество Мо обнаруживали в элементах вакуумной линии после холодильника. Это говорит о недостаточно полном улавливании компонента в холодильнике. С другой стороны считали, что весь Мо, прошедший с ГФ через холодильник, должен надежно улавливаться в щелочном растворе барботера. Однако, после продолжительного периода испытаний на поплавке ротаметра (см. рисунок 42) обнаружили зеленоватый налет МоО₃. Данный факт говорил о неэффективной работе используемого барботера.

Дальнейшие усилия были направлены на поиск условий полного улавливания Мо в холодильнике и упрощения его конструкции. В результате проведения ряда экспериментов было установлено, что эффективное улавливание Мо можно осуществлять в простой кварцевой трубке, в которую установлена проницаемая для ГФ перегородка (см. рисунок 44). В качестве последней использовали тампон из синтетической ваты. Первоначально внутренний диаметр трубки составлял 24 мм, затем его постепенно уменьшили до 8 мм.

Вариант реализации высокотемпературной стадии процесса сублимации с использованием кварцевой трубки в качестве холодильника изображен на рисунке 45.

Таблица 71 – Результаты смыва Мо с поверхностей конструктивных элементов лабораторной установки (данные некоторых опытов)

Номер опыта	Условия опыта	Распределение молибдена по элементам установки, %						
		Питательная трубка	Пробирка	Холодильник	Посадочная трубка	Шланг	Барботер	Баланс
1	Холодильник без принудительного охлаждения. Вакуум, расход до 600 л/ч. Сублимация - 1ч, при t=1300 °С	—	0,2	51	0,1	5,2	—	59,3
2	Холодильник, принудительное охлаждение воздухом. Вакуум, расход 475 л/ч. Сублимация - 1ч при t=1200 °С	2,8	0,03	55	0,3	8,7	4,7	71,7
3	Трубка, естественное охлаждение. Вакуум, расход 40-60 л/ч. Сублимация – 0,5ч при t=1200 °С	0,35	<0,1	89,1	—	<0,1	<0,1	89,5
4	Трубка, естественное охлаждение. Вакуум, расход 40-50 л/ч. Сублимация – 0,5ч при t=1200°С. Смыв Мо в динамике.	—	<0,1	~100	—	<0,1	—	100
5	Трубка, естественное охлаждение. Вакуум, расход 50 л/ч. Сублимация – 0,5ч при t=1200°С. Смыв Мо в динамике.	—	—	82,8	<0,1 ¹⁾	—	—	83
Примечания: ¹⁾ Значение получено при контрольном смыве молибдена с фильтрующей перегородки трубки-холодильника.								

На данном этапе исследований был произведен замер градиента температуры на участке кварцевой трубки у края печи. Измерения, полученные с помощью инфракрасного пирометра С-300 «Фаворит», представлены в таблице 72.



Рисунок 44 – Кварцевая трубка-холодильник с тампоном для улавливания MoO_3

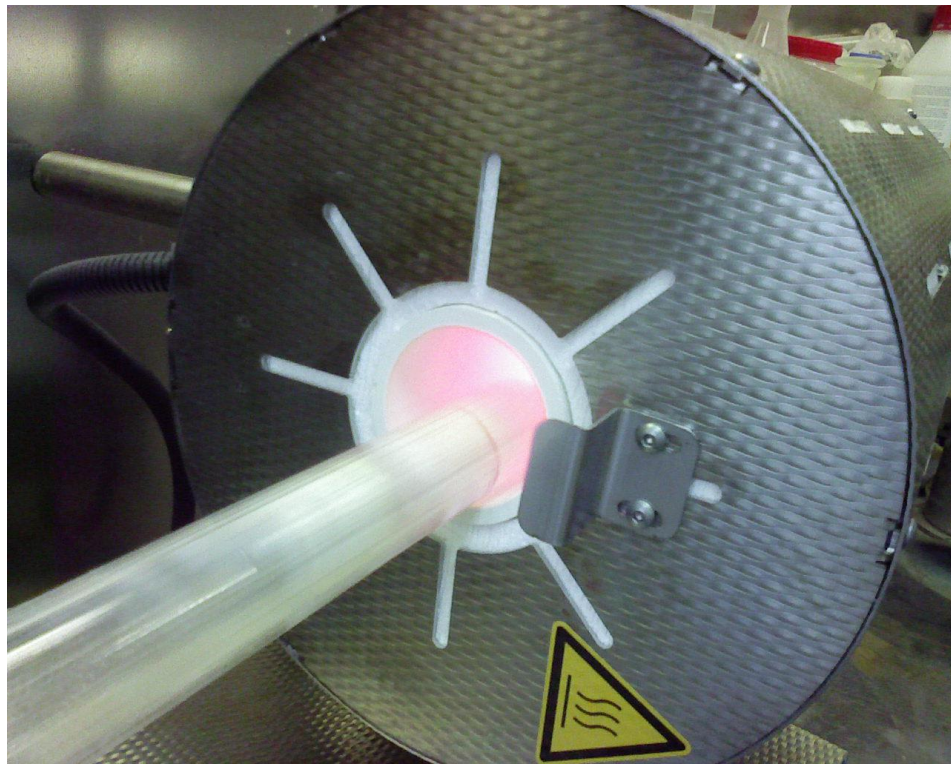


Рисунок 45 – Проверка варианта реализации процесса сублимационной очистки Mo в кварцевой трубке

