

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»



На правах рукописи

ДЕНИСОВ Евгений Иванович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ Mo-99 ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ
РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ «ТЕРМОКСИД»**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре радиохимии и прикладной экологии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Бетенеков Николай Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Милютин Виталий Витальевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов;
Скуридин Виктор Сергеевич, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий лабораторией № 31 ядерного реактора учебно-научного центра «Исследовательский ядерный реактор»;
Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Защита состоится «21» января 2020 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.06.17 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=384>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Перед российской атомной промышленностью ставится задача войти в тройку глобальных поставщиков Мо-99, на который приходится около 80% всех радиологических процедур в мире, и довести свою долю на рынке медицинских изотопов до 20%. В этой связи необходимо нахождение механизмов, которые бы, с одной стороны, позволили России стать крупным экспортером Мо-99, с другой - оказали бы содействие в адаптации российского производства к новым формирующимся требованиям рынка по наработке медицинских изотопов без использования высокообогащённого урана (ВОУ).

Дальнейшее использование ВОУ в процессе получения молибдена в мишеных технологиях на исследовательских реакторах будет ограничено вплоть до полного запрещения. В мире приняты международные программы, в частности, программа RERTR, по сокращению оборота ВОУ в мирных секторах экономики, и эти тенденции окажут негативное влияние на производителей делительного молибдена. Отказ от ВОУ создаст проблемы и для молибденового производства ГК Росатом, на которое в отрасли возлагают большие надежды. На сегодняшний день риски от работы с ураном высокого обогащения в России выглядят необоснованными, но мировое атомное сообщество постарается оказать давление на Россию, используя тему ВОУ для сдерживания распространения российского влияния в мировой атомной отрасли.

Для замещения выбывающих производственных мощностей и предотвращения возможных «молибденовых кризисов» ГК «Росатом» создал в 2010 году производство Мо-99 на площадке ОАО «ГНЦ НИИАР» (Государственный научный центр «НИИ атомных реакторов», Димитровград), с перспективой производства до 2,5 тысяч Ки в неделю, что как раз и составит 20% мирового рынка. В 2016 году в НИИАР запланирован проект по началу GMP-сертификации производства и последующему оформлению разрешения на поставки продукции в страны Евросоюза [1].

В процессе поиска способов безопасного и коммерчески целесообразного производства ^{99}Mo все больше специалистов приходят к пониманию необходимости использования гомогенных ядерных реакторов.

ГК Росатом начал проект по производству компактных ядерных реакторов "Аргус-М" для наработки молибдена-99. Комплекс для получения медицинского радиоактивного изотопа молибден-99 на базе усовершенствованного растворного ядерного реактора «Аргус» разработан в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (НИЦ КИ) и представляет собой компактную установку, эффективную с точки зрения наработки изотопов. В случае успеха проекта «Росатом» может занять лидирующие позиции в мире обеспечивая до 30% потребностей рынка медицинских изотопов и сделать Россию технологическим лидером в этой сфере [2].

Степень разработанности темы исследования. Результаты исследования сорбционных свойств неорганических сорбентов широко освещены в радиохимической литературе. Несмотря на их неоспоримые достоинства они не получили должного распространения в радиохимических технологиях. Представленная работа является продолжением исследований уральской радиохимической школы по применению и синтезу новых неорганических сорбентов.

В ближайшее время подойдут к концу сроки службы большинства российских и иностранных исследовательских реакторов, используемых для получения Мо-99. Создание универсальной, безопасной и экономически целесообразной технологии получения Мо-99 с использованием неорганических сорбентов, как для мишеных

технологий, так и для гомогенных ядерных реакторов, позволит реализовать все достоинства этих материалов.

Целью работы является разработка технологий выделения Мо-99, получаемого по реакции деления урана, с использованием сорбентов «Термоксид».

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих конкретных задач:

выбор наиболее перспективных марок сорбентов «Термоксид» для выделения Мо-99 на основе анализа их физико-химических и сорбционных свойств;

установление закономерностей сорбции молибдена из азотнокислых и сернокислых растворов, при различной кислотности раствора и концентрации урана, сорбентами «Термоксид»;

установление закономерностей сорбции продуктов деления и урана сорбентами «Термоксид»;

разработка методов по очистке концентрата молибдена, выделенного из азотнокислых и сернокислых растворов облученного урана;

разработка схемы переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при технологических операциях выделения Мо-99.

Научная новизна:

- определены условия для выделения Мо-99 из высокоактивных растворов с применением сорбентов «Термоксид»;

- количественно охарактеризованы сорбционные свойства сорбентов на основе гидроксида титана Т-5, Т-52 по отношению к молибдену в зависимости от различных параметров растворов, проведено сопоставление сорбционных свойств с изменением форм состояния молибдена в зависимости от значений рН водного раствора с учетом различных моделей сорбции;

- показано влияние условий термообработки сорбентов «Термоксид» на их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к молибдену;

- методом кинетики определены скорость определяющие стадии сорбции Мо-99 сорбентом Т-5, наиболее значимая – превращение несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим) и на поздних стадиях процесса – диффузия сорбата в поровом пространстве сорбента;

- выявлены закономерности изменения константы скорости сорбции Мо-99 гидроксидом титана в зависимости от рН;

- предложена схема процесса сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана;

- изучены особенности сорбционного поведения радионуклидов йода и рутения по отношению к сорбентам «Термоксид» при получении концентратов Мо-99 как наиболее значимых примесей;

- с помощью разработанной методики получены систематизированные данные по межфазному распределению радиоактивного йода в системе жидкость – газ.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработана технология и проведены её промышленные испытания при получении концентрата Мо-99 из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбента Т-5. Предложены пути модернизации и улучшения технологии с учетом меняющихся требований производства.
2. Предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте Т-5(Аg).

3. Разработана технология выделения препарата Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» (НИЦ КИ). Проведены испытания технологии на модельных растворах и реальных образцах облученного растворного топлива реактора «Аргус». Продемонстрирована возможность получения Мо-99, соответствующего международным требованиям по радионуклидной чистоте.
4. Предложен перспективный сорбент Т-52 для технологии извлечения молибдена из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора. Проведен сравнительный анализ использования сульфатных и нитратных растворов для технологий наработки и извлечения Мо-99 из топлива гомогенного растворного реактора. Предложены оптимальные условия, с точки зрения химической технологии, выделения молибдена из НОУ-топливного раствора. Акцентировано внимание на необходимость применения комплексного подхода при проектировании гомогенного растворного реактора и разработке технологии выделения Мо-99.
5. Предложена технологическая схема для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при реализации технологических операций выделения Мо-99 из уранил-сульфатного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке международных контрактов (1998-2003 г.) с компанией TCI (США), а также государственных контрактов (2004-2005, 2010-2011 г.) с ЦЗЛ ПО «Маяк» (Россия).

Методология и методы исследования. Методология диссертационного исследования основывается на объяснении всех результатов межфазного распределения различными интерпретациями закона действующих масс, выявления лимитирующих стадий и факторов сорбционных процессов. Для интерпретации полученных результатов применяли два методологических приема. Во-первых, детальное исследование влияния форм состояния молибдена, которое должно определять его сорбционное поведение. Выявив это влияние, можно прогнозировать сорбционное поведение молибдена в любых технологических растворах. Во-вторых, исследование влияния свойств сорбента. При соответствующей организации сорбционных экспериментов мы получим влияние зависимости свойств и сорбата и сорбента на параметры межфазного распределения молибдена. Главными параметрами сорбентов, влияющими на их специфичность и селективность, является природа сорбционных центров и их иерархическая структура - распределение пор по размерам и общая удельная поверхность. Для сорбентов «Термоксид» эти параметры, а также химическая и радиационная устойчивость, в первую очередь зависят от температуры прокалки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты влияния форм состояния молибдена на его сорбционные характеристики;
- результаты влияния термообработки сорбентов «Термоксид» на параметры межфазного распределения молибдена;
- химическая схема сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана;
- технологическая схема и результаты промышленных испытаний получения концентрата Мо-99 из растворов после переработки мишеней ПО Маяк с применением сорбента Т-5;
- технологическая схема и результаты испытания выделения препарата Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус» (НИЦ КИ);
- технологическая схема выделения молибдена из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора;
- технологическая схема для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов.

Степень достоверности. Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием хорошо зарекомендовавшей себя методологией и согласием с результатами других работ.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Часть экспериментальных работ выполнены автором совместно с сотрудниками кафедры радиохимии УрФУ, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) и ЦЗЛ ПО «Маяк» (г. Озерск Чел. обл.).

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены на:

SCI Conference: IEX 2008 Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. (Лондон, 2008); Уральской конференции по радиохимии 27-29 сентября. (Екатеринбург, 2001); II Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, 2004); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твердого тела» (Екатеринбург, 2005); Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (Екатеринбург, 2006); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы радиохимии и химической технологии в атомной промышленности» (Екатеринбург, 2008); Российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии» (Екатеринбург, 2011); Международной научно-технической конференции Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии (Екатеринбург, 2014); IV Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2003» (Озёрск, 2003); V Российской конференции по радиохимии. (Дубна, 2006); VII Российской научно-технической конференции по радиохимии «Радиохимия - 2012» (Димитровград, 2012); VIII Российской конференции по радиохимии (Железногорск, 2015); IX Российской конференции по радиохимии (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, которые полностью отражают основное содержание диссертации, в том числе 7 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий ВАК, и 6 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, а также 2 патента РФ на изобретение и 1 патент США.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 272 страницах, включая 94 рисунка, 74 таблицы и список литературы из 123 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора, дается краткое содержание диссертации по главам.

Глава I посвящена обзору литературных данных по получению Mo-99, реализации методов межфазного распределения молибдена, технологическим процессам выделения и очистки ⁹⁹Mo, физико-химическим свойствам и сорбционному поведению гидратированных диоксидов титана, использованию водного гомогенного ядерного реактора как альтернативного источника ⁹⁹Mo и других короткоживущих радионуклидов, проблемам, присущим растворным реакторам при производстве медицинских изотопов.

Рассмотрены формы состояния молибдена (VI) в водных растворах (рис.1) [3].

Отмечается высокая практическая значимость исследований по установлению перспектив растворных реакторов для производства медицинских изотопов.

Рассмотрено состояние проблемы и достижения в разработке химических основ технологий выделения молибдена из топлива гомогенного реактора. В заключении сформулированы цели и задачи исследования.

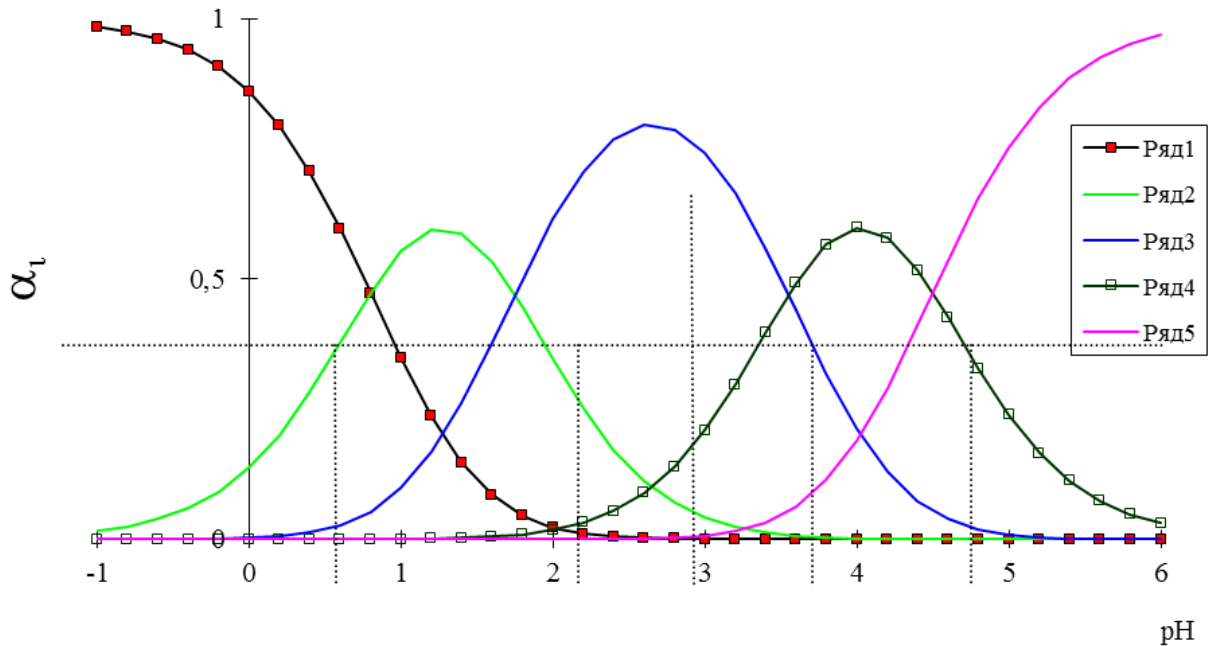


Рисунок 1 – Распределение ионных форм Mo(VI) в зависимости от концентрации ионов водорода ($\mu=0,1$): 1– MoO_2^{2+} , 2– MoO_2OH^+ , 3– H_2MoO_4 , 4– HMoO_4^- , 5– MoO_4^{2-}

В главе II приведены исследования физико-химических и сорбционных свойств сорбентов «Термоксид».

В технологиях выделения Мо используются, как правило, кислые растворы: при переработке облученных мишеней азотнокислые, для гомогенного реактора предполагается использовать как азотнокислые, так и сернокислые. Кислотность может варьироваться в интервалах от 0,1 до 3 М по любой кислоте.

Основное внимание в исследовании уделено сорбентам Т-5 – содержание оксида циркония от 2% до 5% и Т-52 – содержание оксида олова 20% (в мол. %). Примем систему обозначения сорбентов: марка затем в скобках - температура прокалики, во всех случаях обработку проводили в течении 4 часов.

При выборе сорбентов для концентрирования ^{99}Mo необходимо учитывать условия, в которых будет происходить процесс сорбции. Это приводит к необходимости исследовать растворимость сорбента в растворах различной кислотности. Особое внимание следует уделить растворимости и радиационной устойчивости сорбентов при выделении молибдена из растворного топлива гомогенного реактора.

Химическая устойчивость сорбентов марок Т-5, Т-52 при использовании растворов азотной кислоты (от 0,1 М до 3 М) и серной (0,1 М), в том числе и в присутствии урана (до 300 г/л), не является лимитирующим фактором для применения данных сорбентов в технологии извлечения молибдена из кислых сред. Так, для выделения молибдена из растворов 3 М HNO_3 целесообразно использовать сорбент Т-5 с 2% содержанием ZrO_2 , прокаленный при 650 градусах, имеющий растворимость по Ti $\sim 0,2\%$ или 100 ± 50 мг/л, по Zr $\sim 0,8\%$ или 10 ± 5 мг/л. Для сернокислых растворов растворимость сорбента Т-5(450) составляет по Ti 0,014-0,02% или 1-4 мг/л, по Zr до 1 мг/л. Химическая устойчивость в одинаковых условиях сорбента Т-52 всегда выше, чем Т-5. Для каждого конкретного случая с целью получения приемлемого значения

растворимости следует проводить соответствующую термообработку сорбентов «Термоксид».

Для сорбента Т-5 методом потенциометрического титрования выделены три типа ионогенных групп с различными значениями констант ионизации pK_i ; для кислотных групп $pK_1=7,5 \pm 0,5$, $pK_2=10,2 \pm 0,5$, $pK_3=11,0 \pm 0,2$, и основных групп $pK_4=6,5 \pm 0,2$, $pK_5=4,5 \pm 0,2$, $pK_6=2,7 \pm 0,2$ (рис. 2). Емкости по всем кислотным и основным группам для сорбента Т-5, высушенного при 100°C равны примерно по $1,0$ ммоль/г, по отдельным группам; $\Gamma_1=0,35$, $\Gamma_2=0,5$, $\Gamma_3=0,15$, $\Gamma_4=0,35$, $\Gamma_5=0,55$, $\Gamma_6=0,15$ ммоль/г. Таким образом, гидроксид титана является амфотерным ионообменником. С увеличением температуры обработки уменьшается ионообменная емкость сорбента, что связано с сокращением удельной поверхности материала в процессе отжига. Первыми исчезают группы с $pK_1=7,5 \pm 0,5$ для катионов и $pK_4=6,5 \pm 0,2$ для анионов, наиболее высокую термическую устойчивость имеют самые слабокислые $pK_3=11,0 \pm 0,2$ и основные группы $pK_6=2,7 \pm 0,2$. Выдвинуто предположение о соответствии каждой обменной группы Т-5 определенной гидроксильной группе (одиночной, парной и гидроксильной группе ол-связи).

