

УДК 621.039.574:661.877

© 2008

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА МОЛИБДЕН-99 НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА “ТЕРМОКСИД-5”

*Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, С.И. Ровный, К.В. Бугров, В.Б. Никителов*

*Россия, г. Озерск, ФГУП “ПО “Маяк”*

*Н.Д. Бетенев, Е.И. Денисов*

*Россия, г. Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ*

*Л.М. Шарыгин*

*Россия, г. Заречный, ЗАО НПФ “ТЕРМОКСИД”*

Изучено влияние состава и условий синтеза неорганического сорбента “Термоксид-5” на его растворимость и сорбционные свойства по отношению к  $^{99}\text{Mo}$ . Показана возможность многократного использования материала с приемлемым выходом целевого компонента. На основании результатов лабораторных исследований разработана двухциклическая технологическая схема выделения  $^{99}\text{Mo}$  из раствора продуктов деления урана. Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии на оборудовании установки “Молибден” завода РТ-1. Результаты испытаний показали принципиальную возможность организации производства радионуклида  $^{99}\text{Mo}$  с применением нового сорбционного материала. Предложены пути повышения качества препарата  $^{99}\text{Mo}$ .

Прикладное значение изотопа  $^{99}\text{Mo}$  определяется получением из него нуклида  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , который в последнее время остается наиболее широко используемым в ядерной медицине радионуклидом. Это объясняется практически идеальным сочетанием его ядерно-физических свойств с возможностью ежедневного получения радионуклида  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  из генератора на основе  $^{99}\text{Mo}$  непосредственно в клинике и синтеза большого количества простых и комплексных соединений, коллоидных препаратов, которые могут быть использованы в самых различных клинических процедурах. В настоящее время мировое потребление радионуклида  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  превышает 200000 Ки в год. Поэтому производство  $^{99}\text{Mo}$  остается крайне актуальной задачей, а продукция имеет постоянный спрос на рынке.

Основными считаются два направления получения  $^{99}\text{Mo}$ : “делительный” – из продуктов деления (ПД) урана по реакции  $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$  и “активационный” – путем накопления  $^{99}\text{Mo}$  по реакции  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ . И в том и в другом случае мишень необходимо облучать [1].

Существенное различие этих двух способов получения заключается в том, что “делительный”  $^{99}\text{Mo}$  получается практически без носителя. Это позволяет нарабатывать препарат с удельной активностью в десятки тысяч Ки/г  $^{99}\text{Mo}$ , который можно использовать в генераторах  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  различных типов. При этом необходимо выделить молибден из суммы ПД, что требует использования радиохимических методов, обеспечивающих высокую селективность выделения. По второму способу можно наработать  $^{99}\text{Mo}$  с максимальной удельной активностью в несколько единиц Ки/г, это облегчает радиохимическую переработку мишени, но резко осложняет процедуру изготовления генераторов  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

Способ получения молибдена из ПД урана обеспечивает возможность наработки больших количеств целевого радионуклида (до десятков тысяч кюри за один технологический цикл). Однако процесс переработки ядерного (уранового) горючего связан с рядом проблем, среди которых вопросы обращения с осколочными

примесными радионуклидами (в газообразном, жидком, твердом состоянии), вопросы очистки конечного продукта  $^{99}\text{Mo}$  от ПД, а также от альфа-радионуклидов, к содержанию которых в препарате  $^{99}\text{Mo}$  предъявляются очень жесткие требования. Все это является сдерживающими факторами для применения данной технологии.

Определенные преимущества имеет метод выделения  $^{99}\text{Mo}$  из жидкого топлива гомогенных ядерных реакторов [2]. Однако трудности при проектировании и эксплуатации последних сдерживают их широкое практическое использование.

Известно большое количество способов получения концентрата  $^{99}\text{Mo}$  высокой чистоты, включающих растворение облученной урановой мишени в азотной кислоте и последующее выделение целевого компонента методом экстракции [1]. Недостатками указанных методов являются загрязнение препарата  $^{99}\text{Mo}$  растворенными экстрагентами и относительно низкая радиационная устойчивость органических соединений [3]. По этой же причине органические ионообменные смолы также нашли ограниченное применение в технологиях выделения  $^{99}\text{Mo}$  из облученного урана.