Из представленных в таблице 72 данных следует, что в рассмотренных условиях процесса, конденсирование основного количества компонента можно ожидать в полости печи, на расстоянии до 20 мм и более от ее края. Снаружи, уже на расстоянии 20 мм от края печи стенки кварцевой трубки нагреваются незначительно и возможно применение конструктивных элементов из такого материала, как фторопласт.

Таблица 72 – Результаты замера температуры стенки кварцевой трубки на высокотемпературной стадии процесса (температура печи - 1200 °С)

Параметр	Температура стенки трубки от края печи					
	-50	-20	0 (край печи)	20	45	70
Расстояние от края печи, мм	-50	-20	0 (край печи)	20	45	70
Температура, °С	> 600	550	280	55	38	27

Использование кварцевой трубки в качестве холодильника для улавливания Мо существенно упростило конструкцию установки. В опыте, с использованием для улавливания Мо трубки с внутренним диаметром 8 мм, выход компонента в продукт достиг 90 % (см. таблицу 71, опыт 3).

На следующем этапе исследований изучено влияние ионов натрия на процесс сублимации Мо. Негативный эффект прекращения возгонки MoO_3 в присутствии различных примесей обнаружили авторы работы [95]. В связи с этим, на доработанной конструкции установки проведена серия экспериментов по возгонке Мо из имитационных растворов с различным содержанием ионов Na^+ . В результате было установлено, что MoO_3 полностью перестает возгоняться при содержании Na в исходном имитаторе 20 мг/л и более. Процесс возгонки протекает удовлетворительно при содержании Na в имитаторе до 5-10 мг/л (по данным анализа). Можно предполагать, что в промежуточном диапазоне концентраций Na будет происходить связывание Мо и снижение его выхода в ГФ. Таким образом, особое внимание следует уделять качеству реактивов, используемых на заключительных стадиях технологического процесса.

Результаты опытов 4 и 5 (см. таблицу 71), демонстрируют эффективность сублимационного выделения Мо при найденных условиях процесса. В данных экспериментах выход Мо в препарат составил от 80 до 100 %.

На заключительном этапе работы, помимо оптимизации сублимационного процесса прорабатывали вариант смыва Мо с внутренней поверхности кварцевой трубки-холодильника. Поскольку данная операция в реальных условиях должна осуществляться дистанционно, то основным требованием являлась максимальная эффективность смыва компонента в препарат при минимальном числе манипуляций.

В итоге смыв Мо с трубки предложено проводить в динамических условиях путем пропускания раствора 0,4 моль/л NaOH через трубку с фильтрующей перегородкой. Данную операцию осуществляли следующим образом. На шланге после кварцевой трубки (см. рисунок 42, позиция 4) установили разъемное соединение. После улавливания Мо в трубке, ее извлекали из печи и охлаждали. Далее трубку с продуктом отсоединяли от вакуумной линии и подключали с помощью аналогичного разъема к линии выдачи препарата из камеры К-1 в

камеру К-3. Свободный конец трубки с продуктом устанавливали в цилиндр с раствором 0,4 моль/л NaOH, объем которого составляет 75 – 100 мл. В аппарате–сборнике (АК-301) камеры К-3 создавали вакуум и постепенно принимали раствор из цилиндра через кварцевую трубку в аппарат, при этом происходил смыв Мо с внутренней поверхности трубки и перегородки.

Экспериментально установлено, что при скорости приема раствора в аппарат АК-301, равной 50 мл/ч, Мо полностью переходит в раствор при пропускании 50 мл раствора. Эффективность смыва Мо подтверждена повторным контрольным смывом, выполненным в статических условиях (см. таблицу 71, опыт 5).

По результатам проведения данных исследований рекомендован следующий вариант реализации процесса сублимационной очистки Мо.

1 Упаривание исходного раствора осуществляют в динамических условиях одновременно с процессом десорбции Мо с сорбционной колонны третьего цикла, при температуре печи 550 °С. При этом десорбат Мо подают в пробирку по питающей кварцевой трубке с внутренним диаметром от 2,5 до 5 мм с расходом 100 мл/ч.

2 Отгонку легколетучих примесей проводят при температуре 600 °С в течение от 0,5 до 1 ч.