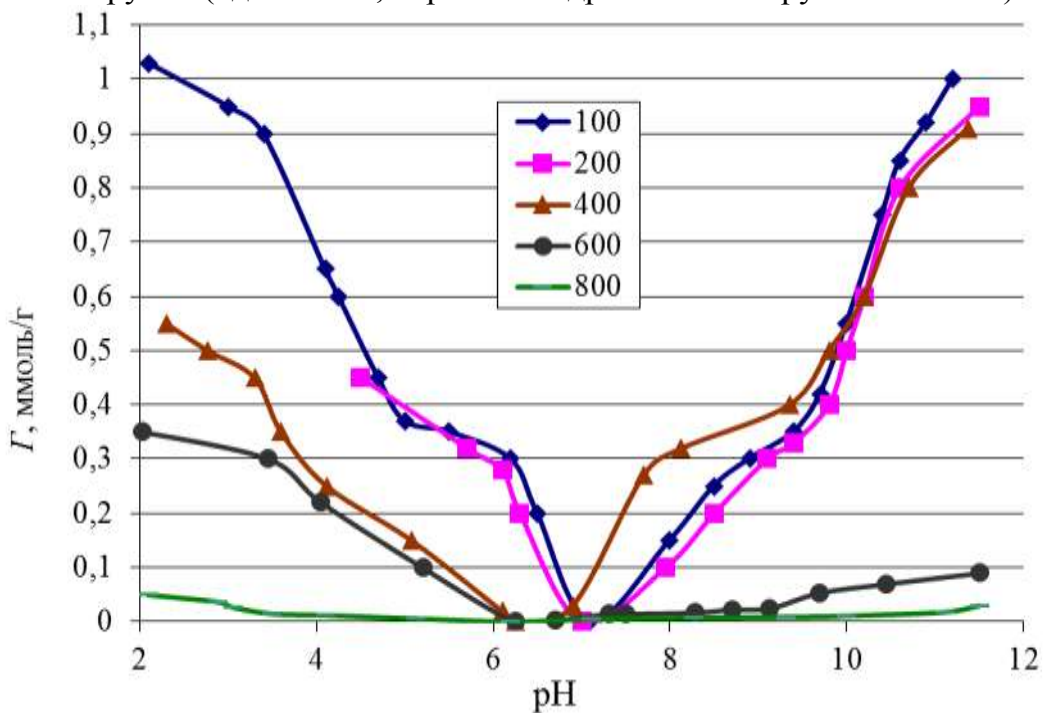


Рисунок 2 – Кривые потенциометрического титрования сорбентов Т-5 при разной температуре обработки

Сорбенты «Термоксид» пригодны для извлечения молибдена в широком диапазоне значений pH. Для сорбента Т-5(450) в диапазоне $pH=1 \div 7$ из раствора $0,5 \text{ M NaNO}_3$ коэффициент распределения $k_d = (43000 \pm 7000)$ мл/г, аналогично для сернокислых растворов k_d постоянно и равно (6200 ± 1600) мл/г, что почти на порядок меньше, чем для азотнокислых растворов. С увеличением температуры прокали сорбента Т-5 обнаружен факт уменьшения области плато на изотерме " $\lg k_d - pH$ " (рис. 3).

Объяснение протяженного плато на изотерме " $\lg k_d - pH$ " основано на предположении о сорбируемости трех форм молибдена (MoO_2OH^+ , H_2MoO_4 и HMoO_4^-) с близкими друг к другу значениями частных коэффициентов распределения. Чем выше величина k_i для форм MoO_2OH^+ и HMoO_4^- , тем более протяженное плато должно наблюдаться на изотерме " $\lg k_d - pH$ ", при этом угловые коэффициенты для Т-5(450) левой ($1,03 \pm 0,18$) и правой ветвей ($-0,79 \pm 0,13$) остаются близкими к единице.

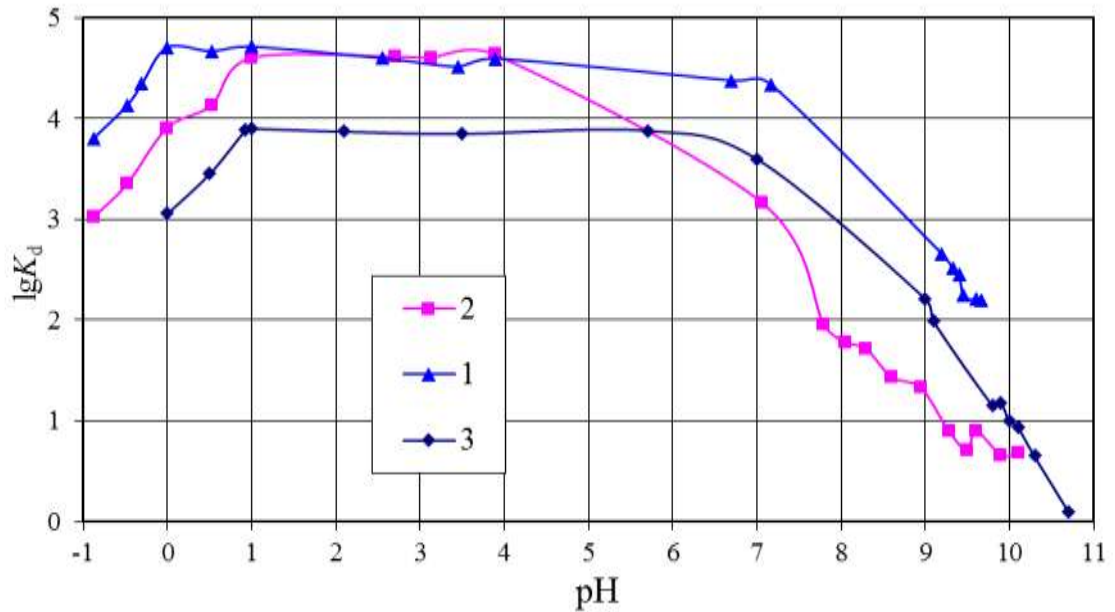


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента распределения молибдена от равновесного значения pH ($\mu \approx 0,5$ M NaNO₃ или Na₂SO₄): 1 – NaNO₃, T-5 (450); 2 – NaNO₃, T-5 (900); 3 – Na₂SO₄, T-5 (450)

Сорбент T-5 с температурой обработки от 450°C до 900°C пригоден для сорбции молибдена из 3 M HNO₃ (рис. 4), значения k_d более 1000 мл/г. Как и следовало ожидать, сорбент T-5(450), прокаленный при меньшей температуре, имеет более высокий коэффициент распределения $\lg k_d = 3,5 \pm 0,4$.

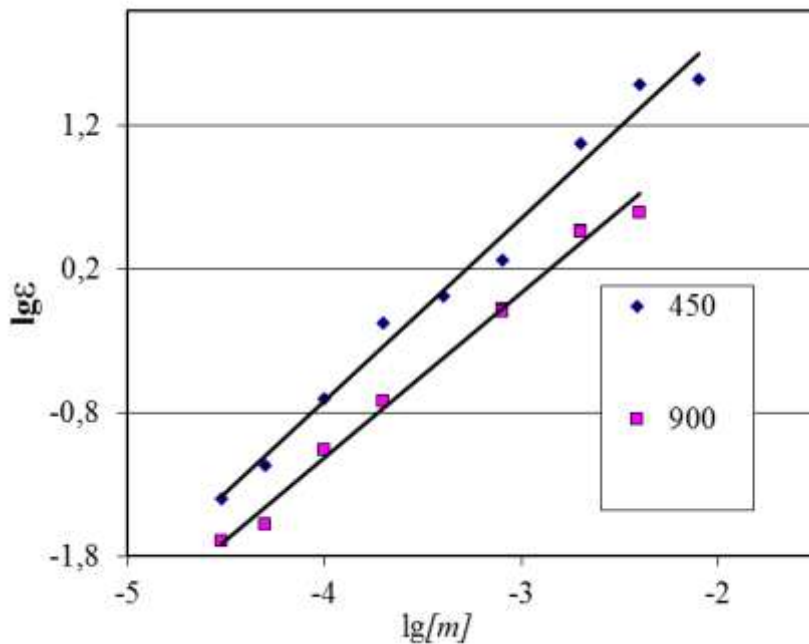


Рисунок 4 – Типичные изотермы сорбции ⁹⁹Mo «lgε-lg[m]» для сорбентов T-5, прокаленных при разных температурах

Во всех случаях параметр «a» уравнения $\lg \varepsilon = a \cdot \lg [m] + \lg k_d$ равен единице, что подтверждает выполнение закона Генри, где $\varepsilon = S/(1-S)$, $[m] = m/V$. На основании этого можно констатировать, что молибден в 3 M HNO₃ является лабильным сорбатом, то есть скорость взаимного превращения несорбируемых (MoO₂²⁺) форм в сорбируемые (MoO₂OH⁺ или H₂MoO₄) протекает значительно быстрее процесса сорбции при значительном доминировании в исходном растворе формы MoO₂²⁺, более 0,95.

На рис. 5 приведены типичные изотермы сорбции Mo-99 « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента Т-5, прокаленного при различной температуре. С увеличением температуры обработки сорбентов Т-5 и Т-52 значения емкости уменьшаются симбатно уменьшению удельной поверхности титана $S_{уд}$, тогда как величина k_d уменьшается незначительно (табл. 1). Наблюдается взаимосвязь между $S_{уд}$ и удельной поверхностью $S(Mo)$ сорбента Т-5, рассчитанной из значений емкостей Γ для геометрических размеров иона Mo(VI). Для Т-5 и Т-52 в зависимости от концентрации молибдена получены две группы значений: $k_d \approx 10^4$ мл/г при концентрации меньше 10^{-5} М и $k_d = 1000-2000$ мл/г при концентрации 10^{-5} М. В широком диапазоне концентраций сорбенты марок Т-5 и Т-52 проявляют себя как полифункциональные сорбенты. Все полученные изотермы « $\lg C_T - \lg C_p$ » описываются уравнением Ленгмюра для полифункционального сорбента, в составе которого содержатся, как минимум, два обменных центра независимо от форм состояния молибдена, как в азотнокислых, так и сернокислых растворах.

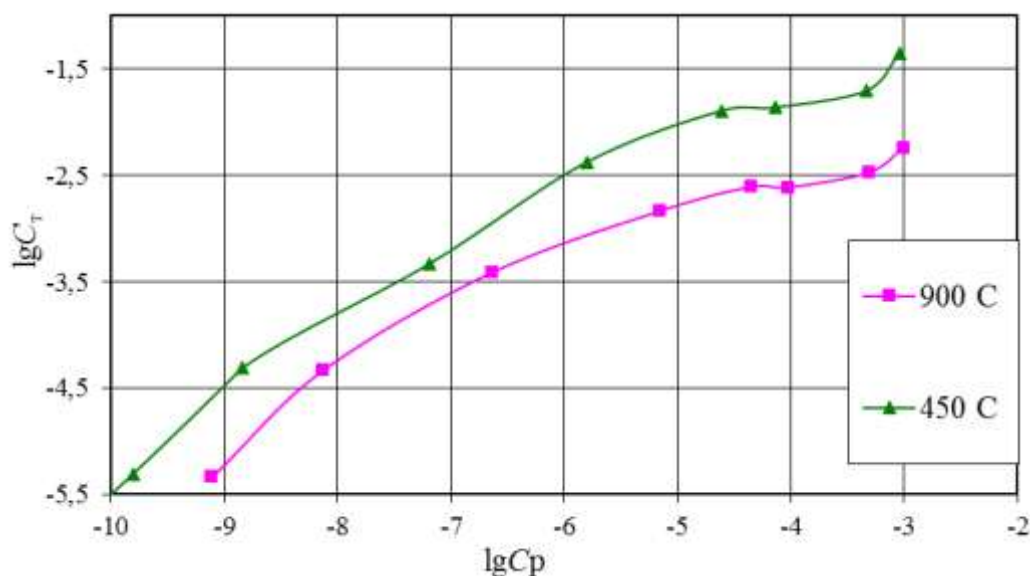


Рисунок 5 – Типичные изотермы сорбции Mo-99 « $\lg C_T - \lg C_p$ » для сорбента Т-5, прокаленного при различной температуре: 3,0 М HNO_3

Таблица 1 – Параметры уравнения « $\lg C_T = \lg k_d + a \cdot \lg C_p$ » для сорбента Т-5, прокаленного при различных температурах для разных концентрационных диапазонов

Т °С	$\lg k_d + a \cdot \lg C_p$	a	a	Γ , мг Мо/г	S(Mo), м ² /г	$S_{уд}$, м ² /г
	$C_{исх} < 10^{-5}$ М	10^{-5} М < $C_{исх} < 2 \cdot 10^{-4}$ М	$C_{исх} > 2 \cdot 10^{-4}$ М			
450	$4,80 + 1,03 \lg C_p$	$(0,56 \pm 0,15)$	$(0,30 \pm 0,20)$	80	60	160
600		$(0,50 \pm 0,02)$		56	42	42
750		$(0,50 \pm 0,04)$		36	27	27
900	$4,00 + 1,02 \lg C_p$	$(0,35 \pm 0,05) \lg C_p$	$(0,26 \pm 0,15)$	13	9,7	3
900		$(0,45 \pm 0,04)$		13	9,7	3

Емкость сорбентов Т-5 и Т-52 по молибдену в диапазоне от 1 М до рН=6 практически не зависит от природы раствора ~ 1 ммоль/г, что подразумевает унификацию химизма сорбционных процессов, происходящих в твердой фазе (табл. 2).

При рН=1 также не обнаружено разницы в емкости сорбентов по молибдену для сернокислых и азотнокислых растворов. Наблюдается четкая взаимосвязь между емкостью сорбентов по молибдену и температурой обработки. Для Т-5 при сорбции молибдена характерна высокая термическая устойчивость обменных групп, и даже для

сорбента, прокаленного при 900°C имеет место достаточная для сорбционных процессов емкость.

Таблица 2 – Сводная таблица значений статической обменной емкости сорбентов Т-5 (и Т-52¹) в зависимости от кислотности нитратного (и сульфатного²) раствора и температуры прокалики

Кислотность, рН	Т °С обр			
	200	450	750	900
	Г, мг Мо/г			
3 М	73±10	50±10	20±3	6±2
3 М	–	80	27	13
1 М	–	75±10 ⁽²⁾	–	–
рН=1	110±10 ^(1,2)	90±10 ^(1,2)	–	–
рН=2	110±10	70±10	25±5	6±2
рН=2,2	104±10	–	–	–
рН=2,5	103±10	–	–	–
рН=5,5	78±10	–	–	–
рН=6	95±10	63±10	20±3	5±2

Для выяснения влияния концентрации анионов и катионов на сорбцию молибдена гидроксидными сорбентами «Термоксид» получены зависимости k_d ⁹⁹Мо от концентрации солевого фона на примере сульфатов аммония, натрия и урана (рис. 6). Поскольку с изменением концентрации урана в растворе изменяется и концентрация анионов серной или азотной кислот, то снижение k_d с ростом концентрации урана (а, следовательно, и аниона) можно объяснить конкуренцией как анионов, так и катионов за сорбционные центры.

Даже для такого слабокислотного катионообменника как гидроксид титана, в кислой среде (рН=1) при одинаковой концентрации сульфат иона происходит уменьшение сорбции молибдена при изменении природы катиона. Этот факт можно объяснить только катионообменным поглощением Мо. Как видим, наибольшее уменьшение специфичности характерно для сульфата уранила, наименьшее – для сульфата аммония (типичный ряд специфичности для слабокислотного катионита).

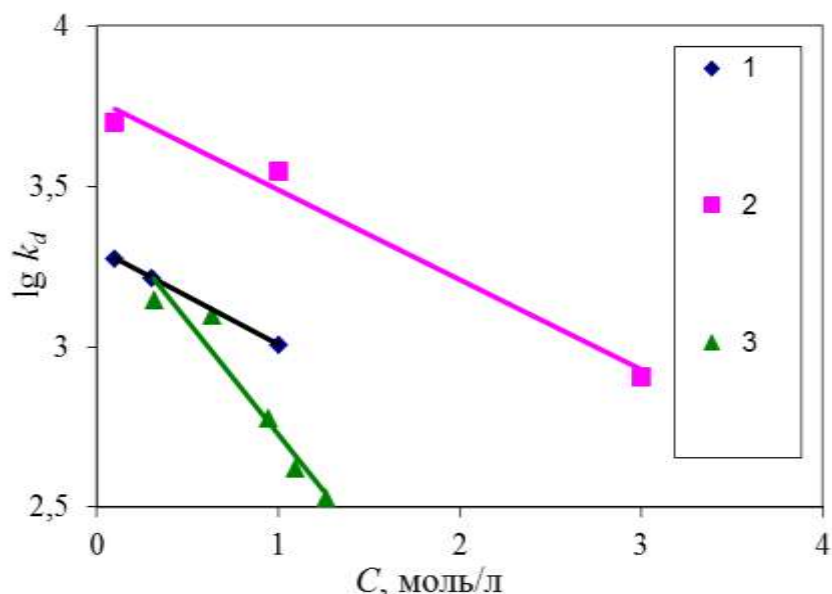


Рисунок 6 – Влияние концентрации солевого фона на величину k_d для молибдена при рН=1. 1–сульфат натрия, 2– сульфат аммония, 3 –сульфат уранила

Исследована кинетика сорбции молибдена сорбентом Т-5 в условиях ограниченного объема раствора для азотнокислых и серноокислых растворов при различных параметрах. Кинетические зависимости обработаны в координатах « $-\ln(1-F) - t$ », где F – степень достижения сорбционного равновесия.

В общем случае многостадийный процесс можно описать уравнением изотермы кинетики сорбции в виде суммы экспонент, каждая из которых отвечает за процесс, протекающий со своей скоростью

$$1 - F = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\gamma_i t}, \quad (1)$$

где A_i – доля соответствующей i – ой формы сорбата в сорбенте, γ_i – константа скорости сорбции i – ой формы, n – число стадий

Константа скорости сорбции i – ой формы γ_i определяет скорость процесса на соответствующем i – ом участке кинетической кривой, который лимитируется одним процессом ($i=1$ – внешняя диффузия, $i=2$ – внешнекинетический режим и $i=3$ – внутренняя диффузия). Константа скорости сорбции γ_i может быть вычислена по экспериментальным результатам путем аппроксимации всех участков кинетической кривой по ур. (1). Тогда как $\gamma_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости сорбции определяется графически из уравнения линейной регрессии $-\ln(1-F) = (\gamma_{\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{\text{эфф}}) t + (b \pm \Delta b)$ для одного прямолинейного участка. Эффективная константа скорости на i – ом участке содержит в себе вклад всех механизмов торможения процесса сорбции. В общем случае коэффициенты A_i в уравнении вида (1), определяют долю сорбата в сорбенте в равновесных условиях, извлекаемого на соответствующей стадии $F=1=\sum A_i$. Обработка экспериментальных результатов, выделение линейных участков в координатах « $-\ln(1-F) - t$ » позволяет найти величины b_i и определить A_i . Зная равновесное значение S_{∞} , по величинам A_i , можно рассчитать долю сорбата, извлекаемого из раствора на соответствующей стадии. По величине b_i рассчитываем $A_i = (\exp - b_i)$, соответственно, A_1 и S_i определяем из уравнения материального баланса.