В частности, на ФГУП «ПО «Маяк» разработана сорбционная технология, наработка препарата  $^{99}\text{Mo}$  в которой осуществляется по технологической схеме, включающей три сорбционных цикла с использованием фосфорорганического катионита КРФ-20т-60 и аллюмогеля. В среднем продолжительность процесса составляет от 35 до 40 ч, при этом технологический выход  $^{99}\text{Mo}$  в конечный продукт может достигать 80 % [4].

Основными недостатками технологии является продолжительность и трудоемкость процесса, данная технология не позволяет производить препарат фармакопейного качества без дополнительных изменений технологической схемы. Кроме этого, запасы используемого в технологии катионита КРФ-20т-60 на заводе ограничены, сорбент в настоящее время не производится. Применяемый неорганический сорбент оксид алюминия обладает низкой устойчивостью в кислых и щелочных растворах, что не позволяет использовать данный материал многократно.

Решением указанных проблем может быть применение новых сорбционных материалов.

Как уже было отмечено, сорбент для выделения  $^{99}\text{Mo}$  должен обладать следующими свойствами: высокая радиационная, механическая и химическая устойчивость в кислых средах, минимально возможная поглотительная способность по отношению к урану, трансурановым элементам (ТУЭ) и ПД, а также максимально возможная специфичность к  $^{99}\text{Mo}$ .

Указанным требованиям удовлетворяет неорганический сорбент «Термоксид 5» (далее Т-5). Данный сорбент синтезирован специалистами ЗАО НПФ «ТЕРМОКСИД» на основе диоксида титана золь-гель методом [5, 6] в виде сферических механически прочных гранул размером 0,2–1,0 мм. Материал может содержать от 2 до 7 % мол.  $\text{ZrO}_2$ , кроме этого в широком диапазоне может варьироваться температура термообработки гель-сфер, что позволяет значительно менять его сорбционные и другие свойства.

Выявление влияния этих факторов на свойства сорбента Т-5, а также разработка технологии получения концентрата  $^{99}\text{Mo}$  на его основе, являлись задачей настоящих исследований.

### *Основные результаты*

На первом этапе исследований в статических условиях изучена растворимость сорбента Т-5 в зависимости от температуры его термообработки и кислотности раствора. Для этого навески различных модификаций сорбентов при соотношении фаз Ж : Т = 15 мл/г выдерживали при постоянном перемешивании двое суток в растворе соответствующей концентрации азотной кислоты. Концентрацию титана и циркония в итоговых растворах определяли фотометрическим методом. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из полученных экспериментальных данных вымывание титана и циркония из сорбентов с разным содержанием оксида циркония при малых значениях кислотности раствора и одинаковой температуре прокаливания примерно одинаково. Вымывание титана увеличивается с единиц мг/л при концентрации  $\text{HNO}_3$  0,1 моль/л до сотни мг/л в 3 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$ . При этом массовая доля вымываемых компонентов по отношению к их содержанию в исходном материале не превышает 0,2 % тита-

Таблица 1

## Растворимость образцов сорбента Т-5 в азотной кислоте

Концентрация, $\text{HNO}_3$ , моль/л	Содержание титана и циркония в выщелачивающих растворах азотной кислоты (мг/л) при соотношении Ж:Т=15 мл/г в зависимости от температуры прокаливании образца и исходного содержания $\text{ZrO}_2$ в сорбенте									
	450 °С				550 °С				650 °С	
	2 % $\text{ZrO}_2$		4 % $\text{ZrO}_2$		2 % $\text{ZrO}_2$		4 % $\text{ZrO}_2$		2 % $\text{ZrO}_2$	4 % $\text{ZrO}_2$
	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Zr	Ti	Ti
0,1	5	1	4	1	4	1	3	1	4	3
0,3	14	1	20	1	8	1	8	1	7	16
1,0	50	7	60	7	30	8	50	10	9	45
3,0	100	15	130	30	100	12	130	20	30	60

на и 1 % циркония, что позволяет использовать сорбент многократно без ухудшения сорбционных свойств.