3 Возгонку MoO_3 осуществляют при температуре 1200 °С, улавливание продукта происходит в кварцевой трубке-холодильнике с внутренним диаметром 5-8 мм (в которую предварительно устанавливают тампон из синтетической ваты) при расходе воздуха в вакуумной линии от 40 до 60 л/ч и естественном охлаждении. Продолжительность операции составляет от 20 до 30 мин.

4 Смыв сконденсированного в трубке-холодильнике Мо осуществляют раствором 0,4 моль/л NaOH после ее извлечения из печи (при температуре не более 900 °С) и охлаждения в течение 0,5 ч. Смыв проводят при передаче раствора из камеры К-1 через трубку с продуктом в камеру К-3. Раствор пропускают с расходом от 50 до 75 мл/ч, путем создания вакуума в аппарате АК-301.

3 Заключение

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

1. В ходе выполнения лабораторных экспериментов и опытных операций на реальных растворах облученной мишени доработан исходный вариант технологии. Найдены пути стабилизации выхода целевого продукта, показана возможность получения концентрата, пригодного для дальнейшей наработки препарата ^{99}Mo . Удалось улучшить качество производимого препарата, так, такие показатели как объемная активность ^{99}Mo , содержание γ - и β - активных примесей, соответствовали ТУ 95 2535-94.

2. С августа по сентябрь 2003 года на установке «Молибден» проведено 9 промышленных операций по наработке препарата ^{99}Mo . Препарат поставляли в г. Обнинск для изготовления генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и дальнейшей поставки их в клиники России. В этот период препарат ^{99}Mo , произведенный на ФГУП «ПО «Маяк», впервые применяли для проведения диагностических процедур и лечения онкологических заболеваний.

3. Рассмотрен альтернативный вариант экстракционного концентрирования и очистки Мо. В качестве экстрагента использован Д2ЭГФК в углеводородном разбавителе. В экстракционную систему был введен дополнительный компонент – ТБФ, являющийся солубилизатором и синергетно повышающий экстрагируемость U. Данное техническое решение позволило исключить проблему соэкстракции Y, Eu, Al и Hg и загрязнения ими концентрата Мо. Применен метод восстановления Fe в исходном растворе в проточном корректоре. С целью повышения качества очистки Мо и его накопления внутри экстракционного каскада испытан вариант рефлаксации Мо в составе его реэкстракта через головной экстрактор. Для эффективной реэкстракции U и Zr, а также для регенерации экстрагента подобран состав реагента – смесь МАК и ДТПА. Для согласования стадии экстракционного концентрирования Мо с последующей стадией сорбционного аффинажа предложен метод разрушения H_2O_2 нитритом натрия в получаемом реэкстракте Мо.

Перечисленные решения были заложены в модернизированную экстракционную технологическую схему, которая была реализована на каскаде центробежных экстракторов. Данная технология успешно проверена в лабораторных условиях на модельном растворе, принципиальная работоспособность процесса подтверждена в условиях горячих камер ФГУП «ПО «Маяк» на реальном растворе облученной мишени.

4. Разработана и испытана сорбционная технология на основе неорганического сорбента Т-5. Проведена опытная операция выделения ^{99}Mo из раствора облученного блока. В ходе проведения данной операции продемонстрирована простота реализации данной технологии.

6. Осуществлена доработка технологии переработки раствора блока и первичного концентрирования Мо с использованием сорбента Т-5. Технологическая схема дополнена стадией анионообменной очистки, позволяющей осуществить очистку от катионных примесей, а на завершающей стадии технологического процесса применена термическая обработка препарата.

7. Предложен и испытан состав экстракционно-хроматографического материала импрегнированного типа для селективного извлечения ^{99}Mo из азотнокислых продуктов, который может быть использован для решения различных аналитических задач.

8. В 2012 году на установке проведены испытания вновь разработанного варианта технологической схемы, включающие опытные операции на имитационных растворах и облученных блоках. Продемонстрирован вариант технологии получения препарата ^{99}Mo , на основе которого возможен выпуск препарата на постоянной основе. По приблизительным оценкам технология может обеспечить еженедельную поставку потребителю от 100 до 200 Ки ^{99}Mo в соответствии с фармакопейными требованиями. Результаты тестирования пробной партии препарата ^{99}Mo в ФЭИ и на ФГУП «ПО «Маяк» свидетельствовал, что препарат ^{99}Mo по всем контролируемым параметрам с большим запасом соответствует требованиям зарубежных производителей.

В ФЭИ осуществлена пробная зарядка генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ нескольких номиналов, проведено их элюирование и контроль качества элюатов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в течение установленного срока годности генераторов. По заключению специалистов ФЭИ, качество элюатов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ соответствует установленным нормам.

9. С целью глубокой очистки препарата и надежного достижения фармакопейного качества, разработан и реализован на заключительной стадии технологической схемы принципиально новый сублимационный процесс, позволяющий очищать Мо практически от всех присутствующих примесей путем перевода его в газовую фазу и последующего улавливания MoO_3 в холодильнике. Проведены испытания данного процесса в условиях горячей камеры на модельных растворах.