Все кинетические зависимости (рис. 7) выходят из начала координат, имеют экспоненциальный характер с двумя линейными участками: начальный от 0 до 20 мин, и последний участок от 60 мин до равновесия. В табл. 3 приведены уравнения линейной регрессии $-\ln(1-F) = (\gamma_{\text{эфф}} \pm \Delta\gamma_{\text{эфф}}) t + (b \pm \Delta b)$ для выбранных прямолинейных участков, а также последнее значение сорбции (S), зафиксированное в эксперименте. Расчетная кривая 2 (рис. 7) по формуле (1), приведенная для аппроксимации результатов эксперимента при скорости перемешивания 490 об/мин, свидетельствует о корректности принятого подхода и правильности алгоритма разбивки кинетической кривой на два участка.

На первом, быстром, линейном участке скорость сорбции незначительно возрастает при увеличении скорости перемешивания, и кинетические кривые строго исходят из начала координат ($b_1 \pm \Delta b_1 = 0$). Это может говорить о том, что в первый момент времени до 5–10 минут процесс сорбции молибдена в основном лимитирует внешняя диффузия.

Согласно рис. 1, при рН=1 в азотнокислых средах содержание различных форм составляет: MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,35$, MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,55$ и H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,1$. При предположении внешнекинетического торможения на второй медленной стадии, в соответствии с уравнением (1), среднее значение $b_2 = 2,50 \pm 0,4$ может являться оценкой доли в растворе несорбируемой формы состояния молибдена ($\alpha_{0N} \approx 0,10 \pm 0,03$), в нашем случае это MoO_2^{2+} ($\alpha_0 \approx 0,35$). Соответственно, убыль из раствора сорбирующихся форм

молибдена должна сопровождаться превращением MoO_2^{2+} в гидроксокомплексы молибдена. Значительное превышение α_0 по сравнению с α_{0N} скорее всего говорит в пользу того, что взаимопревращение форм молибдена начинается уже с первых минут контакта фаз, а начиная с 20-ой минуты внешнекинетическое торможение становится доминирующим процессом. Действительно, уже к 20-ой минуте контакта фаз степень извлечения молибдена в фазу сорбента достигает $S=0,75\pm 0,03$, что превышает сумму долей сорбирующихся форм ($\alpha_1+\alpha_2\approx 0,55+0,1=0,65$). На первом участке от 5 до 40 минуты нет возможности разделить внешне диффузионное и внешне кинетическое торможение, и оба этих процесса описываются одной экспонентой с параметрами A_1 и γ_1 в уравнении (1).

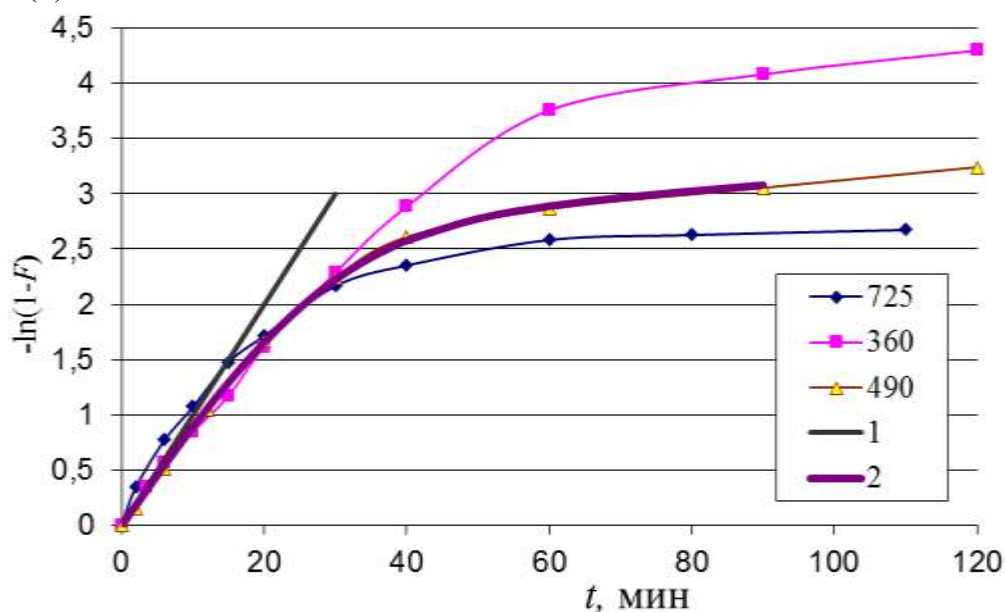


Рисунок 7 – Кинетические зависимости сорбции Мо-99 из азотнокислого модельного раствора ($\text{pH}=1$, 1 M NaNO_3) сорбентом Т-5 при различной скорости перемешивания, расчет по формуле (1): кривая 1 – $\gamma_1=0,1$; кривая 2 – $\gamma_1=0,1$, $\gamma_2=0,005$ и $A_2=0,072$

Таблица 3 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99, ($S_\infty=0,96$)

Скор., об/мин	$t, 0 - 20$ мин		$t, 60 - 120$ мин		S	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1\text{эфф}}\pm\Delta\gamma_{1\text{эфф}}$	$b_1\pm\Delta b_1$	$\gamma_{2\text{эфф}}\pm\Delta\gamma_{2\text{эфф}}$	$b_2\pm\Delta b_2$		
360	$0,078\pm 0,006$	$0,05\pm 0,10$	$0,020\pm 0,010$	$2,5\pm 0,7$	0.95	0,082
490	$0,084\pm 0,006$	$-0,01\pm 0,05$	$0,003\pm 0,002$	$2,7\pm 0,4$	0.92	0,067
725	$0,095\pm 0,020$	$0,10\pm 0,10$	$0,005\pm 0,003$	$2,5\pm 0,1$	0.90	0,082

На самом медленном участке кинетической кривой (после 60 минут) происходит значительное уменьшение скорости сорбции. Скорость сорбции молибдена на медленной стадии практически не зависит от исследуемых параметров, величины $\gamma_2\pm\Delta\gamma_2$ и $b_2\pm\Delta b_2$ в пределах погрешности результатов одинаковы во всех кинетических экспериментах. Возможно, есть какие-то особенности строения поверхности гидроксида титана, определяющие значительное замедление процесса сорбции молибдена на временном интервале 60 – 120 мин. Вклад медленной стадии в долю извлекаемого Мо невелик, так отсекаемый отрезок b_2 в среднем равен $\sim 2,5$, что соответствует степени сорбции молибдена на второй стадии 2 – 5 %.

Целесообразно сравнить кинетику сорбции молибдена из азотнокислых растворов с кинетикой сорбции молибдена из уранилсульфатных растворов при различных скоростях перемешивания. Общий вид зависимостей для разных скоростей

перемешивания одинаков. Однако количественные показатели кинетики процесса для азотнокислых и уранилсульфатных растворов отличаются (табл. 3, 4).

Таблица 4 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 из уранилсульфатных растворов

Скор., об/мин	$t, 0 - 30$ мин		$t, 30 - 300$ мин		S	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
360	$0,02 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	$0,011 \pm 0,001$	$0,40 \pm 0,20$	0,89	0,67
490	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,06$	$0,0085 \pm 0,001$	$0,80 \pm 0,20$	0,87	0,45
725	$0,024 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,009 \pm 0,001$	$0,60 \pm 0,05$	0,80	0,55
1130	$0,029 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,05$	$0,011 \pm 0,002$	$0,76 \pm 0,15$	0,82	0,47

Первый линейный участок кинетической кривой, скорее всего, определяется внешнекинетическим торможением, значительное увеличение скорости перемешивания не приводит к увеличению скорости сорбции, при наблюдаемой константе скорости процесса $\gamma_1 \pm \Delta\gamma_1 = 0,02 - 0,03$ мин⁻¹, что практически в пять раз меньше в сравнении с константой скорости для азотнокислых растворов при рН=1 $\gamma_1 \pm \Delta\gamma_1 = 0,10 \pm 0,02$ мин⁻¹. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что константа скорости превращения несорбирующихся гидроксидом титана сульфатных комплексов в гидроксокомплексы молибдена так же примерно в пять раз меньше константы скорости сорбции молибдена. Равновесное значение степени сорбции молибдена из сульфатных растворов достигает $S_\infty = 0,90$, соответственно вклад последней стадии в сульфатных растворах самый значительный из рассматриваемых нами случаев $S_2 = S_\infty - S_1 \approx 0,4$ (при $b_2 = 0,75 \pm 0,10$ и $S_1 \approx 0,5$). Таким образом, в сульфатных растворах диффузия молибдена в микропорах гранул сорбента процесс энергетически более затратный, чем в азотнокислых растворах. Как и в предыдущем случае, константа скорости сорбции γ_2 и отсекаемый отрезок b_2 не зависят от скорости перемешивания.

В условиях значительного внешнекинетического торможения в сульфатных растворах исследовали зависимость скорости сорбции от температуры при скорости перемешивания 490 об/мин. Увеличение температуры приводит к значимому увеличению скорости сорбции, значение γ_1 увеличивается почти в 3 раза от $0,02$ до $0,065$ мин⁻¹, при этом полученная энергия активации для первой быстрой стадии составила $E_a = 50 \pm 10$ кДж/моль. Данное значение энергии активации характерно для нижнего предела процессов, протекающих в кинетическом режиме. С ростом температуры увеличился и отсекаемый отрезок $b_2 \approx 0,75$ до $b_2 \approx 1,2$, что соответствует уменьшению доли молибдена в растворе S_2 в результате торможения процесса сорбции на медленной стадии от $\sim 0,40$ до $\sim 0,25$ ($S_2 = S_\infty - S_1$).

На втором участке кинетической кривой скорость сорбции зависит от температуры незначительно (γ_2 увеличивается с $0,010 \pm 0,001$ до $0,020 \pm 0,005$) при $E_a = 10 \pm 5$ кДж/моль, величине характерной для диффузионных процессов в растворах, и подтверждает наше предположение о диффузии молибдена в порах гранул сорбента.

В азотнокислых растворах на участке от 0 до 20 минут скорость процесса сорбции молибдена определяется внешнекинетическим торможением. Типичные результаты зависимости скорости сорбции от значения рН раствора приведены на рис. 8.

В табл. 5 приведены уравнения линейной регрессии $-\ln(1-F) = (\gamma_{эфф} \pm \Delta\gamma_{эфф}) t + (b \pm \Delta b)$ для выбранных прямолинейных участков, последнее значение сорбции, зафиксированное в экспериментах, и доли сорбата в сорбенте, извлекаемого на медленном последнем участке $\exp(-b_2)$.

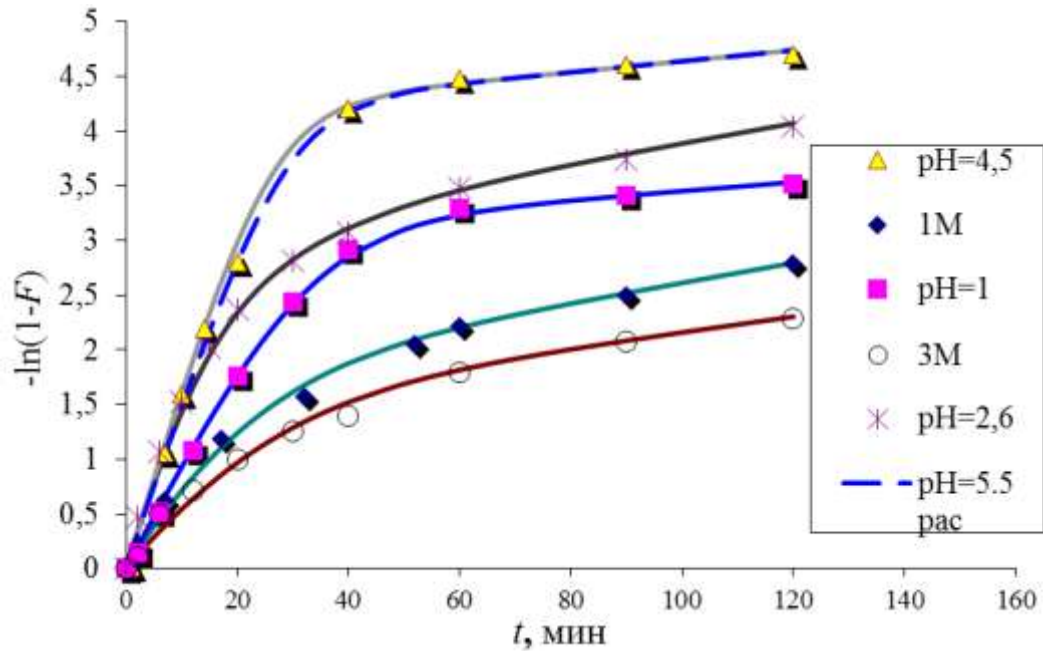


Рисунок 8 – Типичные кинетические зависимости сорбции Mo-99 сорбентом Т-5 при различной кислотности раствора. Точки – экспериментальные результаты, линии – расчет по уравнению (1) данные табл. 7

Таблица 5 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Mo-99

Кислотность	$t, 0-20$ мин		$t, 40-100$ мин		S	$\exp(-b_2)$
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
3 М	$0,08 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,5$	0,9	0,22
1 М	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$1,7 \pm 0,1$	0,91	0,18
pH=1,0	$0,09 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,3$	0,92	0,067
pH=2,6	$0,13 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,3$	0,95	0,067
pH=4,5 и 5,5	$0,15 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,005$	$4,0 \pm 0,3$	0,97	0,018

Аппроксимация кинетических кривых в виде суммы двух экспонент в большинстве случаев адекватно описывает экспериментальные данные двумя линейными участками, где первый участок до 20 минут является общим для двух процессов, как правило, с большим вкладом внешнекинетического торможения. На самом деле мы, имеем три стадии: внешнедиффузионное, внешнекинетическое торможение и диффузия молибдена в порах сорбента. Описание экспериментальных результатов в виде суммы трех экспонент было бы логичным шагом. Следует отметить, что однозначно графически разбить экспериментальные кинетические кривые на три участка не представляется возможным, в отличие от разбивки на два участка. Для трех стадий требуется ужесточить критерий в процессе аппроксимации, для чего мы воспользовались расчетами форм состояния (рис. 1) и моделями сорбции молибдена. В табл. 6 приведены доли сорбируемых и несорбируемых форм для выбранных значений pH.

Результаты расчетов значений A_i и γ_i , полученные при аппроксимации экспериментальных результатов по уравнению (1) приведены в табл. 7 и кинетические зависимости, рассчитанные с их использованием, на рис. 8. Наблюдается

удовлетворительная сходимость результатов аппроксимации с экспериментальными результатами, в пределах погрешности, для всех значений рН.

Таблица 6 – Доли сорбируемых и несорбируемых форм для выбранных значений рН

Кислотность раствора	Сорбируемые формы, доля			Несорбируемые формы, доля
3 М	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,05$	-	-	MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,95$
1 М	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,14$	-	-	MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,86$
рН=1	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,55$	H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,1$	-	MoO_2^{2+} $\alpha_0 \approx 0,35$
рН=2,6	MoO_2OH^+ $\alpha_1 \approx 0,11$	H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,8$	HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,09$	≈ 0
рН=4,5	-	H_2MoO_4 $\alpha_2 \approx 0,05$	HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,47$	MoO_4^{2-} $\alpha_4 \approx 0,48$
рН=5,5	-	-	HMoO_4^- $\alpha_3 \approx 0,1$	MoO_4^{2-} $\alpha_4 \approx 0,9$

Таблица 7 – Данные аппроксимации экспериментальных результатов по уравнению (1)

Кислотность	γ_1	A_1	γ_2	A_2	γ_3	A_3
3 М	0,18	0,05	0,07	0,72	0,007	0,23
1 М	0,18	0,15	0,08	0,67	0,009	0,18
рН=1	0,10	0,65	0,10	0,303	0,004	0,047
рН=2,6	0,19	0,8	0,07	0,15	0,009	0,05
рН=4,5	0,18	0,55	0,15	0,434	0,005	0,016
рН=5,5	0,18	0,10	0,15	0,884	0,005	0,016

Имеет место взаимосвязь результатов, представленных на рис. 8 и в табл. 5, 7, что свидетельствует о влиянии форм состояния Мо на кинетику сорбции.

На рис. 9 приведена схема процесса сорбции с предполагаемыми константами скорости отдельных стадий (табл. 7). Для каждой стадии i от 1 до 3 при определенном значении рН торможение процесса сорбции будет происходить преимущественно с участием одной формы состояния молибдена. Так, например, γ_{11} – константа скорости сорбции во внешнедиффузионном режиме первой сорбируемой формы MoO_2OH^+ , γ_{21} – константа скорости сорбции, определяемая взаимопревращением несорбируемой формы MoO_2^{2+} в сорбируемую MoO_2OH^+ .

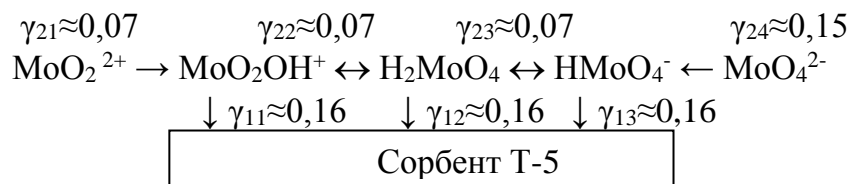


Рисунок 9 – Схема процесса сорбции с указанием значений констант скоростей отдельных стадий.

Скорость сорбции на первом участке (определяемая экспериментальной величиной $\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$) зависит от рН раствора и в большей степени определяется внешнекинетическим, чем внешнедиффузионным торможением.

При обработке 30 кинетических экспериментов получены зависимости эффективной константы скорости сорбции ^{99}Mo сорбентом Т-5 от величины рН (рис. 10). Данные на рис. 10 показывают, что эффективная константа скорости сорбции молибдена $\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$ гидроксидом титана на самом быстром участке имеет максимум при рН $\sim 5,0$, что коррелирует с максимальным содержанием в растворе одной из сорбируемых форм HMoO_4^- . Таким образом, максимум скорости сорбции Мо гидроксидом титана в зависимости от величины рН наблюдается при минимальном отрицательном заряде сорбата и близок к величине рН изоэлектрической точки сорбента.