С увеличением температуры прокаливании вымывание обоих элементов уменьшается, при этом максимальный эффект наблюдается при увеличении температуры более 550 °С. Минимальное вымывание титана и циркония в 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  отмечено у образцов, содержащих 2 % мол.  $\text{ZrO}_2$ .

С целью подтверждения возможности многоциклического использования сорбента Т-5 проведено исследование химической устойчивости сорбента в растворе азотной кислоты при многократной обработке. Для исследования использовались два образца сорбента Т-5 с содержанием диоксида циркония 2 и 5 % мол., которые предварительно прокаливали при 400 °С в течение 6 ч. Методика статических экспериментов была следующей. Навеску сорбента заливали 3 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$  (отношение Ж : Т = 2 мл/г) и выдерживали при периодическом перемешивании 24 ч, после чего определяли содержание циркония в растворе (чувствительность анализа 1 мг/л). Далее раствор сливали, сорбент промывали обессоленной водой и вновь заливали 3 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$ .

В табл. 2 приведены данные по поступлению циркония в раствор при многократном контакте сорбента с 3 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$ .

Из полученных результатов следует, что при повторных обработках сорбента кислотой как внутри одного цикла, так и при соответс-

твующих обработках в разных сорбционных циклах, поступление циркония в раствор существенно снижается. По-видимому, при первом контакте происходит растворение диоксида циркония, образующего самостоятельную фазу на поверхности сорбента. Для образца Т-5, содержащего 2 % мол. диоксида циркония (табл. 2), химическая устойчивость в растворе азотной кислоты по отношению к цирконию максимальная. В данном случае общая массовая доля выщелоченного циркония не превышает 1,6 % от его исходного количества в сорбенте.

При обработке образцов 1 моль/л раствором  $\text{NaOH}$  поступления циркония в жидкую фазу не обнаружено. Однако после данной операции наблюдается повышенная растворимость материала по отношению к цирконию при первом контакте сорбента с раствором азотной кислоты. По-видимому, при обработке крепкими растворами щелочей происходит преобразование поверхностного оксидного слоя сорбента в оксигидратную форму, обладающую более высокой растворимостью в кислоте. Последующий контакт сорбента с раствором кислоты сопровождается существенным снижением растворимости сорбента.

Таким образом, для снижения поступления циркония в концентраты необходимо проведение предварительной промывки сорбента раствором  $\text{HNO}_3$  с концентрацией от 3 до 5 моль/л для удаления избыточного  $\text{ZrO}_2$ . Это особенно целесообразно для образцов Т-5, содержащих более 4 % мол. диоксида циркония.

Таблица 2

 Результаты многократной обработки образцов Т-5, содержащих разное количество  $ZrO_2$ 

Номер цикла	Наименование операции	Концентрация циркония в растворах азотной кислоты (мг/л) от обработки образцов, содержащих	
		2 мол. % $ZrO_2$	5 мол. % $ZrO_2$
1	Первый контакт с 3 моль/л $HNO_3$	36,4	573
	Отмывка водой	–	–
	Второй контакт с 3 моль/л $HNO_3$	Не проводили	81,9
	Отмывка водой	–	–
	Третий контакт с 3 моль/л $HNO_3$	Не проводили	67,3
	Отмывка водой	–	–
	Обработка раствором 1 моль/л $NaOH$	Не обнаружено	Не обнаружено
2	Отмывка водой	–	–
	Первый контакт с 3 моль/л $HNO_3$	100	346
	Промывка водой	–	–
	Второй контакт с 3 моль/л $HNO_3$	45,5	81,9
	Промывка водой	–	–
	Третий контакт с 3 моль/л $HNO_3$	Не проводили	45,5

На следующем этапе работы, при изучении сорбционных свойств материала, представлялось интересным сравнить селективность сорбента Т-5 с хроматографической окисью алюминия по отношению к  $^{99}Mo$  в растворах с различной концентрацией азотной кислоты (табл. 3).