Обозначения и сокращения

БОУ	–	Высокообогащенный уран
ГНЦ РФ	–	Государственный научный центр Российской Федерации
ГТЭА	–	Гидроксид тетраэтиламмония
ГРФ	–	Граница раздела фаз
ГФ	–	Газовая фаза
Д2ЭГФК	–	Ди (2-этил-гексил) фосфорная кислота
ДБФК	–	Дибутилфосфорная кислота
ДТПА	–	Диэтилен триаминпентауксусная кислота
ЖРО	–	Жидкие радиоактивные отходы
ЗРИ	–	Завод радиоактивных изотопов
ИФХЭ	–	Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
К.о.	–	Колоночный объем
МАК	–	Метиламинкарбонат
НИИАР	–	Научно-исследовательский институт атомных реакторов
НИИ ЯФ	–	Научно-исследовательский институт ядерной физики, г. Томск
НИФХИ	–	Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, г. Обнинск, Калужская обл.
НИЦ	–	Научно-исследовательский центр
НПФ	–	Научно-производственная фирма
ОАО	–	Открытое акционерное общество
О.с.ч.	–	Марка реактива – особо чистый
ООО	–	Общество с ограниченной ответственностью
ОЭДФК	–	Оксиэтилидендифосфоновая кислота
ППР	–	Планово-профилактический ремонт
ПД	–	Продукты деления
РАН	–	Российская академия наук
РИ	–	Радиевый институт имени В.Г. Хлопина, г. Санкт-Петербург
ТАФО	–	Триалкилфосфиноксид
ТБФ	–	Трибутилфосфат
ТВЭКС	–	Твердый экстрагент
ТПУ	–	Томский политехнический университет
ТУ	–	Технические условия
ТУЭ	–	Трансурановые элементы

УрФУ	–	Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина
ФГУП	–	Федеральное государственное унитарное предприятие
ФЭИ	–	ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского
Х.ч.	–	Марка реактива – химически чистый
ЦЗЛ	–	Центральная заводская лаборатория
Ч.д.а.	–	Марка реактива – чистый для анализа
ЧАС	–	Четвертичные аммониевые соединения

Список литературных источников

- 1 Першуков, В.А. Современное состояние производства изотопов в России / В.А. Першуков // 7-ая Международная Конференция по изотопам (ICI7). – Москва, Россия, 4-8 сентября 2011 г.
- 2 Начались поставки молибдена в Канаду [Электронный ресурс] // «Маяк» - корпоративная газета ОАО «ВПО «ТОЧМАШ». – 2011. – 17 января. – № 50 (3431). Режим доступа: <http://www.vpotochmash.ru/catalog0007/5367.pdf> (последнее посещение – 20 января 2015 г.).
- 3 Поздеев, В.В. Производство ⁹⁹Mo медицинского назначения и молибден-технециевых генераторов в НИФХИ им. Л.Я. Карпова / В.В. Поздеев, О.Ю. Кочнов, А.Ф. Грачев и др. // Атомная энергия. – 2014. – Т. 117, Вып. 2. – С. 93-98.
- 4 Андреев, Б.М. Изотопы: свойства, получение, применение / Б.М. Андреев, Д.Г. Арефьев, В.Ю. Баранов и др. Т.1. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – С. 548–561.
- 5 Молибден и технеций из Обнинска [Электронный ресурс] // AtomInfo.ru. – 2013. – 14 сентября. Режим доступа: <http://www.atominfo.ru/newsf/m0378.htm> (последнее посещение – 21 июня 2014 г.).
- 6 Logan Michael Scott. Incentivizing Domestic Production of Molybdenum-99 for Diagnostic Medicine [Электронный ресурс] // Oklahoma State University. – 2013, – August. Режим доступа: http://www.wise-intern.org/journal/2013/documents/LMS_WISE_2013paper.pdf (последнее посещение – 22 июня 2014 г.).
- 7 Szymanski John, Staples Parrish. Ensuring a Reliable Supply of Medical Radioisotopes. Office of Science and Technology Policy. - 2012, March 27.
- 8 Roy W. Brown, Covidien's Progress in Conversion from HEU to LEU Production of Mo-99, The 1st International Business Conference for Suppliers, Producers and Consumers of Isotope Products (IBCI), Moscow, Russia, October 2, 2012.
- 9 A Supply and Demand Update of the Molybdenum-99 Market [Электронный ресурс] // OECD Nuclear Energy Agency. – 2012. – August. Appendix 1. – P. 9. Режим доступа: <http://www.oecd-nea.org/med-radio/docs/2012-supply-demand.pdf> (последнее посещение – 22 июня 2014 г.).
- 10 Перед рывком [Электронный ресурс] // – 2009. – 9 сентября. Режим доступа: <http://newsreda.ru/?p=1170> (последнее посещение – 22 июня 2014 г.).
- 11 Хлопков, А. Прекращение использования ВОУ в производстве медицинских изотопов: возможности для сотрудничества России и США [Электронный ресурс] / Антон Хлопков, Майлз Помпер, Валерия Чекина // Центр энергетики и безопасности. – 2014. – 24 февраля.