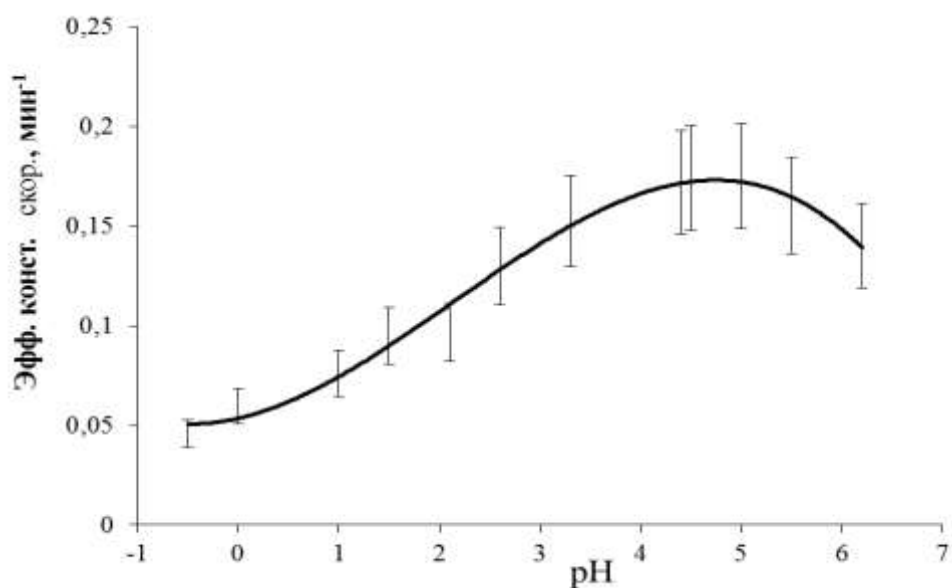


Рисунок 10 – Зависимость эффективной константы скорости сорбции Мо-99 на первом, участке от 0 до 20 мин сорбентом Т-5 от значений рН

При термической обработке сорбента будет происходить изменение количества различных ионогенных группировок на поверхности гидроксида титана. В общем случае количество обменных центров определяет величину специфичности k_d , а их природа – величину константы скорости. Целесообразно исследовать кинетику сорбции при фиксированном наборе форм состояния в зависимости от температуры обработки сорбентов.

При значении рН=5,0, соответствующему максимальной скорости сорбции и плато «lg k_d – рН», исследовали влияние температуры обработки сорбента Т-5 на его сорбционно-кинетические характеристики по отношению к молибдену. Результаты обработки кинетических кривых приведены в табл. 8.

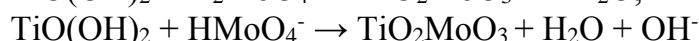
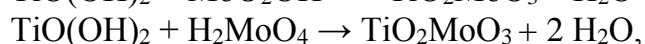
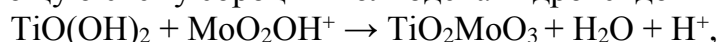
Таблица 8 – Уравнения линейной регрессии для кинетических зависимостей сорбции Мо-99 сорбентом Т-5 рН=5 (1 М NaNO_3) при различных температурах прокалики сорбента

Т прок.	t, 0-20 мин		t, 40 -100 мин		S	exp(-b ₂)
	$\gamma_{1эфф} \pm \Delta\gamma_{1эфф}$	$b_1 \pm \Delta b_1$	$\gamma_{2эфф} \pm \Delta\gamma_{2эфф}$	$b_2 \pm \Delta b_2$		
Т=450°C	0,18±0,02	-0,05±0,1	0,01±0,01	4,0±0,5	0,98	0,02
Т=600°C	0,13±0,02	-0,02±0,1	0,01±0,01	3,8±1,0	0,98	0,03
Т=900°C	0,06±0,01	-0,02±0,05	0,01±0,01	2,2±0,4	0,94	0,11

Как видим, увеличение температуры прокалки сорбента приводит к уменьшению скорости сорбции, определяемой природой сорбционных центров, при незначительном уменьшении S . С отжигом самые «быстрые» и специфичные группировки убывают, скорость сорбции на первом участке $\gamma_{1\text{эфф}}$ падает, соответственно, доля «медленных» группировок, отвечающих за последнюю стадию $\gamma_{2\text{эфф}}$, увеличивает свой вклад в процесс сорбции и доля «плохо сорбируемой» формы возрастает с 0,02–0,03 до 0,11, при неизменном распределении форм состояния молибдена в растворе. Таким образом, кроме форм состояния сорбата в растворе, на скорость сорбции и специфичность к Мо влияет и природа сорбционных центров гидроксида титана.

Изучена десорбция Мо с сорбентов «Термоксид» растворами NaOH. Среднее значение степени десорбции Мо с сорбента Т-5 1 М NaOH в оптимальных условиях составляет 0,9.

По совокупности всех сорбционных экспериментов можно предложить следующую схему сорбции молибдена гидроксидом титана:



Сорбент Т-5 поглощает Мо в виде гидролизованых форм по механизму координационной сополимеризации с последующим процессом дегидратации и превращения ол-связей в оксо-связи. Конечным продуктом сорбции молибдена является молибдат титана.

Глава III посвящена результатам исследования сорбционного поведения йода и рутения в процессе получения концентрата Мо-99.

Основной проблемой при очистке концентрата ^{99}Mo является присутствие в нем радионуклидов йода, суммарная нарабатываемая активность которых превышает активность молибдена.

Для йода характерно очень сложное химическое поведение окисленных и восстановленных форм. В сернокислых растворах поведение йода практически не осложнено побочными О-В реакциями. Тогда как в азотнокислых растворах нитрат-ион способен участвовать с йодом в самых разнообразных О-В реакциях, как правило, это окисление йода. Целесообразно исследовать формы состояния и сорбционное поведение йода в сернокислых растворах, а затем дополнить их исследованиями поведения йода в азотнокислых растворах.

В отдельных экспериментах установлено время эмпирического равновесия перехода йода из раствора в газовую фазу ($P(I)$) ~45 ч, при величине $0,40 \pm 0,05$. Поэтому продолжительность всех последующих экспериментов, в том числе и сорбционных составляла двое суток. Аналогично выбрана стандартная концентрация носителя 1 мг/л, соответствующая средним значениям степени перехода йода в газовую фазу $0,40 \pm 0,05$.

Представленная на рис. 11а зависимость степени перехода йода в газовую фазу от рН показывает, что в отсутствие окислителей и восстановителей, то есть когда переход йода в газовую фазу определяется только его собственными реакциями репропорционирования или диспропорционирования, максимальное значение ($P(I)$ до 0,60) наблюдается в области рН=1–1,5. В слабокислой, нейтральной и щелочной среде переход йода в газовую фазу незначителен и составляет меньше 0,05. В рассмотренном диапазоне рН концентрация солевого фона на выход йода в газовую фазу не влияет.

Распределение йода между раствором и газовой фазой в азотнокислых растворах было рассмотрено в области концентраций, наиболее часто используемых в технологиях производства Мо-99: от 3 моль/л HNO_3 до рН=2 (рис. 11б). Следует

отметить, что ход зависимостей для азотно- и сернокислых растворов в основном совпадает. При концентрации 1 моль/л HNO_3 , вероятно, происходит преимущественное окисление йодид-ионов до I_2 , тогда как при 3 моль/л HNO_3 окислительной способности среды достаточно для окисления до IO_3^- , в результате чего степень перехода йода в газовую фазу уменьшается.

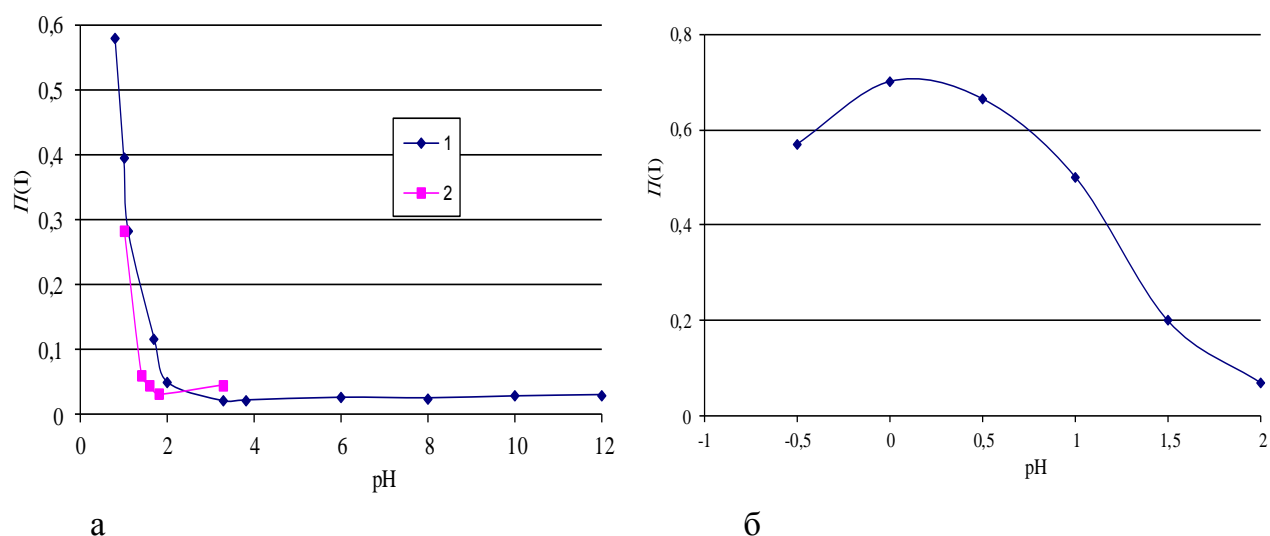


Рисунок 11 – Зависимость степени перехода йода в газовую фазу от pH раствора: а – концентрация Na_2SO_4 , 1– 0,1 моль/л, 2– 0,5 моль/л, б– азотнокислый раствор (1 мг/л I в виде KI)

Найдены условия стабилизации форм состояния йода (рис. 12). Более чем 200-кратный избыток $\text{NONH}_2\cdot\text{HCl}$ по отношению к йоду приводит к существенному уменьшению перехода йода в газовую фазу, причем, чем больше избыток восстановителя, тем значительно снижается переход йода в газовую фазу. Присутствие большого количества восстановителя смещает окислительно-восстановительный потенциал системы в сторону образования ионов I^- . Таким образом, при 2000-кратном избытке восстановителя можно считать, что практически весь молекулярный йод перешел в форму I^- , т.е. надежно удержан в растворе.

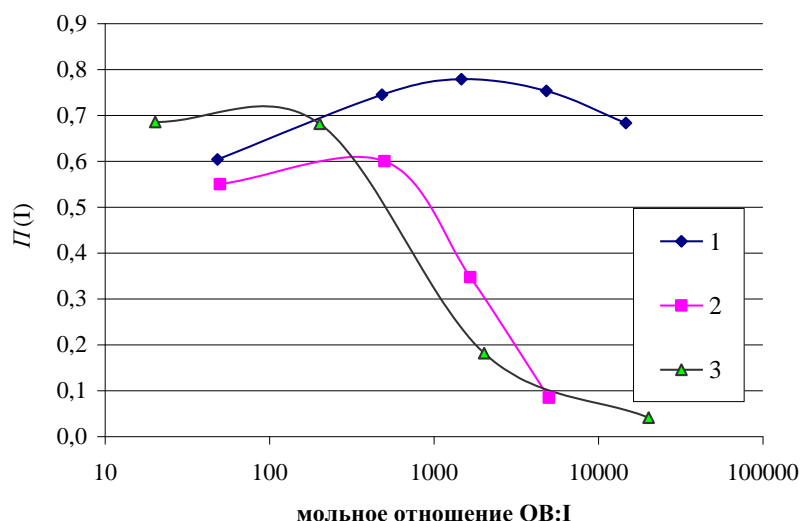


Рисунок 12 – Зависимость перехода йода в газовую фазу от избытка окислителя/восстановителя: 1– H_2O_2 , 2– $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3 – гидроксилламин, pH=1, 0,5 моль/л Na_2SO_4

Наличие избытка только одного изотопного носителя в соответствующей химической форме в концентрации 1 мг/л не гарантирует устойчивости

соответствующей химической формы йода. И только соответствующий избыток окислителя или восстановителя гарантирует стабильную форму состояния йода.

Концентрации окислителей/восстановителей выбирали исходя из условий удержания йода в растворе в единственной форме, установленной в предшествующих опытах. Зависимость коэффициента распределения йода от pH в присутствии 0,3% H_2O_2 , 0,3 моль/л персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 1% солянокислого гидроксилamina $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$ приведена на рис. 13.

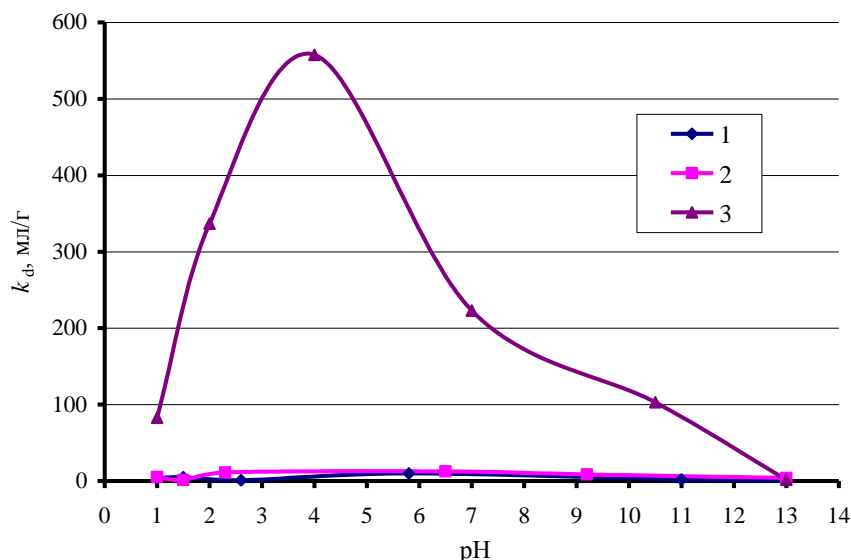


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента распределения йода для сорбента Т-5 от pH среды (0,5 моль/л Na_2SO_4) и введенного реагента: 1– H_2O_2 , 2– гидроксиламин, 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Очевидно, что в присутствии гидроксилamina k_d йода минимален ($k_d = 5 \pm 3$ мл/г), т.е. весь йод в растворе представлен плохо сорбируемой формой, вероятнее всего это восстановленная форма йода I^- . Значение pH в данных условиях заметного влияния на степень сорбции не оказывает.

Добавление в изучаемые растворы окислителя, персульфата аммония, приводит к появлению сильной зависимости величины k_d от pH раствора с наличием максимума. Это можно связать с появлением окисленной, хорошо сорбируемой формы IO_3^- , максимальное значение k_d 600 мл/г при pH=4.

В присутствии пероксида водорода во всей исследуемой области pH k_d йода примерно одинаков ($\sim k_d$ 10 мл/г) и практически не отличается от значений в присутствии гидроксилamina.

Пероксид водорода, обладает как восстановительными, так и окислительными свойствами и в его присутствии поведение йода сложно интерпретировать однозначно, поэтому для дальнейших сорбционных экспериментов со стабилизированными формами йода были выбраны растворы, содержащие 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 1% $\text{NONH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Для анализа сорбционного поведения йода и оценки лабильности его форм состояния были получены изотермы сорбции йода в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ » (табл. 9).

Таким образом, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды йод может присутствовать в растворах в трех основных формах состояния: IO_3^- , I^- и I_2 . Долевое распределение форм состояния йода зависит от pH и О-В потенциала среды и в меньшей степени от природы электролита. В изученных растворах сорбенты на основе гидроксида титана имеют наибольшую специфичность по отношению к IO_3^- ,

наименьшую к I. Молекулярная форма йода в кислых средах имеет высокую вероятность количественного перехода в газовую фазу из растворов.

Таблица 9 – Параметры изотерм сорбции йода сорбентом Т-5 в координатах $\lg\varepsilon$ - $\lg[m]$ при $\text{pH}=1$ в различных растворах

Раствор	Уравнение	k_d , мл/г
0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,5 моль/л Na_2SO_4	$\lg\varepsilon=(1,76\pm 0,25)+(0,83\pm 0,09)\lg[m]$	60
1% $\text{NONH}_2\cdot\text{HCl}$, 0,5 моль/л Na_2SO_4	$\lg\varepsilon=(-0,33\pm 0,06)+(0,37\pm 0,05)\lg[m]$	2*
HNO_3 без О-В реагентов	$\lg\varepsilon=(1,1\pm 0,5)+(0,8\pm 0,4)\text{Lg}[m]$,	11
HNO_3 , 1% $\text{NONH}_2\cdot\text{HCl}$,	$\lg\varepsilon=(0,8\pm 0,5)+(0,95\pm 0,4)\text{Lg}[m]$	~6
HNO_3 , 1 г/л Hg.	$\lg\varepsilon=(1,4\pm 0,2)+(0,85\pm 0,1)\text{Lg}[m]$,	27

*- инертный сорбат

Все исследованные сорбенты «Термоксид» не проявляют высокой специфичности по отношению к йоду во всем исследованном диапазоне кислотности растворов, поэтому нами предприняты попытки модифицирования разных марок сорбентов «Термоксид». В кислой среде наибольший k_d к йоду проявляет ферроцианид Ni-K на оксиде циркония (Т-35), модифицированный Ag, до 500 мл/г при примерно таком же k_d по молибдену, т. е. никого разделения молибдена и йода не происходит. Максимальные k_d (до 1000 мл/г) для йода при концентрации NaOH более 0,1 моль/л проявляют модифицированные серебром сорбенты на основе гидроксидов циркония и титана Т-3 и Т-5.