Таблица 3

Зависимости коэффициентов распределения  $^{99}Mo$  ( $K_d$ ) от концентрации азотной кислоты и марки сорбента

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

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

Для изучения влияния условий синтеза на сорбционные характеристики сорбента по отношению к  $^{99}Mo$  в статических условиях определены изотермы сорбции в координатах " $\lg \epsilon - \lg [m]$ ", где  $\epsilon = S/(1-S)$  – сорбционное отношение ( $S$  – степень сорбции в долях единицы),  $[m] = m/V$  – удельное содержание сорбента в гетерогенной системе (г/мл) и для каждого состава сорбентов рассчитаны параметры уравнения закона Генри  $\lg \epsilon = a \cdot \lg [m] + \lg K_d$ . Полученные данные с указанием погрешности оцененных величин " $a$ " и " $\lg K_d$ " приведены в табл. 4.

Таблица 4

 Параметры уравнения  $\lg \varepsilon = a \cdot \lg [m] + \lg K_d$  для образцов Т-5

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

Таблица 5

Результаты испытания образцов сорбента Т-5 с различной температурой прокаливания в циклах сорбции и десорбции молибдена

Температура прокаливания, °С	Выход молибдена на стадии		Общий выход молибдена (S×D)	Содержание в 3 моль/л $HNO_3$ , мг/л	
	сорбции (S)	десорбции (D)		Ti	Zr
200	0,98	0,93	0,90	1000	15
	0,99	0,96	0,95		
	0,99	0,95	0,94		
450	0,99	0,98	0,96	275	15
600	0,99	0,98	0,97	164	12
750	0,99	0,97	0,96	28	2
	0,93	0,96	0,88		
900	0,93	0,67	0,62	15	2
	0,93	0,68	0,63		

Как видно из представленных данных, в большинстве случаев параметр "а" уравнения близок к единице, что говорит о выполнении закона Генри. Все определенные значения коэффициентов распределения колеблются около значения  $10^3$  мл/г. Значимого различия величины " $\lg K_d$ " для сорбентов, прокаленных при различной температуре, не наблюдается. Для сорбента с содержанием  $ZrO_2$  2 % мол. характерны несколько более высокие значения коэффициентов распределения.

Следующим этапом в решении поставленной задачи явилось определение влияния температуры обработки сорбента Т-5 на его растворимость и сорбционные параметры в динамическом цикле: сорбция – десорбция молибдена на одной и той же загрузке сорбента. Перед загрузкой в колонку образцы сорбента массой по 2 г промывали в статических условиях азотно-

кислым раствором (отношение Ж : Т = 10 мл/г) и определяли степень выщелачивания титана и циркония из материала. Сорбцию молибдена осуществляли из раствора, содержащего 1 мг/л Мо в 3 моль/л  $HNO_3$ , десорбцию проводили 1 моль/л раствором NaOH (табл. 5).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что для сорбентов, прокаленных в широком интервале температур от 200 до 900 °С, значения степени сорбции молибдена из раствора 3 моль/л  $HNO_3$  варьируются незначительно (S = 0,93–0,99). Однако, приемлемые величины степени десорбции молибдена (D = 0,93–0,98) раствором 1 моль/л NaOH отмечены только на образцах, прокаленных при температуре от 200 до 750 °С.

Таким образом, увеличение температуры прокаливания с одной стороны приводит к снижению растворимости сорбента (см. табл. 1, 5),

а с другой – к резкому падению степени десорбции молибдена ( $D = 0,67-0,68$  при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

В следующем динамическом эксперименте в многоциклическом режиме проведена оценка кинетических характеристик сорбента, содержащего 2 мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Для этого предварительно отмытый в статических условиях 3 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$  сорбент загружали в сорбционную колонку, через которую пропускали меченый  $^{99}\text{Mo}$  модельный раствор следующего состава: 3,0 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 1 мг/л  $\text{Mo}$ , 20 г/л  $\text{Al}$ , 3 г/л  $\text{Hg}$ , 1 г/л  $\text{U}$ . Перед каждым циклом сорбент в колонке промывали 3 моль/л раствором  $\text{HNO}_3$ . Фильтраты и щелочные (1 моль/л  $\text{NaOH}$ ) десорбаты анализировали на содержание целевого компонента, а в промывных растворах определяли концентрации титана и циркония.