- Режим доступа: www.ceness-russia.org (последнее посещение – 21 июня 2014 г.).
- 12 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Radioisotope Production and Quality Control, Technical Reports Series No. 128, IAEA, Vienna (1971), pp. 698-701.
 - 13 HELUS, R, COLOMBETTI, L.G., Radionuclide Production, Vol. II, CRL Press, Inc. - 1983, pp. 126-152.
 - 14 Богородская, М.А. Химическая технология радиофармацевтических препаратов / М.А. Богородская, Г.Е. Кодина – М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2010. – С. 179–193.
 - 15 НИФХИ начал поставки молибден-технециевых генераторов нового поколения [Электронный ресурс] / ATOMINFO.RU. - 2010, - 21 июня. Режим доступа: <http://www.atominfo.ru/news2/b0308.htm> (последнее посещение – 14 сентября 2014 г.).
 - 16 Скуридин, В.С. Методы и технологии получения радиофармпрепаратов / В.С. Скуридин. - Томск: ТПУ, 2007. - С. 97.
 - 17 Отдел радиационных технологий [Электронный ресурс] / Официальный сайт Ленинградской атомной электростанции. Режим доступа: <http://www.lnpp.ru/ort/radio1.html> (последнее посещение - 14 сентября 2014 г.).
 - 18 Кочнов, О.Ю. Научно–технологическое развитие производства радионуклида медицинского назначения ^{99}Mo и молибден-технециевых генераторов с помощью исследовательского реактора ВВР-Ц: автореф. дис. на соискание ученой степени док. тех. наук. / О.Ю. Кочнов. – М, 2011. - 17 с.
 - 19 Дьяков, А.С. О конверсии российских исследовательских реакторов [Электронный ресурс] / А.С. Дьяков // Центр по изучению проблем контроля над вооружениями, энергетики и экологии. Режим доступа: <http://www.armscontrol.ru/pubs/conversion-of-research-reactors-in-russia.pdf> (последнее посещение - 14 сентября 2014 г.).
 - 20 ПЭТ на здоровье! [Электронный ресурс] // Атомный эксперт. – 2011. - №2. Режим доступа: <http://atomexpert.org/sites/default/files/AE%23002.pdf> (последнее посещение – 14 сентября 2014 г.).
 - 21 Запуск второй производственной линии был осуществлен в декабре 2012 г [Электронный ресурс] // Годовой отчет ОАО «ГНЦ-НИИАР». - 2012 г. Режим доступа: http://www.niiar.ru/sites/default/files/report_2012.pdf (последнее посещение - 16 августа 2013 г.).
 - 22 Паспорт Программы инновационного развития и технологической модернизации Госкорпорации «Росатом» на период до 2020 года (в гражданской части) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rosatom.ru/resources/>

-
- 25232a804a57ef1198719e13c5b23fe1/innov_pasport_2020.pdf (последнее посещение - 14 сентября 2014 г.).
- 23 Россия - спаситель мира в поддержке радионуклидной диагностики: эксперт [Электронный ресурс] // ИА Regnum. – 2010. – 30 апреля. Режим доступа: <http://www.regnum.ru/news/russia/1279663.html#ixzz2mqBYoV6z> (последнее посещение – 22 июня 2014 г.).
- 24 MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTE FROM ^{99}Mo PRODUCTION IAEA, VIENNA, 1998 IAEA-TECDOC. P 1051.
- 25 Review of potential molybdenum-99/technetium-99m production technologies // Nuclear energy agency. OECD. - 2010.
- 26 Зыков, М.П. Методы получения Мо-99 (обзор)/ М.П. Зыков, Г.Е. Кодина // Радиохимия. - 1999. - № 3, Т. 41. - С.193-203.
- 27 Колобашкин, В.М. Радиационные характеристики облученного ядерного топлива: справочник / В.М. Колобашкин и др. // - М.: Энергоатомиздат, 1983, - 384 с.
- 28 Бартенев, С.А. О возможности получения ^{99}Mo из ^{100}Mo / М.П. Зыков, В.Н. Романовский, С.А. Стрелков, Н.Г. Фирсин // Радиохимия. – 1999. – № 3, Т. 41. – С. 258–259.
- 29 Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. -М: Атомиздат, 1979. – 192 с.
- 30 Зеликман, А.Н. Молибден / А.Н. Зеликман. - М: Металлургия, 1970.
- 31 Ласкорин, Б.Н. Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция: . сборник / под ред. Б.Н. Ласкорина. - М: Наука, 1976.
- 32 Baes C.F., Mesmer R.E. Hydrolysis of cations.-N/Y/ John Wileyand Sons. - 1979. P 489.
- 33 Зеликман, А.Н. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: сборник / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, И.Г. Калинина, Е.Е. Горбань. – М: Цветметинформация, 1971, - 78 с.
- 34 Г.И. Чичагова, И.М. Иванов, Л.М. Гиндин, А.С. Басов, Л.С. Черникова // Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. - 1972, - № 4, вып. 2, - С. 65.
- 35 Зеликман, А.Н. Ионообменные и экстракционные процессы в гидрометаллургии молибдена / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман. – М: Цветметинформация, 1970.
- 36 Волк-Карачевская, И.В. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: сборник / И.В. Волк-Карачевская, Б.М. Мельников, К.Я. Шапиро. – М: Цветметинформация, 1971, - С. 123.
- 37 S. Katniya, M. Tokutomi, Y. Mat-suda. «Bull. Chem. Soc. Japan.», 1967, 40, № 2, p. 407.
- 38 Масленицкий, Н.Н. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: сборник / Н.Н. Масленицкий, М.А. Петров, В.М. Попрукайло. – М: Цветметинформация»,