Для проверки эффективности очистки концентрата Мо-99 от йода из щелочных растворов (0,5 моль/л NaOH) в динамических условиях был использован сорбент Т-5(Ag) (рис. 14). Величина степени сорбции Мо очень мала и составляет $0,02\pm 0,01$, что свидетельствует о низкой специфичности сорбента Т-5(Ag) к молибдену. При этом среднее значение степени сорбции йода составляет $S=0,93\pm 0,03$ при реализации k_d 1620–2700 мл/г, что обеспечит уменьшение активности йода в концентрате молибдена более чем в 15 раз.

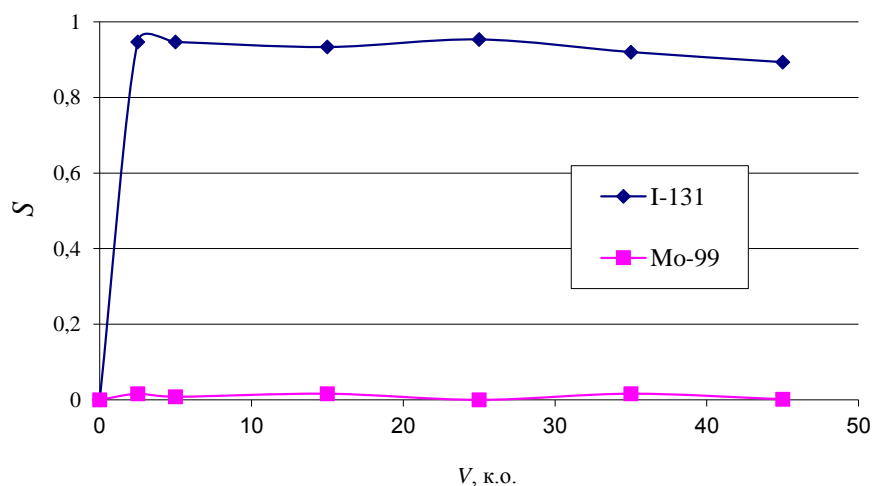


Рисунок 14 – Зависимость степени сорбции S молибдена и йода от пропущенного объема для сорбента Т-5(Ag)

Для выяснения основных сорбционных закономерностей для рутения исследуем зависимость « k_d – pH » (рис. 15). При внесении метки рутения в щелочном растворе (0,5 моль/л NaOH) увеличение k_d начинается при pH более 1 и максимальные его значения 100 ± 50 мл/г наблюдаются при pH 2,5–3,5. При pH более 3,5 значения k_d уменьшаются,

что может быть связано с нарастанием процессов гидролиза. При внесении метки рутения в кислом растворе (1,0 моль/л HNO_3) увеличение k_d начинается при pH 3–4 и максимальные значения k_d 1500 ± 100 мл/г наблюдаются при pH 5,5–7,0. В слабо щелочной среде также наблюдается уменьшение величины k_d .

Таким образом, предыстория раствора для рутения оказывает значительное влияние на закономерности межфазного распределения. Пребывание рутения в сильно щелочной среде обуславливает образование инертных комплексов, имеющих в нейтральной области pH 4–8 намного меньшие k_d .

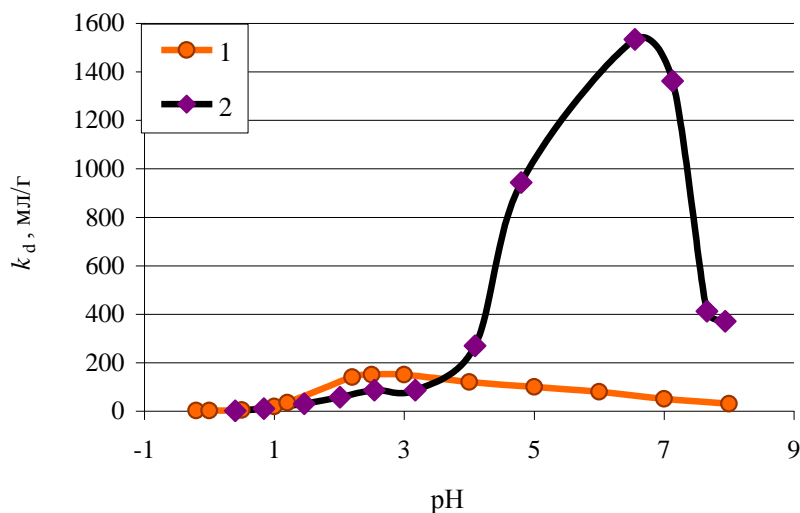


Рисунок 15 – Зависимость коэффициента распределения рутения от значения pH раствора: при внесении метки рутения 1- в щелочной среде, 2- в кислой среде

Как видно из рис. 16, в растворах с малой ионной силой специфичность сорбента Т-5 по отношению к рутению достаточно высока (k_d до $\sim 10^3$), однако при существенном увеличении концентрации NaNO_3 величина k_d резко уменьшается. Для линейного участка этой зависимости был найден тангенс угла наклона ($\approx 0,7$) зависимости, соответствующий величине заряда сорбируемой формы состояния Ru-106 в растворе при pH=1,0.

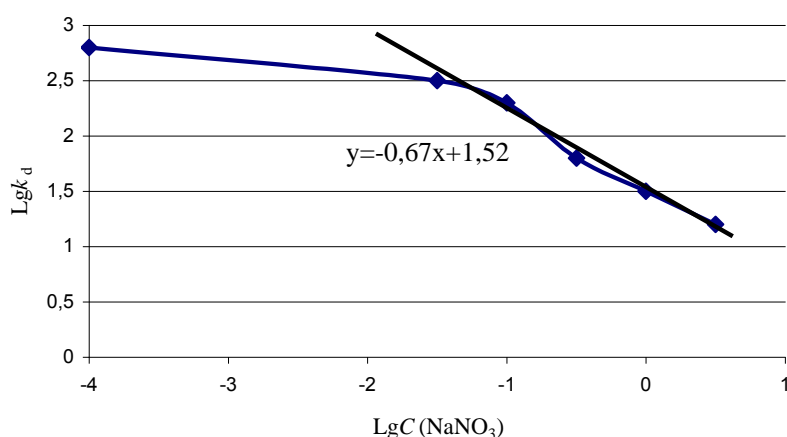


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента распределения рутения от концентрации NaNO_3

Получены зависимости в координатах “lgε-lg[m]” при разных концентрациях NaNO_3 при внесении метки рутения в кислой среде рис. 17.

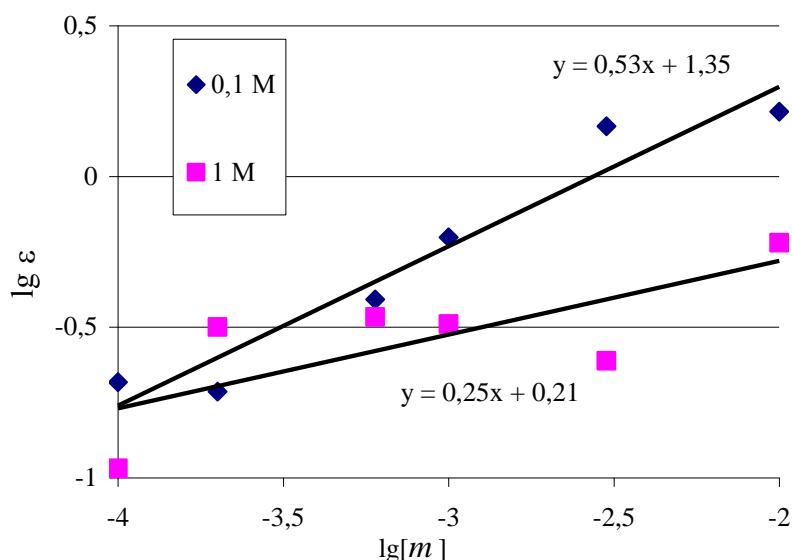


Рисунок 17 – Изотермы сорбции Ru-106 в координатах “lgε-lg[m]” для сорбента Т-5 при разной концентрации NaNO₃ при pH=6,5

Из представленных на рис. 17 результатов следует, что рутений в данных условиях ведет себя как инертный сорбат, параметр «а» уравнения линейной регрессии намного меньше единицы (0,5 для 0,1 моль/л NaNO₃ и 0,25 для 1 моль/л NaNO₃), что свидетельствует о невыполнении закона Генри и сильной зависимости k_d от удельной массы сорбента в системе. С увеличением концентрации NaNO₃ специфичность падает, инертность в системе растет. В данных условиях наиболее значимым параметром в системе будет комплексообразование с NO₃⁻ ионом, а не гидролиз рутения.

Исследование сорбционного поведения рутения в динамических условиях провели для процесса его десорбции. Получены низкие значения степеней десорбции: 0,26 и 0,37 для 1 моль/л и 3 моль/л HNO₃, соответственно (рис. 18). Повышение концентрации десорбирующего раствора не оказывает существенного влияния на степень десорбции, что свидетельствует о необратимости поглощение рутения сорбентом Т-5.

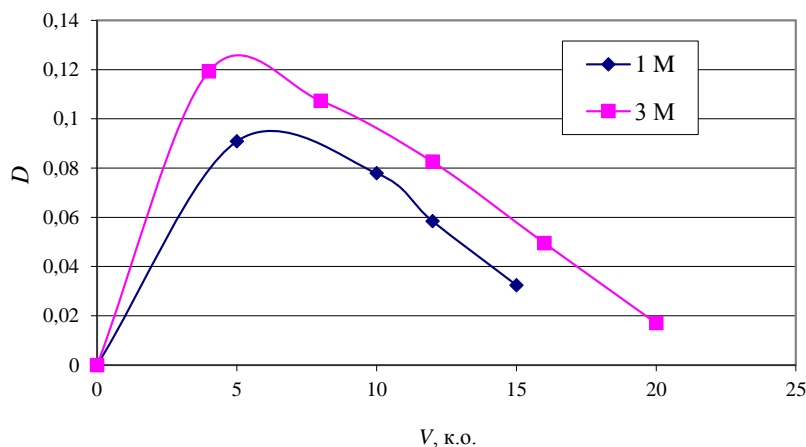


Рисунок 18 – Выходные кривые десорбции рутения азотной кислотой (сорбент Т-5)

Проведенные исследования показали, что при выделении молибдена из азотнокислых растворов pH и концентрации электролита являются основными факторами, определяющими специфичность Т-5 к рутению. С точки зрения получения максимальной очистки молибдена-99 от рутения целесообразно использовать по возможности, более кислые растворы.

Глава IV посвящена описанию результатов разработки технологии выделения Мо-99 из азотнокислых растворов после растворения урановых мишеней.

Во всех лабораторных сорбционных экспериментах использовали модельный раствор, соответствующий раствору после растворения урановых мишеней: 3 моль/л HNO_3 , 10–20 г/л Al, 3–5 г/л, Ca или Hg, 1–2 г/л U.

Исследованы сорбционные характеристики сорбентов «Термоксид» в динамических условиях в варианте фронтальной хроматографии. Скорость в экспериментах в колоночном варианте удобно выражать в см/мин ($\text{см}^3/\text{мин} \cdot \text{см}^2$) или в колоночных объемах в час (к.о./ч). Характеристики процесса концентрирования молибдена сорбентом Т-5(650) из модельного раствора $V=100$ мл, приведены в таб. 10. Скорость пропускания раствора при сорбции ~ 15 к.о./ч. Десорбцию проводили 10 к. о. 1 моль/л NaOH со скоростью 40 к. о./ч.

Таблица 10 – Результаты концентрирования молибдена сорбентом Т-5(650) в циклах сорбции (S) и десорбции (D)

Масса сорбента Т-5(650), г	Состав модельного раствора	S	D	Выход $S \cdot D$
1	Al, U, Ca	0,82	0,93	0,76
1	Al, U, Hg	0,88	0,97	0,85
2	Al, U, Hg	0,98	0,9	0,88
2	Al, U, Hg	0,98	0,93	0,91

Результаты табл. 11 подтверждают, что за 6 циклов сорбция – десорбция сорбент Т-5(650) значимо не изменил своих сорбционных характеристик по отношению к молибдену. Растворимость от цикла к циклу значимо не изменяется. Изменение скорости пропускания (W) до 30 к.о./ч при сорбции и 150 к.о./ч при десорбции не влияет на параметры межфазного распределения молибдена.

Таблица 11 – Результаты испытания сорбента Т-5(650) в циклах сорбции и десорбции молибдена (3,0 моль/л HNO_3 , 20 г/л Al, 3 г/л Hg, 1 г/л U)

№ цикла	S	W , см/мин	D	W , см/мин	Содержание в кислой промывке, мг/л	
					Ti	Zr
1	0,944	5	0,93	25	-	-
2	0,944	5	0,96	12,5	21	40
3	0,984	3,70	0,95	16,6	9	38
4	0,974	3,57	0,95	11,11	8	40
5	0,954	2,0	0,93	25	10	11
6	0,94	3,3	0,93	20	21	32

В апреле 2004 г. в цехе 3 завода 235 ПО «Маяк» на установке по производству препарата Мо-99 из облученных урановых блоков проведено испытание двухстадийной технологической схемы выделения Мо-99 с использованием сорбента Т-5(650) (табл. 12).

На первом цикле осуществляют сорбцию молибдена из раствора после растворения мишени, при этом уран, алюминий и продукты деления уходят в фильтрат, так как находятся в виде катионных комплексов. После сорбции проводится кислотная и водная промывки сорбента. В качестве десорбирующего раствора молибдена на обоих циклах используется раствор 1 моль/л гидроксида натрия. По окончании процесса десорбции десорбат первого цикла раскисляют до значений $\text{pH} \sim 1$ и подают

на второй цикл сорбционного концентрирования, таким путем достигается очистка от радионуклидов йода и других продуктов деления (ПД).

Таблица 12 – Технологические характеристики процесса выделения молибдена на Т-5(650)

Процесс		Характеристика процесса	
		Объем раствора, к.о.	Скорость фильтрации раствора, к.о./ч
1 цикл 200 г сорбента	Сорбция	от 40 до 50	15
	Промывка 3 М HNO ₃	15	90
	Промывка H ₂ O	15	90
	Десорбция NaOH	10	90
2 цикл 10 г сорбента	Сорбция	до 250	60
	Промывка 3 М HNO ₃	15	90
	Промывка H ₂ O	15	90
	Десорбция NaOH	10	90

В результате получаем технический концентрат Мо-99 в 1 моль/л NaOH объемом V=100 мл. Технологические операции по выделению молибдена осуществляют в двух горячих камерах (ГК). Полученные результаты свидетельствуют о высокой специфичности сорбента Т-5(650) к Мо-99 и полностью подтверждают полученные ранее результаты (для Мо-99 $k_d=1950$ мл/г на первой стадии и $k_d=500$ мл/г на второй стадии при меньшей удельной нагрузке 50 к.о.) табл. 13. Уменьшение концентрации щелочи закономерно уменьшает степень десорбции Мо 0,76 вместо ожидаемых 0,90–0,95.

Таблица 13 – Результаты по распределению Мо-99 при операциях сорбции и десорбции

Стадия	Сорбция		Десорбция	
	к.о.	<i>S</i>	к.о. (концентр NaOH)	<i>D</i>
1 стадия	50	0,975	5 (0,5 моль/л)	0,76
2 стадия	50	0,91	5 (1 моль/л)	0,95

Результаты первых испытаний показали, что полученный по двухстадийной схеме Мо-99 в существенной степени загрязнен (табл. 14). Этот результат находится в явном противоречии с накопленным опытом выделения Мо-99 из азотнокислых растворов полученным в лабораторных экспериментах.

Таблица 14 – Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) концентрата Мо-99 от ПД при испытании двухстадийной технологической схемы выделения Мо-99 на Т-5(650)

Стадия	I-131	I-132	I-133	Ru-103	Zr-95	Nb-95
1	22	28	18	520	-	-
2	4	-	3	1,5	-	-
$K_{оч}$ за 2 стадии	90	-	55	800	700	90

Коэффициенты очистки по йоду составили на первом сорбционном цикле приблизительно $K_{оч}=20-30$, на втором около 4. Аналогичные коэффициенты очистки получены по рутению на втором сорбционном цикле. Причиной таких маленьких коэффициентов очистки на первой стадии могут быть либо изменение форм состояния йода относительно лабораторных экспериментов, либо вторичное загрязнение. Приведенные в табл. 14 оценочные коэффициенты очистки позволяют сделать вывод, что наиболее значащими загрязнителями Мо-99 являются радионуклиды йода и, в меньшей степени, рутения, циркония и ниобия. При требуемом коэффициенте очистки

от йода не ниже $2 \cdot 10^4$ для получения Мо-99 медицинской чистоты полученное значение около 100 следует признать неудовлетворительным результатом. На второй стадии очистка от всех радионуклидов практически отсутствует. Для объяснения возникшего противоречия предприняты дополнительные лабораторные исследования сорбционного поведения Мо-99 и радионуклидов других ПД.

В связи с этим, последующая работа была направлена на повышение качества препарата Мо-99, т.е. увеличение степени его очистки от сопутствующих γ -примесей. Поэтому сразу после проведения опытной операции были проведены эксперименты на метках реальных продуктов, полученных после облучения урановой мишени (табл. 15).

Таблица 15 – Значения коэффициентов очистки Мо-99 от радионуклидов I-131 и Ru-103

Радионуклид	Требуемый $K_{оч}$	Лабораторные эксперименты		Натурные эксперименты	
		I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
I-131	$>2 \cdot 10^4$	250-1000	3-14	100	10-100
Ru-103	$>3 \cdot 10^3$	1000	15-100	1500	100

Как видим, $K_{оч}$ (3–14) на второй, аффинажной стадии, резко отличается от $K_{оч}$ (250–1000) на первой стадии. Наблюдается невоспроизводимость результатов $K_{оч}$ от йода и рутения, особенно на второй стадии в лабораторных и натуральных экспериментах.