Достигнутые значения степени сорбции (S) и десорбции (D) молибдена в зависимости от скорости фильтрации (W) раствора через колонку приведены в табл. 6.

Как следует из результатов эксперимента растворимость сорбента от цикла к циклу значительно не меняется. Увеличение скорости фильтрации раствора от 2 до 5 мл/см<sup>2</sup>·мин при сорбции и от 10 до 25 мл/см<sup>2</sup>·мин при десорбции не влияет на межфазное распределение молибдена, что говорит о хороших кинетических свойствах сорбента. При проведении шести последовательных циклов итоговый выход компонента (S×D) практически не изменяется и превышает 87 %, что удовлетворяет требованиям количественного извлечения  $^{99}\text{Mo}$ .

Таким образом, исследуемый сорбент Т-5 может быть многократно использован в цик-

лах сорбции-десорбции, однако для удаления наиболее растворимой формы диоксида циркония необходимо предусмотреть после стадии десорбции  $^{99}\text{Mo}$  раствором щелочи промывку сорбента азотнокислым раствором и, при необходимости отмычки сорбента от кислоты, последующую промывку его водой. Объем промывных растворов должен составлять не менее 10 колоночных объемов (к.о.) каждый.

В целом, проведенные исследования показывают, что синтезированные в различных условиях образцы сорбента обладают высокой механической и химической устойчивостью. Вместе с тем, с учетом совокупности всех полученных результатов по растворимости и специфичности к молибдену, наиболее перспективными для извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из растворов после растворения мишеней можно считать образцы Т-5 с содержанием  $\text{ZrO}_2$  2 % мол., прокаленные при температуре 600–650 °С.

Для проверки сорбента Т-5 на реальных растворах в промышленных условиях была предложена следующая технологическая схема выделения  $^{99}\text{Mo}$  (рис. 1) [7].

Опытно-промышленные испытания технологии были проведены в 2004 г. Для адаптации новой технологии на действующей на заводе РТ-1 установке “Молибден” не потребовалось внесения изменений в аппаратурно-технологическую схему.

Технологический процесс осуществляли следующим образом. Облученную уран-алюминиевую мишень растворяли в азотной кислоте в присутствии азотнокислой ртути. Объем раствора после растворения одной мишени со-

Таблица 6

Оценка кинетических характеристик сорбента в циклах сорбция-десорбция

Номер цикла	Степень сорбции (S) и десорбции (D) при скорости фильтрации (W)				Содержание компонентов в кислой промывке, мг/л	
	W, мл/см <sup>2</sup> ·мин	S	W, мл/см <sup>2</sup> ·мин	D	Ti	Zr
1	5,0	0,94	25	0,93	–	–
2	5,0	0,94	12,5	0,96	45,5	31,8
3	3,7	0,98	16,6	0,95	18,2	30,0
4	3,6	0,97	11,1	0,95	16,4	31,8
5	2,0	0,95	25	0,93	18,2	10,0
6	3,3	0,94	20	0,93	33,7	27,3