- 1971, - С. 25.
- 39 Палант, А.А. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: сборник / А.А. Палант, В.А. Резниченко. – М: Цветметинформация, 1971, - С. 87.
- 40 С. Копач // ЖНХ, - 1973, - XVIII, вып. 8. - С. 2215.
- 41 Ласкорин, Б.Н. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения: сборник / Б.Н. Ласкорин, В.А. Кузнецов, И.Ф. Егоров. – М: Цветметинформация, 1971, - С. 118.
- 42 К.Н. Arend, Н. Specker. «Z. anorg. und allgem. Chem.». – 1966. - № 1, 333. - P 18.
- 43 В.Н. Нестериков, В.М. Шмидт, С.С.Новикова // ЖНХ. – 1972. - XVII, вып. 11. – С. 3044.
- 44 Нерезов, В.М. Экстракция молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из кислых растворов молибденового производства: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. / В.М. Нерезов. –М: МИСиС, 1967.
- 45 А.Н. Зеликман // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1968. - № 3. - С. 85.
- 46 Л.Н. Зеликман, В.М. Нерезов // ЖНХ. - 1969. - № 5. - С. 200.
- 47 Ионобменные сорбенты в промышленности: сборник // Изд. АН СССР, 1963.
- 48 И.А. Кузин, Т. Г. Плаченков и др. // ЖПХ. – 1961. № 11, т. 34.
- 49 Холмогоров, А.Г. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама / А.Г. Холмогоров, М.В. Мохосоев, Э.Л. Зонхоева. - Новосибирск: Наука, 1985. - 180 с.
- 50 Холмогоров, А.Г. Исследование ионобменного извлечения рения и молибдена из азотнокислых растворов / А.Г. Холмогоров, Т.Н. Юркевич, В.П. Кириллова // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 3. - С. 51-55.
- 51 Пеганов, В.А. Сорбционные процессы в технологии гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов / В.А. Пеганов, Т.В. Молчанова, К.М. Смирнов // Цветные металлы. - 2010. - № 12. - С. 56-59.
- 52 Холмогоров, А.Г. Исследование ионобменного извлечения молибдена на ионитах с длинноцепочными сшивающими агентами / А.Г. Холмогоров, О.Н. Панченко, Т.В. Ступко, Н.Ю. Пташенко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2006. № 2, Т. 49. - С. 52-55.
- 53 A. Mushtaq // Inorganic ion-exchangers: Their role in chromatographic radionuclide generators for the decade 1993–2002 // J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2004. - № 3, V. 262. pp. 797-810.
- 54 M. Yamaura, A.A. Freitas, A.P.G. Yamamura, R.M.N. Tanaka, C.A.L.G. de O. Forbicini, R.L. Camilo and I.C. Araujo «STUDIES ON THE SEPARATION OF ⁹⁹MO FROM NITRIC ACID MEDIUM BY ALUMINA» Proceedings of the RERTR 2010 International Meeting, October 10-14, 2010 SANA Lisboa Hotel Lisbon, Portugal.