Возможна замена сорбента Т-5 на второй стадии повторного концентрирования на сильнокислотный катионит Purolite S-957. Это позволит увеличить $K_{оч}$ по йоду, рутению, цирконию, ниобию. Полученный в лабораторных экспериментах выход - 0,97, говорит об однозначной возможности реализации стадии десорбции Мо с Purolite S-957 бессолевым реагентом – NH_4OH с последующей сублимационной очисткой Мо-99. Таким образом, организация второго цикла сорбции на катионите Purolite S-957 может быть альтернативой сорбенту Т-5 в предлагаемых и вновь разрабатываемых технологиях выделения молибдена.

Разработана перспективная технологическая схема получения концентрата Мо-99. Используем сорбционное концентрирование Мо-99 из раствора, образующегося после растворения мишени, неорганическим сорбентом Т-5(650) в режиме фронтальной хроматографии рис. 19, скорости аналогично табл. 12.

Степень десорбции Мо-99 раствором 0,5 М NaOH при температуре 75 ± 5 °С составляет не менее 0,95. Таким образом, за 4 ч получаем концентрат Мо-99 в первой горячей камере. Для достижения требуемого коэффициента очистки по йоду и по другим ПД целесообразно предусмотреть дополнительные стадии. Можно добавить стадию сублимационной очистки Мо-99 и получать продукт с большим запасом по всем нормируемым примесям, но организация высокотемпературного процесса в горячих камерах – задача, требующая значительных технических усилий и материальных затрат. Более простым путем достижения требуемых $K_{оч}$ по йоду является введение стадии очистки щелочных элюатов на сорбенте Т-5(Ag). Затем проводим раскисление азотной кислотой до pH 0–0,5 и полученный кислый раствор подают во вторую аффинажную камеру.

Аффинаж во второй камере проводим по аналогичным процедурам, ~ 1,5 литра кислого раствора пропускаем через вторую колонку с сорбентом Т-5(650). Таким образом, за ~3 ч получаем очищенный концентрат Мо-99 во второй аффинажной горячей камере. Общее время всех процедур составит примерно $4+1+3 = 8$ ч.

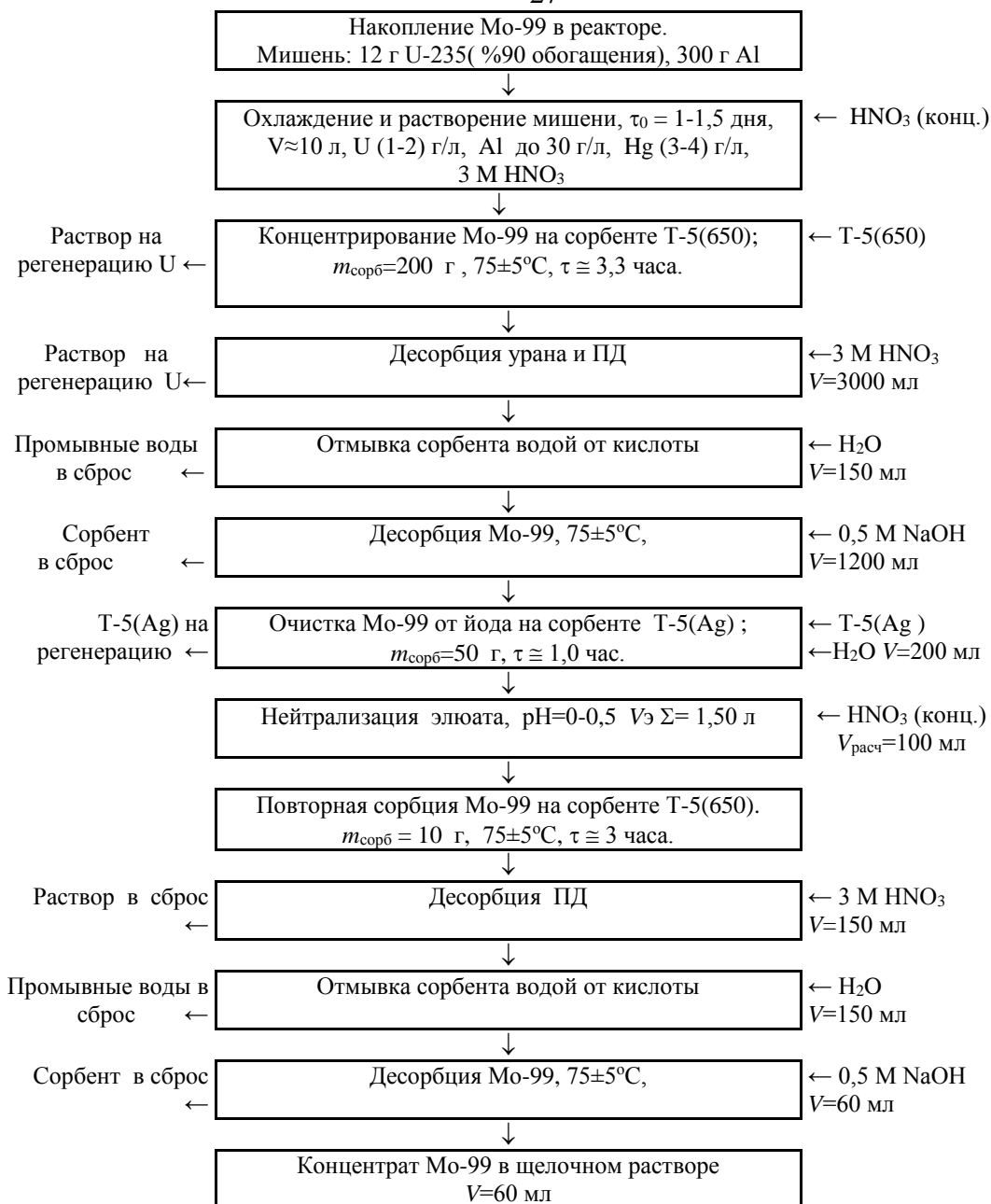


Рисунок 19 – Технологические операции по выделению и очистке ⁹⁹Mo

Предлагаемая технология позволяет с высокими показателями выделять молибден за две стадии сорбции - десорбции. Ожидаемый выход молибдена более 0,85. Потери урана при выделении молибдена, не подлежащие возврату – не более 0,10%.

Время проведения всех операций 8–9 ч при степени концентрирования молибдена 160. Коэффициент очистки на первой стадии от йода составляет 100, от рутения $K_{оч}$ 1000, дополнительная очистка от йода $K_{оч}$ 50, на второй стадии очистка от йода $K_{оч}$ 20, от рутения $K_{оч}$ 100. Суммарная предполагаемая очистка по всей сорбционной технологии составит: от йода $K_{оч}=100 \cdot 50 \cdot 20=10^5$, от рутения $K_{оч}=1000 \cdot 100=10^5$.

Количество образующихся радиоактивных отходов в предлагаемой технологии минимально; высокоактивные всего 13 л, что составляет 10 л раствора после растворения мишени плюс 3 л раствора 3 моль/л HNO₃ от десорбции урана и ПД, среднеактивные всего 5,1 л, что составляет 3 л раствора после отмывки сорбента водой от кислоты на первой стадии плюс 1,5 л раствора, раскисленного азотной кислотой до

pH 0–0,5, после сорбции на второй стадии плюс растворы промывной кислоты и воды по 0,3 л со второй стадии.

Предлагаемая технология выделения молибдена из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с применением сорбентов Т-5, при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство Мо-99 медицинской чистоты.

В главе V приводятся результаты разработки метода сорбционного извлечения Мо-99 из растворного топлива гомогенного реактора с использованием неорганических сорбентов «Термоксид».

В период с 1999 по 2005 год кафедра радиохимии УГТУ-УПИ была привлечена к сотрудничеству в области разработки технологии извлечения Мо-99 из растворного топлива гомогенного реактора «Аргус» мощностью 20 кВт расположенного в НИЦ «КИ». Для технологии извлечения Мо-99 из растворного топлива гомогенного реактора специалистами «КИ» сформулированы требования, обеспечивающие радиационную и ядерную безопасность процесса функционирования реактора: степень извлечения Мо-99 из облученного топлива - не ниже 90%; потери урана в одном цикле выделения молибдена – не более 0.01%.

Для уточнения значения коэффициента распределения сорбентов Т-5, Т-52 в топливном растворе UO_2SO_4 (80 г/л, pH=1) и оценки форм состояния Мо-99 получены изотермы сорбции в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ » (рис. 20). Обработка изотерм методом наименьших квадратов дает параметры уравнения закона Генри $\lg \varepsilon = (1,04 \pm 0,04) \lg [m] + (2,8 \pm 0,2)$ для Т-5, и $\lg \varepsilon = (1,20 \pm 0,20) \lg [m] + (3,35 \pm 0,30)$ для Т-52. Значение коэффициента «а» в уравнении, в пределах погрешности эксперимента равно 1, что свидетельствует о молибдене как моносорбционном или лабильном сорбате. Коэффициент распределения Мо-99 для сорбента Т-5 составляет около 1000 мл/г, для Т-52 более 2000 мл/г.

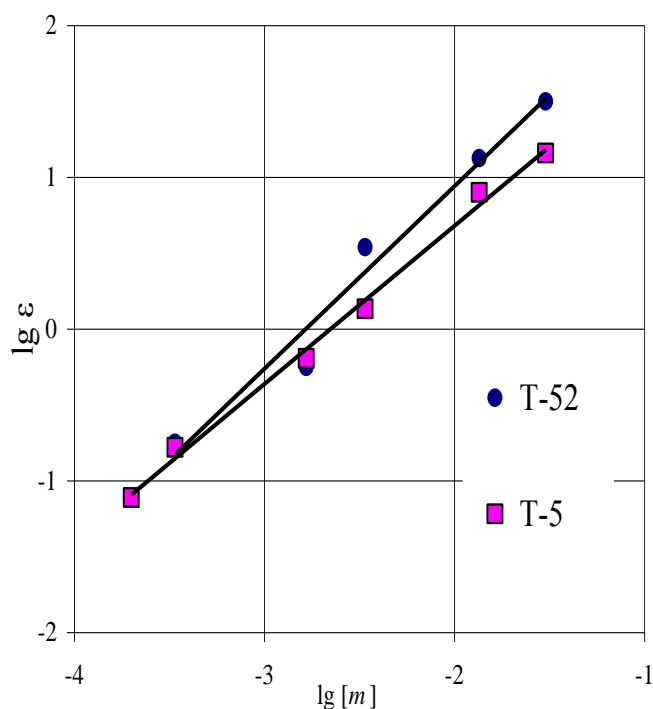


Рисунок 20 – Изотермы сорбции Мо-99 сорбентами Т-5 и Т-52

Режим рециркуляции, при данной конструкции гидравлического контура реактора «Аргус», представляется единственно возможным способом концентрирования молибдена из топливного раствора. Из проведенных кинетических

исследований следует, что для молибдена типичен внешнекинетический режим сорбции и в сульфатных средах перераспределение несорбируемых форм в сорбируемые идет с меньшей скоростью, чем скорость сорбции. Таким образом, для увеличения степени извлечения молибдена необходимо обеспечить большее время контакта сорбента с топливным раствором, что наилучшим образом реализуется в режиме рециркуляции.

Типичные результаты сорбции молибдена в режиме рециркуляции приведены на рис. 21. Из представленных результатов следует, что при $V/m=100$ мл/г степень извлечения Мо-99 достигает 92% после $n=6-7$ циклов рециркуляции (соответствует k_d более 1150 мл/г). Повышение температуры процесса сорбции приводит к увеличению степени извлечения за счет улучшения кинетики процесса ($S=0,94$, k_d более 1570 мл/г). Для условий сорбции $V/m=200$ мл/г за 5 циклов рециркуляции удается достичь практически равновесной величины $k_d=1050$ мл/г ($S=0,84$). При выбранных соотношениях $V/m=100-200$ мл/г и скорости пропускания раствора 20 мл/мин·см² для достижения равновесных k_d достаточно 5–8 циклов рециркуляции.

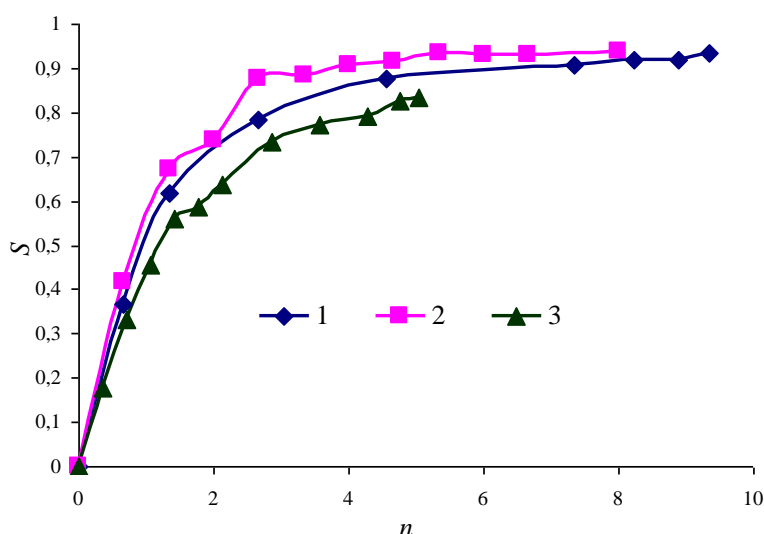


Рисунок 21 – Сорбция Мо-99 сорбентом Т-5 из раствора сульфата уранила с $pH=1$ и $C_u=80$ г/л в режиме рециркуляции. Скорость пропускания раствора: 20 см/мин. Температура: 1, 3 - 20°C; 2 - 60°C; 1,2 - $V/m=100$ мл/г, 3- $V/m=200$ мл/г

Для определения параметров процесса концентрирования молибдена необходимо определить степень его десорбции из сорбента Т-5 в режиме фронтальной хроматографии, типичные результаты (для 4 параллелей) приведены на рис. 22. Среднее значение десорбции молибдена раствором 1 М NaOH в количестве 10 к. о. составляет $0,90 \pm 0,05$.

Таким образом, проведенные исследования по статике и динамике сорбции и десорбции ⁹⁹Мо позволили перейти к определению параметров технологической схемы выделения молибдена непосредственно в реакторном эксперименте с использованием демонстрационного ядерно-технологического комплекса для производства ⁹⁹Мо.

В первоначальном варианте (№ 1) гидравлический контур реактора «Аргус» ($V_0=21$ л – объем растворного топлива) включал сорбционную колонку с объемом загрузки органического сорбента «Бокс» $V_c = 1$ л, высота загрузки сорбента $h = 30$ см, площадь поперечного сечения колонки $S_k = 33$ см². Эксперименты показали, что этот сорбент не выдержал радиационной нагрузки в условиях облученного растворного топлива реактора «Аргус» и разрушился. Объем дистиллированной воды в конденсатосборнике – $V_{\text{конденсата}} = 1$ л.

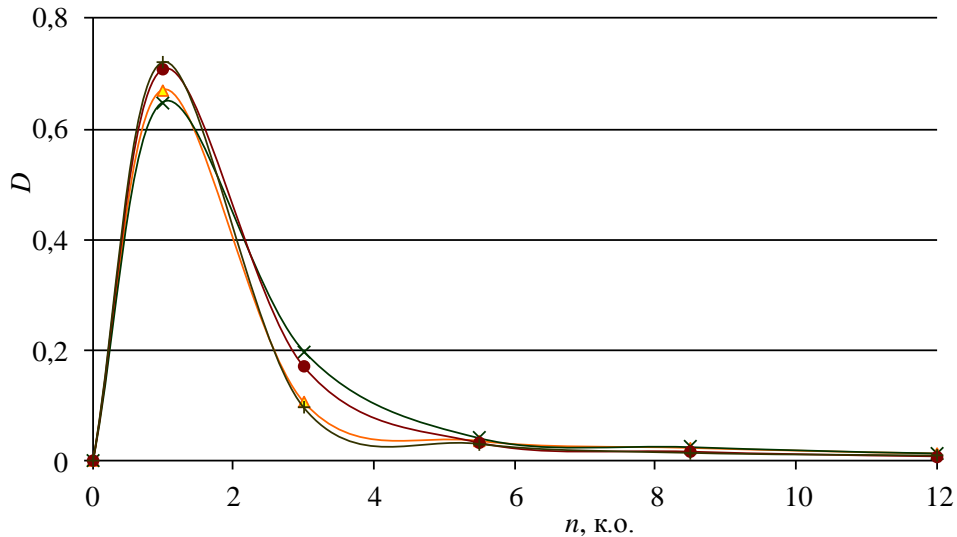


Рисунок 22 – Выходные кривые десорбции молибдена с сорбента Т-5 раствором 1 М NaOH

На основании лабораторных исследований оценена возможность замены сорбционной колонки № 1 на колонки других размеров (табл. 16), сохраняя заданные параметры сорбционного концентрирования ^{99}Mo с учетом свойств предлагаемого радиационно устойчивого сорбента Т-5.

Как следует из табл. 16, при коэффициенте распределения Мо-99 1000 мл/г, и соотношении $V/m \geq 100$ мл/г, S молибдена составляет более 90%, что позволяет перейти к разработке схемы концентрирования Мо-99 из растворного топлива в варианте сорбционной колонки № 2.

Таблица 16 – Основные характеристики процесса сорбционного концентрирования Мо-99 из растворного топлива с использованием колонок различных размеров

Вариант сорбционной колонки ($H \cdot S_k$)	V_c , см ³	(V_p/V_c)	k_d , мл/г	n , для $S^{\text{Mo-99}} \geq 90\%$	$V_{\text{конденсата}}/V_{\text{сорбента}}$	t , ч, для $S^{\text{Mo-99}} \geq 90\%$
1 (30*33)	1000	20	180	3	1	1,52
2(30*6)	180	111	999	6-8	5,6	16,67
3(30*3)	90	222	1998	6-8	11,1	33,33

Разработанный технологический регламент предназначался для получения опытной партии Мо-99 на реакторе “Аргус” НИЦ КИ в 2000 г.