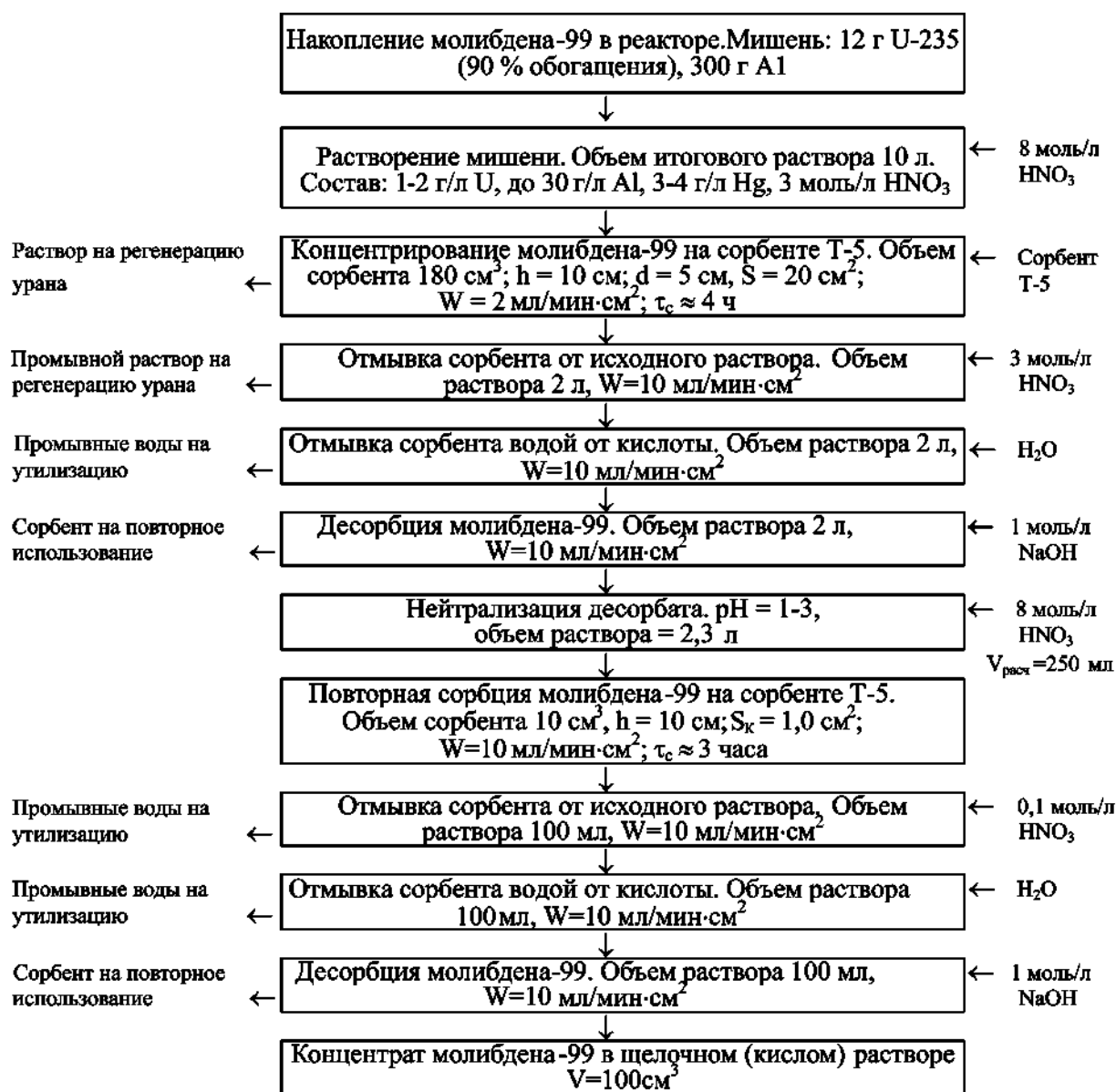


Рис. 1. Принципиальная схема выделения концентрата молибдена в "горячей" камере на ФГУП "ПО "Маяк"

ставил около 10 л. Химический состав раствора: 1,5 г/л U; 26 г/л Al; 3,4 г/л Pb; около 3 моль/л HNO<sub>3</sub>. Кроме этого в растворе присутствовали продукты деления урана. Для выделения молибдена использовали сорбент Т-5, содержащий 2 % мол. диоксида циркония с размером гранул от 0,2 до 0,4 мм, который предварительно прокаливали при 450–650 °С в течение 6 ч, а затем промывали раствором 3,5 моль/л HNO<sub>3</sub> (Ж : Т = 1 мл/г).

Выделение молибдена из раствора осуществляли в режиме фронтальной хроматографии. Последовательность технологических операций и условия ведения процесса приведены в табл. 7.