-
- 55 Коробочкин, В.В. Исследование адсорбции Мо на γ -Al₂O₃ с различной структурой / В.В. Коробочкин, Е.А. Нестеров, В.С. Скуридин, Е.С. Стасюк, Е.В. Чибисов // Радиохимия. – 2004. - № 2, Т. 46, - С. 144-147.
- 56 F. Granados, V. Bertin and S. Bulbulian // Speciation and adsorption of trace-level fission product of ¹³²Te, ⁹⁵Zr, ⁹⁹Mo and ¹⁰³Ru on inorganic materials// J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2004. - № 2, V. 260, pp.379-388.
- 57 A. Nilchi, M. Yaftian, G. Aboulhasanlo and S. Rasouli Garmarodi // Adsorption of selected ions on hydrous cerium oxide // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2009. - № 1, V. 279, pp. 65-74.
- 58 H. Sepehrian, M. Ghannadi-Maragheh, S. Waqif-Husain, R. Yavari, A. R. Khanchi // Sorption studies of radionuclides on a modified mesoporous cerium(IV) silicate // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2008. - №.1, V. 275. pp.145-153.
- 59 R. Yavari, A.R. Khanchi, M.G. Maragheh and S. Waqif-Husain // Sorption of radionuclides on thorium tungstophosphate: A new inorganic ion-exchanger // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2006. - № 3, V. 267. pp. 685-690.
- 60 V.N. Yepimakhov and V.V. Chetverikov // Radioiodine adsorption from aqueous solutions on metal-containing membrane filters // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. - № 1, V. 232. pp. 167-170.
- 61 M.V. Wilkinson, A.V. Mondino and A.C. Manzini // Separation of iodine produced from fission using silver-coated alumina // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2003. - № 3, V. 256. pp. 413-415.
- 62 Шарыгин, Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты / Л.М. Шарыгин. - Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
- 63 Шарыгин, Л.М. Влияние термообработки на свойства гидратированной двуокиси циркония, полученной золь-гель методом: / Л.М. Шарыгин, В.М.Галкин // Адсорбция и адсорбенты. - 1983. - Вып. 11. - С. 40-44.
- 64 Малых, Т.Г. Исследование свойств сорбентов на основе гидротированного диоксида титана, полученного золь-гель методом / Т.Г. Малых, Л.М. Шарыгин, С.Я. Третьякова, Л.Н. Гаридулич, Ю.А. Дорофеев // Неорганические материалы. - 1980. - № 10, Т. 6. С. 1857-1860.
- 65 Шарыгин, Л.М. Термическое поведение сорбента на основе гидротированной двуокиси титана, полученной золь-гель методом / Л.М. Шарыгин, Т.Г. Малых, Ю.А. Дорофеев, С.Я. Третьякова // Адсорбция и адсорбенты. - 1983. - Вып. 11. - С. 44-48.
- 66 Das S.K., Nair A.G.C. et al. // Int. Symp. on Radiochemistry and Radiation Chemistry (Plutonium – 50 Years). - Bombay, Febr. 4–7, 1991: Prepr. vol. Bombay, 1991. С. Ar. 16/1-Ar. 16/2. РЖХим. 1995.

-
- 67 Богородская, М.А. Химическая технология радиофармацевтических препаратов / М.А. Богородская, Г.Е. Кодина. – М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 179–193.
- 68 S. P. Hasilkar, R. B. Manolkar and A. V. Jadhav//Separation of fission ^{99}Mo from irradiated uranium using differential volatility // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. - № 2, V. 251, pp. 277-280.
- 69 Kenji Motjima, Masakazu Tamase, Kazuya Suzuku, Matae Iwasaki. Preliminary study on sublimation separation of ^{99}Mo from neutron-irradiated UO_2 // The Int. J. Appl. Rad. and Isot. - 1976. - № 9, V. 27, pp. 495-499.
- 70 Bernard G. Separation of fission products particularly the production of fission Mo-99. Zentralinst Kernforsch. Rossendorf. Dresden (Ber.). - 1984, p. 556.
- 71 IAEA Tecdoc-1051. Management of radioactive waste from ^{99}Mo production, IAEA, - november 1998.
- 72 Молибден-99 [Электронный ресурс] // Атомный портал. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/>.
- 73 SALACZ J., Production of fission ^{99}Mo , ^{131}I and ^{133}Xe , Revue I.R.E. – 1985. - № 3, V. 9, p. 3-6.
- 74 MARCHAND L., Irradiation of U in OSIRIS reactor for the production of ^{99}Mo , ^{131}I , ^{133}Xe radioisotopes, Review I.R.E. - 1985. - № 3, V. 9.
- 75 Production techniques of fission molybdenum-99 / САМЕН А.А., АСНЕ Н.Д. // Radiochimica Acta, - 1987. - V. 41, p. 65-72.
- 76 Старков, О.В. Производство радионуклидов для медицины и научных исследований / О.В. Старков // ГНЦ-РФ ФЭИ: 50 лет. – Обнинск. - 1996. - С. 359-363.
- 77 Кочнов, О.Ю. Производство осколочного ^{99}Mo с замкнутым циклом по урану на ядерном реакторе ВВР-ц / О.Ю. Кочнов, В.В. Поздеев, А.И. Крашенинников, Н.В. Захаров // Радиохимия. – 2012. - № 2, Т. 54. - С. 173-177.
- 78 Голашвили, Т.В. Справочник нуклидов / Т.В. Голашвили, В.П. Чечев, А.А. Лбов. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1995. – 440 с.
- 79 Альфа–спектрометрический метод анализа. Методика выполнения измерений активности и определения состава альфа- излучающих радионуклидов в веществах [Текст] : МП - 0401-35- 00/ ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Сорочкина М. Л. - Озерск, 2000.-Инд. № ЦЛ/6066.
- 80 Шведов, В.П. Ядерная технология: учебное пособие для вузов / В.П. Шведов, В.М. Седов, И.Л. Рыбальченко, И.Н. Власов; под общ. ред. И.Д. Морохова. – М.: Атомиздат, 1979. - 336 с.
- 81 Мартынов, Б.В. Справочник по экстракции: экстракция органическими кислотами и их