Технологические операции на реакторной петле (рис. 23) направлены на получение первого концентрата Мо-99 из облученного растворного топлива после его выдержки для распада короткоживущих ПД. Для извлечения Мо-99 из растворного топлива использовали сорбционное концентрирование на Т-5 в режиме рециркуляции. Далее сорбционную колонку отсоединяли от гидравлического контура реактора, помещали в транспортный контейнер и доставляли в комплекс горячих камер. Затем колонку последовательно промывали раствором 1 моль/л HNO_3 и водой. Из кислого элюата проводили регенерацию урана. Концентрат Мо-99 на сорбенте Т-5 передавали в ГК-2 для аффинажа (рис. 24, 25).

Регенерация урана с целью возврата его в растворное топливо в каждом последующем цикле выделения Мо-99 совмещена с операцией подготовки сорбента Т-5. Данные операции позволяют свести уровень потерь урана до 0,01%, как и требуется для штатной работы реактора.

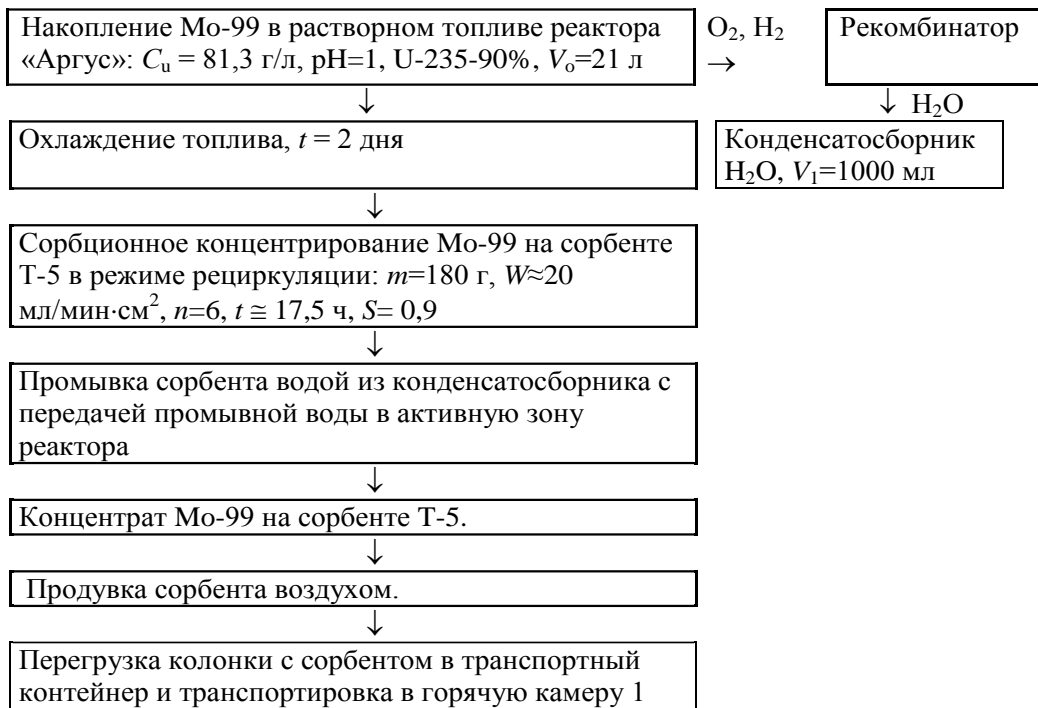


Рисунок 23 – Технологические операции в реакторном отсеке

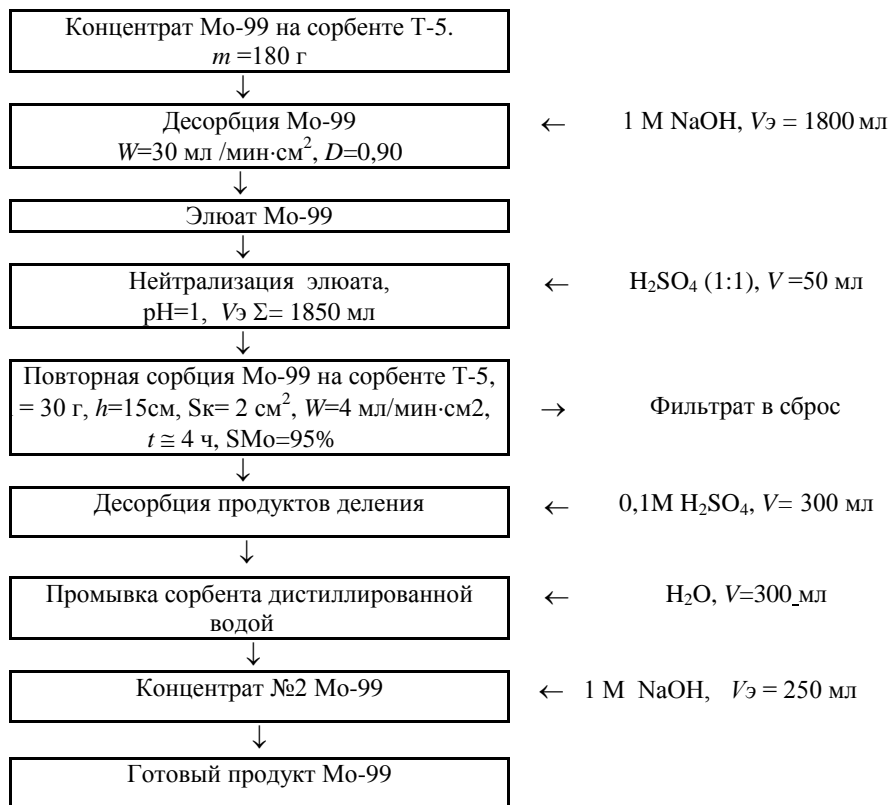


Рисунок 24 – Регенерация урана с целью возврата его в растворное топливо

В ГК 2 получаем конечный концентрат ^{99}Mo (рис. 25). Предполагаемый выход при выделении Мо-99 из растворного топлива более 0,90. По всей технологической схеме (два этапа сорбции и два этапа десорбции) выход Мо-99 составит $0,90 \cdot 0,90 \cdot 0,95 \cdot 0,90 = 0,70$. Таким образом, за 17,5 ч выделяют молибден из растворного

топлива. Регенерацию урана проводят примерно за 5 ч. Общее время выделения молибдена не превышает одних суток.

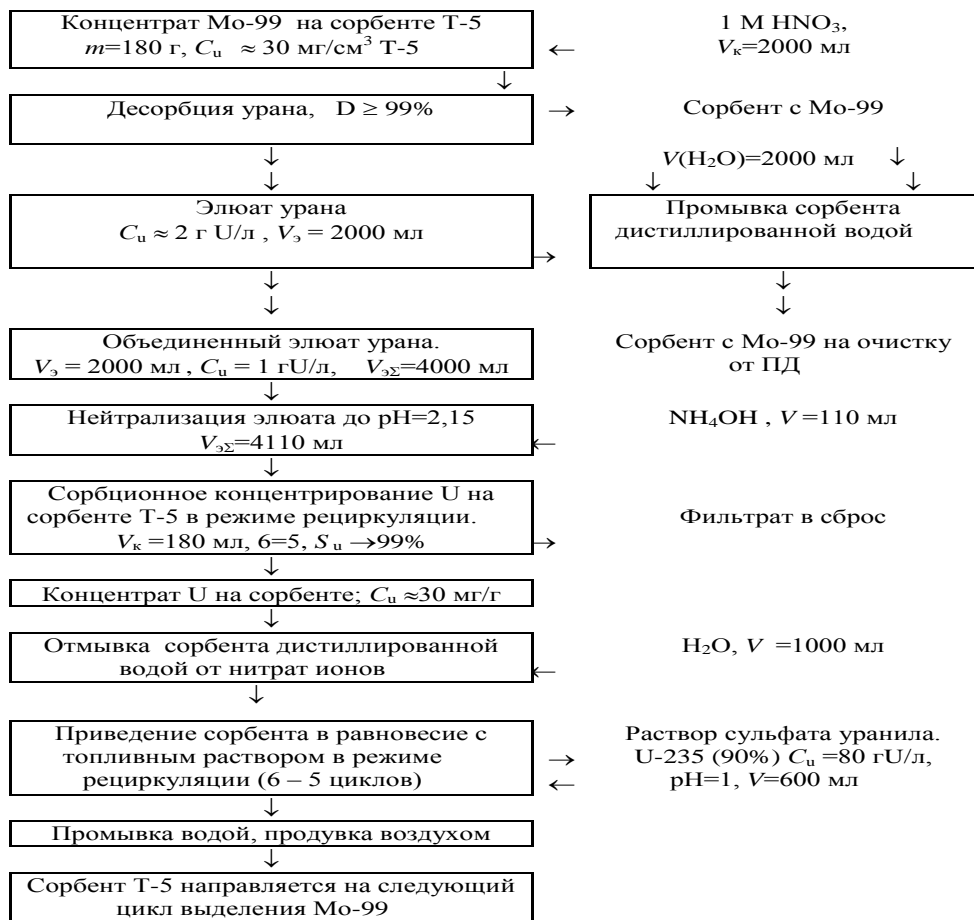


Рисунок 25 – Очистка Мо-99 от примесей в горячих камерах № 1 и № 2

Эксперименты на реакторе «Аргус» по выделению Мо-99, полностью удовлетворяют требованиям по выходу молибдена в концентрат ($S > 90\%$). В это же время ампульные эксперименты по моделированию стадий аффинажной очистки продемонстрировали высокие показатели.

Таблица 17 – Коэффициенты очистки Мо-99, (сорбция, водная промывка, десорбция 1 М NaOH)

ПД	I-131	Ru-103	Zr-95	Nb-95	Sn-125
Коэффициент очистки	1300 ($\pm 10\%$)	2300	68000	3500	20

Полученные (табл. 17) коэффициенты очистки Мо-99 от основных ПД значительно выше тысячи даже за одну стадию. При двухстадийной схеме получения концентрата Мо-99 в щелочном растворе суммарная предполагаемая очистка от радионуклидов, представляющих большую опасность загрязнения составит не менее: от йода $100 \cdot 100 = 10^4$, рутения $1000 \cdot 50 = 5 \cdot 10^4$. Данные коэффициенты очистки позволяют получать Мо-99 медицинской чистоты, что и было продемонстрировано в полупромышленных экспериментах.

В течение 2000-2010 годов на реакторе «Аргус» НИЦ КИ были проведены различные эксперименты, в том числе два полноразмерных полупромышленных (для получения опытных партий 99Mo). Реактор непрерывно работал пять суток. Анализ полученного молибдена в НИЦ КИ, а также в сторонних организациях в ГНЦ РФ – ФЭИ, в бельгийском институте радиоэлементов во Флерусе, в Арагонской

национальной лаборатории показал – качество получаемого Мо-99 по двухстадийной схеме с применением неорганического сорбента Т-5 с запасом удовлетворяет международным требованиям по радионуклидной чистоте.

Следующим этапом исследований является разработка технологии выделения молибдена для гомогенного реактора на низкообогащенном урановом топливе (НОУ). При этом встают две главные проблемы. Первая – выбор типа и концентрации топливного раствора с точки зрения обеспечения неизменности его физико-химических свойств (растворы уранилсульфата UO_2SO_4 или уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$). Вторая – выбор сорбента, наиболее полно проявляющего радиационную устойчивость, специфичность и селективность в этих растворах.

Для детального определения специфичности и селективности сорбентов Т-5 и Т-52 к Мо-99 в сульфатных и нитратных растворах исследовали зависимости коэффициента распределения Мо-99 и содержания урана в сорбентах от концентрации урана в растворе. Результаты сорбции молибдена сорбентами «Термоксид» из растворов различного состава приведены на рис. 26. Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации урана в растворном топливе наблюдается значительное уменьшение коэффициента распределения молибдена для всех сорбентов. В азотнокислых растворах сорбенты Т-5 и Т-52 имеют намного большую величину k_d по сравнению с сернокислыми. В исследуемых растворах, во всем диапазоне концентраций урана, сорбент Т-52 имеет большую специфичность к Мо-99, чем Т-5.

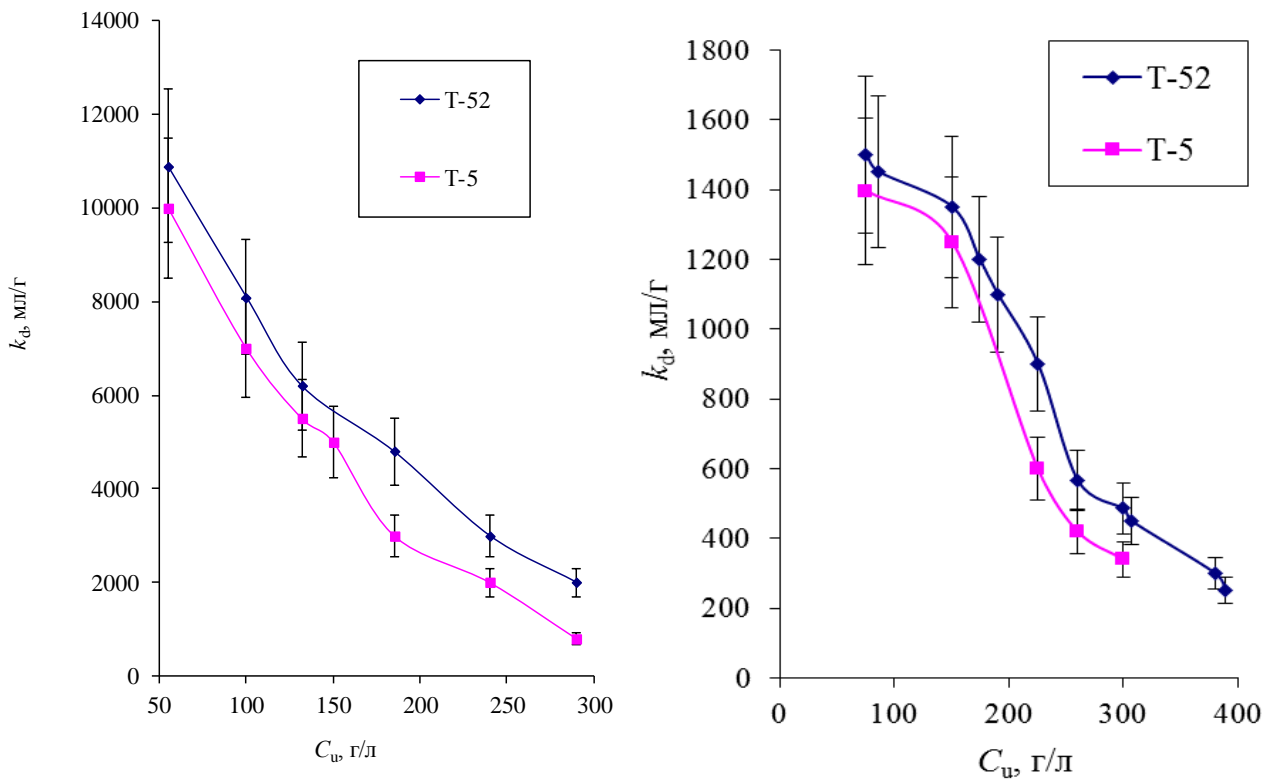
Даже при большой концентрации урана 300 г/л коэффициент распределения для сорбентов Т-5 и Т-52 сохраняет значения (450 ± 150) мл/г, что технологически вполне приемлемо для организации сорбционного выделения Мо-99 из уранил сульфатного НОУ-топлива. Концентрация урана C_T в сорбентах Т-52 и Т-5 не превышает 30 мг/г и практически не зависит от концентрации урана в растворе, что свидетельствует о достижении предельной емкости сорбентов. Степень извлечения урана изменяется от 0,15 до 0,04 % при увеличении концентрации урана в растворе.

Из приведенных на рис. 26 данных видно, что азотнокислые среды являются предпочтительными по сравнению с сернокислыми для эффективного выделения Мо-99 из растворного топлива. Для сорбента Т-52 коэффициент распределения превышает 1000 мл/г вплоть до концентраций урана 300 г/л. Сорбент Т-5 существенно уступает сорбенту Т-52 по специфичности к Мо-99 в области высоких концентраций урана, с уменьшением концентраций урана менее 100 г/л снижается и разница между ними. Поглонительная способность обеих марок сорбентов по отношению к урану существенно не отличается для сернокислой среды, так как определяется объемом порового пространства сорбента.

Сорбенты Т-5, Т-52 пригодны для разработки технологии выделения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного реактора. С точки зрения достижения лучших параметров выделения молибдена (максимальная величина k_d) необходимо использовать азотнокислые растворы, однако для них не решены проблемы радиационной устойчивости. Поэтому на данном этапе разработки технологии для НОУ-топлива остается возможным использовать только сернокислые растворы.

Реализовать технологию выделения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного реактора можно несколькими путями. Самый простой вариант при переводе реактора «Аргус», без изменения геометрических размеров реактора, на низкообогащенное уранилсульфатное топливо «Аргус-М». В результате перевода получаем самый сложный для технологии извлечения молибдена из топливного раствора вариант реактора с объемом активной зоны $V_0=24$ л и концентрацией урана 360 г/л. При достигнутых показателях специфичности сорбента Т-52 по отношению к Мо-99, при

столь высокой концентрации урана, минимально необходимое количество сорбента для обеспечения 90% извлечения Мо-99 составляет 540 г.



а)

б)

Рисунок 26 – Зависимость коэффициента распределения Мо-99 от концентрации урана в растворном топливе при pH=1. а)- сульфатное, б)- нитратное топливо

Второй путь, предлагает лучшие решения для технологии выделения молибдена, это увеличение объема растворного топлива до величин, обеспечивающих требуемую мощность при концентрациях урана не сильно отличающихся от реактора «Аргус».