На первом сорбционном цикле уран, алюминий, ртуть и основные продукты деления уходят в фильтрат, а <sup>99</sup>Mo поглощается фазой сорбента. Колонку промывали азотной кислотой и дистиллированной водой для удаления примесей, после чего проводили десорбцию <sup>99</sup>Mo раствором NaOH с концентрацией от 0,8 до 1 моль/л. Полученный щелочной десорбат передавали в промежуточный емкостной аппарат и подкисляли азотной кислотой так, чтобы концентрация азотной кислоты находилась в пределах от 0,001 до 0,3 моль/л. Далее, подкисленный раствор молибдена подавали на сорбционную колонку второго цикла снизу вверх.

Насыщенный компонентом сорбент последовательно промывали азотной кислотой и дистиллированной водой. Десорбцию молибдена проводили раствором NaOH с концентрацией от 0,8 до 1 моль/л.

Результаты опытно-промышленных испытаний (табл. 8) свидетельствуют о эффективности процессов сорбции и десорбции молибдена на сорбенте Т-5.

Преимуществами рассмотренной технологической схемы являются доступность сорбента и используемых реагентов, малая длительность процесса (операция длилась 24 ч), отсутствие переделов с тонкой корректировкой параметров процесса и составов растворов, высокая степень сжатия растворов (степень концентрирования более 40), процесс проводится при температуре окружающей среды. В то же время конечный продукт содержал повышенное количество радиойода и <sup>103</sup>,<sup>106</sup>Ru (табл. 9), что не соответствовало прогнозам, полученным в ходе лабораторных проверок на модельных растворах.

Различие в коэффициентах очистки, достигнутых в лабораторных и промышленных испытаниях, может быть частично связано с неоптимальной организацией процесса выделения <sup>99</sup>Mo в “горячих” камерах и вторичным загрязнением концентрата радионуклидами. Вторичное загрязнение возникло как в результа-

Таблица 7

Последовательность технологических операций и рекомендованные условия проведения процесса выделения молибдена с использованием сорбента Т-5

Процесс		Характеристика процесса	
		Объем раствора, к.о.	Скорость фильтрации раствора, к.о./ч
1 цикл 180 см <sup>3</sup> сорбента	Сорбция	от 40 до 60	15
	Промывка HNO <sub>3</sub>	10	15
	Промывка H <sub>2</sub> O	15	25
	Десорбция NaOH	15	5
2 цикл 10 см <sup>3</sup> сорбента	Сорбция	до 250	60
	Промывка HNO <sub>3</sub>	10	60
	Промывка H <sub>2</sub> O	15	25
	Десорбция NaOH	15	5



Таблица 8

Распределение  $^{99}\text{Mo}$  по технологическим продуктам в ходе опытно-промышленных испытаний

Наименование раствора		Активность $^{99}\text{Mo}$ на время анализа, Ки	Выход $^{99}\text{Mo}$ от исходного количества*, %
Кислый исходный раствор		605	100
I цикл	Фильтрат	<14,3	<2,5
	Промывки	1,3	0,2
	Десорбат	414	74
II цикл	Фильтрат	34,6	6,7
	Промывки	0,65	0,1
	Десорбат	304	64
Препарат (кислый раствор)		235	64

Примечание. \* С учетом распада  $^{99}\text{Mo}$ .

Таблица 9

Результаты лабораторных и промышленных испытаний технологической схемы выделения  $^{99}\text{Mo}$  с использованием сорбента Т-5

Испытания	Коэффициенты очистки по отдельным радионуклидам за одну стадию				
	$^{131}\text{I}$	$^{103}\text{Ru}$ ( $^{106}\text{Ru}$ )	$^{95}\text{Zr}$	$^{95}\text{Nb}$	$^{125}\text{Sn}$
Лабораторные	100–1000	500–1000	>1000	>1000	20
Промышленные	10–100	100–500	>1000	>1000	–

те адсорбции радионуклидов йода и рутения на материалах оборудования, так и за счет переноса через газовую фазу летучих форм йода из кислых промывных растворов в щелочные элюаты.