- солями / Б.В. Мартынов; под общ. ред. А.М. Розена, Т.З. – М.: Атомиздат, 1979. - 368 с.
- 82 Constantinescu I., Vladulescu M., Constantinescu I. Extraktion von Mo(VI) aus wässrigen Mineralsäuren mit Di-(2-ethylhexyl)-phosphat in Kerosin. *Fres. Z. anal. Chem.* – 1986. - № 2, V. 324, pp. 137-141.
- 83 Goletskiy N.D., Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., et al. the influence of tributylphosphate on molybdenum extraction by solutions of dibutyl phosphoric acid. *Czechoslovak J. Phys.* – 2006. V. 56. Suppl. D. pp. 509-517.
- 84 Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, О.В. Шмидт, Д.Н. Кухарев. Способ экстракционной переработки высокоактивного рафината пурекс-процесса для отработанного ядерного топлива атомных электростанций. Патент РФ № 2295166. Бюл. 7, - 2007.
- 85 А.В. Вальков, С.Ю. Сырцов, Г.В. Корпусов. Разделение редкоземельных элементов с накоплением продукта в одной из частей экстракционного каскада. XIII российская конференция по экстракции. - Симпозиум «экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». Тезисы докладов. Часть II. РАН, М., 2004. С. 154-155.
- 86 И.В. Блажева, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, И.В. Смирнов, А.Ю. Шадрин. Способ регенерации деградировавшего оборотного экстрагента. Патент РФ № 2473144. Бюл. 2, - 20.01.2013.
- 87 А.А. Мурзин, Б.Я. Зильберман, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов и др. Способ извлечения молибдена-99 из раствора облученных урановых мишеней. Патент РФ №2545953 от 01.07.2013. Бюл. 10, - 10.04.2015.
- 88 Зильберман, Б.Я. Разработка и испытания процесса экстракционного извлечения ⁹⁹Mo медицинского назначения из растворенных облученных урановых мишеней / Б.Я. Зильберман, М.В. Логунов, Н.Д. Голецкий, А.А. Мурзин, К.В. Бугров, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев и др. // Радиохимия. – 2015. - № 3, Т. 57. - С. 247-259.
- 89 Бетенеков, Н.Д. Технологии выделения ⁹⁹Mo из ОЯТ с использованием сорбентов марки «Термоксид» / Н.Д. Бетенеков, Л.М. Шарыгин, Е.И. Денисов // Тезисы докладов четвертой Российской конференции по радиохимии. –Озерск. - 2003. – С.177.
- 90 Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, Т.А. Недобух, Л.М. Шарыгин. Патент США № 6337055 от 08.02.2002.
- 91 С.И. Ровный, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, Л.М. Шарыгин, К.В. Бугров, В.Б. Никипелов. Способ получения концентрата радионуклида молибден-99. Патент РФ № 2288516 от 25.04.2005.
- 92 Баулин, В.Е. Разработка технологии изготовления и практического применения

-
- импрегнированных сорбентов на основе фосфорилсодержащих подандов для выделения Мо-99 из облученных урановых материалов / В.Е. Баулин, О.В. Коваленко, А.Н. Усолкин, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев, А.Ю. Цивадзе // Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 356.
- 93 В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе, А.Н. Усолкин, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного извлечения Мо-99 из облученного уранового топлива. Патент РФ № 22489501 от 10.08.2013. Бюл. № 22.
- 94 Дунин, А.В. О проведении аналитического контроля проб опытной партии препарата с радионуклидом Мо-99 без носителя производства ФГУП «ПО «Маяк» от 18.04.2012» / А.В. Дунин // Техническая справка. – Обнинск: ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ». - исх. № 224/35-10/1920К от 09.08.2012.
- 95 Беляевская, Л.В. Исследование физико-химических основ и разработка технологии получения чистой трехокиси молибдена методом возгонки / Л.В. Беляевская, А.Н. Зеликман, Т.Е. Просенкова, И.В. Нарамовский // Тугоплавкие металлы. – 1968. - Вып.45. – С. 46–61.