Приняв чуть с запасом рабочую загрузку примерно 2,0 кг U-235 и удельное тепловыделение 2 кВт/л можно оценить мощности и объемы гомогенных ядерных реакторов, проектируемых специально для получения Мо-99. При проектировании таких реакторов необходимо обеспечить интеграцию реактора в реакторно-технологический комплекс. Для коммерческой наработки молибдена рассматриваются 50 – 200 кВт реакторы. Принципиально можно иметь в виду несколько возможных вариантов для проектирования реактора на НОУ–топливе. Основные характеристики вариантов перспективных реакторов в сопоставлении с ранее полученными данными для растворного ВОУ-топлива реактора «Аргус» приведены в табл. 18.

Для значимого вклада в мировое производство надо создать комплекс из нескольких гомогенных реакторов мощностью не менее 100 кВт, обязательно на НОУ–топливе (гарантировав тем самым решение проблем нераспространения ядерных материалов и возможность неограниченного экспорта Мо-99 в любые государства). Анализ всей совокупности полученных результатов и опыта эксплуатации реактора «Аргус» свидетельствует в пользу выбора уранилсульфатного НОУ топлива, вариант реактора № 3.

Таблица 18 – Сопоставление различных вариантов растворного реактора для наработки Мо-99 с определением массы и марки сорбента для его выделения

№	Мощность реактора, кВт	C_u , г/л	U-235, %	V_0 , л	Тип раствора	m , масса сорбента, г*	Сорбент	k_d , Мо мл/г	Потери U, % **
1	«Аргус», 20	81,3	90	21	UO ₂ SO ₄	190	T-5	1300	0,28
2	«Аргус-М»	360	20	24	UO ₂ SO ₄	540	T-52	400	0,16
3	100	200	20	50	UO ₂ SO ₄	350	T-52	1200	0,11
4	100	200	20	50	UO ₂ (NO ₃) ₂	100	T-52	4500	0,025
5	200	100	20	100	UO ₂ SO ₄	645	T-52	1400	0,16
6	200	100	20	100	UO ₂ (NO ₃) ₂	112	T-52	8000	0,028

* Масса сорбента (m , г) требуемая для достижения степени сорбции Мо не менее 90%

** При содержании урана в сорбенте ($C_{ту} = 25$ мг U/г сорбента), потери составят $U (\%) = 100 \cdot (C_{ту} \cdot m) / (C_u \cdot V_0)$

Выбираем сорбент Т-52, который показал самую большую специфичность к Мо-99 в сульфатных растворах. Требования для реактора на НОУ-топливе не должны отличаться от требований к реактору "Аргус". Для реактора на НОУ-топливе значение рН сульфатного раствора выбрано, как и для реактора "Аргус", рН=1. Долговременная эксплуатация "Аргус" показала, что данное значение рН удовлетворяет требованиям к коррозионной устойчивости корпуса реактора и вспомогательного оборудования.

Предлагаемая технология является одним из возможных примеров реализации процесса с акцентом на решение химических проблем выделения Мо-99 из растворного топлива. Основная последовательность операций примерно соответствует технологии предложенной для ректора "Аргус".

Реакторно-технологический комплекс должен включать помещение реактора в непосредственной близости от нескольких горячих камер (в нашем примере 3 горячие камеры). Технологические операции в ГК 1, смежное с реактором помещение, направлены на получение первого концентрата Мо-99 из облученного растворного топлива после его выдержки для распада короткоживущих продуктов деления. Для извлечения Мо-99 из растворного топлива применяется сорбционное концентрирование Мо-99 сорбентом Т-52 в режиме рециркуляции (масса сорбента $m = 350$ г). Для улучшения параметров процесса сорбцию и десорбцию проводят при повышенной температуре. Степень сорбции Мо-99 составит не менее 0,95. Десорбцию Мо-99 проводим при температуре 75 ± 5 °С раствором 0,5 М NaOH в количестве 6 колоночных объемов (D не менее 0,95). После промывки концентрата Мо-99 на сорбенте Т-52 водой из конденсатосборника с возвратом промывной жидкости в активную зону реактора и продувки воздухом колонка отключается от петли реактора и подключается к петле трубопроводов для подачи элюирующих растворов. Затем колонку последовательно промываем 1 М HNO₃ для десорбции урана и продуктов деления, затем водой. Таким образом, за ~ 13 ч мы получаем щелочной концентрат Мо-99 в ГК 1. Кислые элюаты по системе трубопроводов передаем в ГК 2 для регенерации урана, щелочной элюат передаем в ГК 3 для последующей очистки молибдена. Даже используя такие неспецифичные сорбенты к урану как Т-5, невозможно обеспечить потери урана в одном цикле выделения менее 0,01%, это связано в первую очередь с физическим поглощением урана в поровом пространстве сорбента. Операция возврата урана, поглощенного сорбентом, в топливный раствор проводим, как предложено ранее. По аналогии с реактором "Аргус" объем конденсатосборника принимаем 5 – 7% объема активной зоны реактора, но чем он больше, тем лучше для технологии выделения Мо-99.

В камере ГК 3 проводим раскисление щелочи серной кислотой до pH 1 и полученный кислый раствор подаем на вторую стадию очистки. Аффинаж проводим с сорбентом Т-52 по аналогичной процедуре. Используем термостатированную колонку с объемом загрузки $V_c=25$ г, для пропускания раствора в течении 5 циклов рециркуляции потребуется $\sim 5,0$ ч. При выбранных параметрах колонки и температуре $75\pm 5^\circ\text{C}$ степень извлечения молибдена составит $>0,95$. Затем колонку последовательно промываем $0,1$ М H_2SO_4 для десорбции продуктов деления и водой. Десорбцию Мо-99 проводим 6 к.о. раствора $0,5$ М NaOH при температуре $75\pm 5^\circ\text{C}$ (D не менее $0,95$). Таким образом, за ~ 5 ч получаем очищенный концентрат Мо-99 в виде $0,5$ М NaOH . Общее время всех процедур составит примерно $13 + 5 = 18$ ч.

Предполагаемый выход молибдена по всей технологической схеме составит более $0,80$ при степени концентрирования 280 .

ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные зависимости сорбции микроколичеств молибдена сорбентами «Термоксид» в широком диапазоне кислотности раствора и удельного содержания сорбента.

Сорбенты марок Т-5 и Т-52 проявляют высокую специфичность по отношению к молибдену в кислых и нейтральных растворах. Так в азотнокислых растворах в области плато $\text{pH}=1\div 7$ сорбент Т-5(450) имеет $k_d = 4,3 \cdot 10^4$ мл/г. Показано, что наиболее адекватно описывает экспериментальные данные модель, допускающая поглощение как катионных, молекулярных, так и анионных форм молибдена.

Методом потенциометрического титрования установлено, что, сорбент Т-5 является полифункциональным амфотерным ионообменником, выявлены три типа ионогенных групп. Выдвинуто предположение о соответствии каждой обменной группы сорбента Т-5 определенной гидроксильной группе. Подтверждена, по изотермам « $\lg C_T - \lg C_p$ », полифункциональность сорбента для молибдена, как минимум, для двух обменных центров. Для сорбентов Т-5, Т-52 в зависимости от концентрации молибдена получены и подтверждены две группы значений $k_d \approx 10^4$ мл/г, при концентрации меньше 10^{-5} М, и $k_d=1000-2000$ мл/г при концентрации 10^{-5} М. Для сорбента Т-5 наблюдается независимость емкости по молибдену в широкой области значений кислотности и природы раствора ~ 1 ммоль/г. Сорбент Т-5 характеризуется высокой термической устойчивостью обменных гидроксильных групп.

Изучена кинетика сорбции Мо-99 сорбентом Т-5 в условиях ограниченного объема раствора при различных параметрах системы. Все экспериментальные кинетические кривые описываются суммой двух экспонент. Показано, что на первом временном интервале контакта фаз от 0 до 5–10 мин. процесс сорбции лимитирует внешняя диффузия, с 10 до 40 мин скорость определяющей стадией является превращения несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим). На заключительном этапе (временной интервал от 40 мин. до 2–3 часа) процесс сорбции протекает с наименьшей скоростью и наиболее вероятными лимитирующими стадиями становятся диффузия молибдена в порах сорбента.

В сульфатных растворах уже на первом этапе наблюдается значительное уменьшение скорости сорбции Мо, при этом внешнекинетический режим становится наиболее значимым в связи с затруднениями при перераспределении несорбируемых сульфатных комплексов в сорбируемые гидроксокомплексы. Выказано предположение, что природа процесса торможения на втором этапе в сульфатных и нитратных растворах одинакова.

Максимум скорости сорбции молибдена гидроксидом титана в зависимости от величины рН азотнокислого раствора (~5,0) наблюдается при минимальном отрицательном заряде сорбата и близок к величине рН изоэлектрической точки сорбента.

По результатам всех сорбционных экспериментов предложена схема сорбции гидроксокомплексов молибдена гидроксидом титана. Согласно этой схеме, возможно одновременное перераспределение и сорбция сорбирующихся форм состояния молибдена MoO_2OH^+ , H_2MoO_4 , HMoO_4^- . Конечным продуктом сорбции молибдена является молибдат титана.

Предложена методика исследования межфазного распределения радиоактивного йода в системе жидкость–газ. Показано, что в отсутствие окислительно-восстановительных реакций максимальная степень перехода йода в газовую фазу наблюдается для сернокислых и азотнокислых растворов при $\text{pH} \leq 1,5$. В слабокислой, нейтральной и щелочной средах переход йода в газовую фазу незначителен и составляет менее 5 %. Найдены условия стабилизации форм состояния йода в присутствии окислителей и восстановителей при различной кислотности раствора.

Изучено сорбционное поведение радионуклидов йода и рутения при получении концентратов Мо-99 как наиболее значимых продуктов его загрязнения. Максимальная очистка Мо-99 от радионуклидов йода наблюдается в сернокислых растворах, для них вероятность образования наиболее специфичной к гидроксиду титана формы IO_3^- минимальна. Для рутения наибольшая очистка имеет место в сернокислых растворах.

Сорбенты «Термоксид», модифицированные серебром, пригодны для селективной сорбции йода только в щелочной среде (0,3–0,5 М NaOH), наилучший результат по выделению йода получен для Т-5(Ag), коэффициент распределения йода 2000–3000 мл/г. Предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте Т-5(Ag), позволяющая увеличить чистоту концентрата молибдена по йоду в 20 раз.

Разработана технологическая схема получения концентрата Мо-99 из растворов после переработки мишеней ПО Маяк с применением сорбента Т-5. В двухстадийной схеме выделения молибдена достигаются следующие $K_{\text{оч}}$: для йода и рутения не менее 10^5 , при выходе молибдена в конечный концентрат не менее 85%. Предлагаемая технология выделения молибдена при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство молибдена-99 медицинской чистоты. Предложены пути модернизации и улучшения технологии с учетом меняющихся требований производства. Рассмотрена возможность замены неорганического сорбента Т-5 катионообменной смолой на втором цикле концентрирования Мо-99.

Разработана технологическая схема выделения препарата молибден-99 из растворного топлива реактора «Аргус» НИЦ «КИ». Проведены испытания технологии на модельных растворах и реальных образцах облученного растворного топлива реактора «Аргус». Показана работоспособность технологической схемы, выход Мо-99 при выделении из растворного топлива более 90%, а по всей технологической схеме (два этапа сорбции и два этапа десорбции) выход Мо-99 составляет 70%. Результаты анализа, полученного Мо-99 в НИЦ КИ, а также в сторонних организациях (в ГНЦ РФ – ФЭИ, в бельгийском институте радиоэлементов во Флерусе, в Арагонской национальной лаборатории) свидетельствуют, что Мо-99 по всем контролируемым параметрам с запасом соответствует международным требованиям по радионуклидной чистоте.

Выбран сорбент Т-52, имеющий максимальный коэффициент распределения по отношению к Мо-99 в концентрированных растворах урана более 100-200 г/л, для технологии извлечения Мо-99 из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора. Проведен сравнительный анализ использования сульфатных и нитратных растворов для технологий наработки и извлечения Мо-99 из топлива гомогенного растворного реактора. Предложены оптимальные условия выделения молибдена из НОУ-топливного раствора. Показана необходимость применения комплексного подхода при проектировании гомогенного растворного реактора и разработке технологии выделения Мо-99.

Предложен оптимальный состав растворного топлива коммерческого реактора для производства ^{99}Mo , исходя из планируемой мощности 100 кВт: сернокислый раствор урана (20% U-235) с концентрацией 200 г/л и 0,1 моль/л по серной кислоте.

Предложена технологическая схема переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при реализации технологических операций выделения Мо-99 из уранил-сульфатного раствора.

Основные публикации по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Денисов Е.И. Радиохимическое исследование гидроксидных пленок. VI. Коллоидно-химические закономерности формирования слоев гидроксида титана из растворов титана (III) / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Ю.В. Егоров, Т.А. Недобух // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – N 3. – С. 248 – 253 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.)
2. Денисов Е.И. Радиохимическое исследование гидроксидных пленок. VII. Электронно-микроскопическое изучение структуры осадков и пленок гидроксида титана / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Ю.В. Егоров, Т.А. Недобух // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – N 3. – С. 254 – 260 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.)
3. Денисов Е.И. Исследование механизма сорбции молибдена гидратированным оксидом титана / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Л.М. Шарыгин // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ. – 2004. – № 17(47). – С. 137–142 (0,3 п.л. / 0,2 п.л.)
4. Денисов Е.И. Исследование механизма сорбции молибдена гидратированным оксидом титана методом кинетики сорбции / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, М.Л. Зеленская, М.С. Сагалова, Л.М. Шарыгин // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ. – 2004. – №17 (47). – С. 143–149 (0,3 п.л. / 0,15 п.л.)
5. Денисов Е.И. Исследование поведения рутения в азотнокислых растворах / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Е.А. Давыдова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – № 6. – С. 996–1000 (0,3 п.л. / 0,2 п.л.)
6. Денисов Е.И. Исследование форм состояния Мо-99 в азотнокислых растворах / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Л.М. Шарыгин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – № 6. – С. 911–916 (0,25 п.л. / 0,15 п.л.)
7. Денисов Е.И. Влияние форм состояния молибдена на его извлечение гидроксидными сорбентами / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Л.М. Шарыгин // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – N 1. – С. 59–66 (0,4 п.л. / 0,25 п.л.) (Scopus).
8. Денисов Е.И. Кинетика сорбции ^{99}Mo сорбентом на основе гидратированного диоксида титана / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – N 6. – С. 540–547 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.) (Scopus).
9. Денисов Е.И. Исследование межфазного распределения иода в процессе получения концентрата ^{99}Mo / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков, М.В. Логунов, Ю.А.

Ворошилов // Радиохимия. – 2017. Т. – 59. – N 4. – С. 331–339 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.) (Scopus).

10. Денисов Е.И. Исследование влияния рН азотнокислого раствора на кинетику сорбции ^{99}Mo гидроксидом титана / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – N 1. – С. 27–34 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.) (Scopus).

11. Денисов Е.И. Сорбция молибдена гидроксидом титана / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – N 4. – С. 332–339 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.) (Scopus).

12. Денисов Е.И. Изучение возможности использования некоторых катионитов в технологии выделения и отчистки молибдена-99 / Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, **Е.И. Денисов**, С.К. Вовк, П.В. Терехов // Химическая технология. – 2018. – №1. – С. 27–34 (0,4 п.л. / 0,2 п.л.)

13. Денисов Е.И. Выбор оптимального состава растворного топлива гомогенного реактора и сорбента марки «Термоксид» для извлечения ^{99}Mo / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – N 5. – С. 464–469 (0,3 п.л. / 0,2 п.л.) (Scopus)

Патенты

14. Патент № 6337055 США. Inorganic sorbent for molybdenum-99 extraction from irradiated uranium solutions and its method of use / Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Т.А. Недобух, Л.М. Шарыгин. Оpubл. 08.02.2002.

15. Патент на изобретение № 2288516 Российская Федерация. Способ получения концентрата радионуклида ^{99}Mo / С.И. Ровный, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Л.М. Шарыгин, К.В. Бугров, В.Б. Никипелов. Оpubл. 27.11.2006, Бюл. № 33.

16. Патент на изобретение № 2560966 Российская Федерация. Способ получения препарата ^{99}Mo / С.В. Баранов, Г.Ш. Баторшин, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, **Е.И. Денисов**, и др. Оpubл. 20.08.2015, Бюл. № 23.

Статьи в других изданиях

17. Денисов Е.И. Разработка технологии выделения радионуклида молибден-99 на основе неорганического сорбента "Термоксид-5" / Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, С.И. Ровный, Н.Д. Бетенеков, **Е.И. Денисов**, Л.М. Шарыгин, К.В. Бугров, В.Б. Никипелов // Вопросы радиационной безопасности. – 2008. – № 2. – С. 16–26 (0,5 п.л. / 0,25 п.л.)

18. Денисов Е.И. Разработка технологии выделения молибдена-99 из растворного топлива реактора «АРГУС» / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков, Л.М. Шарыгин, П.П. Болдырев, С.В. Мясников, В.А. Павшук // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 4. – С. 46–55 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.)

19. Денисов Е.И. Разработка технологии извлечения Mo-99 из низкообогащенного уранового топлива гомогенного растворного реактора / **Е.И. Денисов**, Н.Д. Бетенеков, Л.М. Шарыгин, П.П. Болдырев, С.В. Мясников, В.А. Павшук // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 4. – С. 56–65 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.)

Автор признателен Н.Д. Бетенекову за долгий, творческий путь, пройденный вместе. Автор благодарен всем коллегам и соавторам публикаций за участие в исследованиях и ценные советы, полученные при обсуждении результатов.

Список цитированной литературы

1. Росатом сертифицирует производство молибдена-99 для медиков США и Европы [Электронный ресурс]: <https://ria.ru/atomtec/20170530/1495391852.html> html (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
2. Росатом намерен опробовать реактор для наработки молибдена-99 в 2018 году [Электронный ресурс]: <http://www.atomic-energy.ru/news/2017/09/26/79607> html (дата обращения: 1 ноября 2018 г)
3. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.–М: Атомиздат, 1979.– 192 с.