Определено, что при исключении сорбции радионуклидов на соединительных шлангах коэффициенты очистки  $^{99}\text{Mo}$  от  $^{131}\text{I}$  и  $^{103}\text{Ru}$  в двухциклической сорбционной схеме могут достичь, соответственно,  $2 \cdot 10^3$  и  $1 \cdot 10^5$  (требуемые коэффициенты очистки должны быть не менее  $1 \cdot 10^4$  и  $3 \cdot 10^3$ , соответственно).

Кроме этого установлено, что извлечение отдельного радионуклида от цикла к циклу происходит по-разному. Так, степень сорбции йода на первом сорбционном цикле не превышает 2 %, а на втором резко увеличивается и составляет от 20 до 70 %, что связано с изменением форм йода в растворе. Похожим образом ведет себя и  $^{103}\text{Ru}$  (табл. 10).

Дальнейшие исследования показали, что снижение степени сорбции сопутствующих  $\gamma$ -примесей возможно путем раскисления десорбата первого цикла серной кислотой (а не азотной, как это делалось ранее), при этом степень сорбции йода уменьшается примерно с 70 до 27 %, а сорбция рутения практически полностью подавляется. Введение окислителя дополнительно снижает степень сорбции йода приблизительно до 6 %. Положительный эффект достигается также в случае промывки сорбента раствором КJ (с целью изотопного разбавления). В этом случае из фазы сорбента вымывается от 40 до 90 % сорбированного йода.

С учетом вышеизложенного можно утверждать, что при внесении изменений в технологический процесс и правильной его организации есть обоснованная уверенность получения радиохимически чистых концентратов  $^{99}\text{Mo}$ .

Таблица 10

Распределение  $^{131}\text{I}$  и  $^{103}\text{Ru}$  по продуктам на первом сорбционном цикле, % (баланс)

Раствор	I цикл		II цикл	
	$^{131}\text{I}$	$^{103}\text{Ru}$	$^{131}\text{I}$	$^{103}\text{Ru}$
Исходный	100			
Фильтрат	98–99	98	30–80	83–99
Промывка азотнокислая	0,2–0,3	До 0,2	До 0,3	До 2,1
Промывка водная	До 0,3	0,01	До 0,06	До 0,4
Десорбат	0,7–1,1	0,05–0,06	0,6–4,4	0,8–1,0

### ВЫВОДЫ

В результате комплекса научно-практических работ на ФГУП "ПО "Маяк" разработана новая технология получения  $^{99}\text{Mo}$  на основе неорганического сорбента "Термоксид-5". Для реализации предложенной технологии на установке "Молибден" завода РТ-1 не потребуются внесения изменений в аппаратурно-технологическую схему. Определены направления дальнейшей оптимизации технологии и повышения качества препарата  $^{99}\text{Mo}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зыков М.П., Кодина Г.Е. Методы получения молибдена-99 // Радиохимия. – 1999. – Т. 41. – № 3. – С. 193–204.
2. Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Недобух Т.А. и др. Патент США № 6337055 от 08.02.02.

3. Al-Janabi M.A., Kaleefa N.A., Jalhoom M.G. et al // J.Radioanal. Nucl. Chem. Articals. –1987. – V. 111. – No. 1. – P. 165–175.
4. Ровный С.И., Логунов М.В., Горн В.Ф. и др. Результаты проведения в 2003 г. опытных и промышленных операций по получению препарата молибден-99 на установке "М" в цехе 3 завода 235: Отчет / ФГУП "ПО "Маяк". – Озерск, 2004. – 59 с.
5. Шарыгин Л.М., Малых Т.Г., Дорофеев Ю.А., Третьяков С.Я. Авторское свидетельство СССР № 928697 от 15 июня 1978 г.
6. Шарыгин Л.М., Малых Т.Г., Дорофеев Ю.А., Третьяков С.Я. Адсорбция и адсорбенты: Сборник. – Киев: Наукова Думка, 1983. – № 11. – С. 44–48.
7. Ровный С.И., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А. и др. Патент РФ № 2288516 от 25.04.2005. Способ получения концентрата радионуклида молибден-99.