

На правах рукописи

НАУМОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Специальность: 02.00.14
“Радиохимия”

**Санкт-Петербург
2018**

Работа выполнена в лаборатории технологий обращения с ОЯТ отделения прикладной радиохимии АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина».

Научный руководитель: **Голецкий Николай Дмитриевич,**
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»

Официальные оппоненты: **Блохин Александр Андреевич,**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии редких элементов
и наноматериалов на их основе
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

Зыков Михаил Петрович,
кандидат химических наук, заведующий отделением
изготовления радиофармацевтических
лекарственных препаратов
ФГБУ «Национальный медицинский исследователь-
ский центр имени им. В. А. Алмазова»
Минздрава России

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева

Защита состоится «14» июня 2018 года в 12 часов 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 201.007.03 на базе Акционерного общества «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» по адресу: 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» и на сайте www.khlopin.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу:

194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Мялочкин Дмитрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

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

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

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

Степень разработанности:

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

Целью работы являлись поиск и изучение экстракционных систем для экспрессного выделения ^{99}Mo медицинского назначения из азотнокислых растворов облучённых урановых мишеней с разработкой и испытаниями упрощённой технологии и макетов оборудования.

Задачи работы:

1. Исследовать основные закономерности экстракции Mo растворами высших алифатических гидроксамовых кислот в n-спиртах и их смесях с углеводородами в сравнении с аналогич-

ными растворами бензогидроксамовой кислоты из растворов азотной кислоты и выбрать оптимальный состав экстрагента.

2. Исследовать термодинамическую устойчивость гидроксамовых кислот в растворах азотной кислоты и в равновесных с ними растворах *n*-спиртов, а также и их смесей с углеводородами для определения возможности использования эффекта их полного разрушения на стадии реэкстракции молибдена в технологическом процессе.

3. Усовершенствовать технологию растворения композитных уран-алюминиевых мишеней в азотной кислоте с сокращением концентрации активаторов.

4. Разработать и испытать технологию селективного экстракционного концентрирования ⁹⁹Mo из облучённых урановых мишеней в динамическом режиме на стенде центробежных экстракторов.

5. Разработать и испытать технологию селективного экстракционного концентрирования ⁹⁹Mo из облучённых урановых мишеней в статическом (периодическом) режиме в цепочке ёмкостей.

6. Разработать принципиальную схему производства партий ⁹⁹Mo из облучённых урановых мишеней с обогащением до 3 % по ²³⁵U, включающую в себя растворение мишеней, селективное экстракционное выделение ⁹⁹Mo, дополнительную очистку ⁹⁹Mo и регенерацию урана.

Научная новизна

1. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена разбавленными растворами высших алифатических гидроксамовых кислот в *n*-спиртах и их смесях с углеводородами в сравнении с аналогичными растворами бензогидроксамовой кислоты из растворов азотной кислоты. Данные по экстракции молибдена лаурило- и каприногидроксамовой кислотой указывают на возможное образование в экстракте дигидроксамата молибденила при обязательном присутствии спирта в составе комплекса, имеющее место в случае каприногидроксамовой кислоты. Раствор каприногидроксамовой кислоты в дециловом спирте в смеси с разветвлёнными углеводородами выбран как экстрагент для технологических целей.

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

3. Изучен гидролиз бензогидроксамовой кислоты в водных и органических растворах азотной кислоты в *n*-спиртах, а также в двухфазной системе с выявлением условий протекания автокаталитического термодинамического окисления гидроксамовых кислот. Установлены отличия в протекании гидролиза каприно- и лаурилогидроксамовой кислоты в сравнении с

бензогидроксамовой кислотой, а также условия протекания автокаталитического разрушения в двухфазной системе с переходом от гидролиза к автокатализу в зависимости от условий проведения процесса, в результате чего выбраны оптимальные условия реэкстракции молибдена с максимальной степенью его концентрирования.

Теоретическая значимость работы

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

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

Практическая значимость работы:

Разработана комплексная технология селективного экстракционного выделения ^{99}Mo из урановых мишеней, включающая усовершенствованный способ растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте при низких концентрациях ионов ртути и фтора как активаторов. Также разработаны схемы селективного экстракционного концентрирования ^{99}Mo с использованием каприногидроксамовой кислоты в н-спиртах или их смесях с углеводородами при проведении процесса в динамическом режиме в центробежных экстракторах или в статическом (периодическом) режиме. Обе предложенные технологические схемы обладают высокой производительностью и селективностью по отношению к ^{99}Mo . Многовалентные актиниды и продукты деления в таких условиях не экстрагируются, что позволяет упростить последующие этапы очистки ^{99}Mo от примесей с минимумом отходов. Показано, что статический вариант имеет десятикратное преимущество по кратности концентрирования молибдена в сравнении с динамическим вариантом процесса при минимизации задержки в системе за счёт более эффективной стадии реэкстракции молибдена, основанной на термохимическом разложении ГК, а также реализуется в значительно более простом оборудовании. В статическом варианте схемы концентрирования извлекается 98 % Мо с концентрированием в ~ 200 раз; коэффициент очистки составляет: $\sim 8,5 \cdot 10^2$ от ^{125}I , $\sim 2 \cdot 10^4$ от Hg, $4,6 \cdot 10^4$ от Fe, $> 10^5$ от ^{239}Pu , $\sim 1,5 \cdot 10^6$ от U, $> 10^6$ от ^{239}Np , $> 10^6$ от Al. После отделения от основной массы урана и ПД окончательная очистка ^{99}Mo осуществляется высокотемпературным методом с сублимацией ^{99}Mo , что позволяет достигнуть требований, предъявляемым к препаратам

медицинского назначения. Обе схемы позволяют легко регенерировать уран после выдержки ВАО путем экстракции с разбавленным трибутилфосфатом.

Методология и методы исследования:

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

б. Принципиальная схема производства ^{99}Mo из облучённых мишеней на основе диоксида урана с обогащением до 3 % по ^{235}U .

Степень достоверности результатов научных исследований

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

Личный вклад автора в работу

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

Апробация работы:

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

Публикации:

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

Структура и объём работы:

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор. В главе рассмотрены общие сведения о производстве нуклидов биомедицинского назначения и способы получения искусственных нуклидов. Приведены описание типов генераторов ^{99m}Tc и сведения о производстве материнского нуклида ^{99}Mo , а также методов очистки ^{99}Mo из облучённых урановых мишеней. Рассмотрено экстракционное концентрирование молибдена в химической и радиохимической технологии и показана возможность применения гидроксамовых кислот для экстракционного концентрирования ^{99}Mo . Дано описание свойств гидроксамовых кислот.

Глава 2. Методическая часть. В главе описаны использованные материалы, методики приготовления реагентов, проведения экспериментов и аналитического контроля, а также лабораторный полупромышленный стенд, использовавшийся для проверки технологических решений.

Глава 3. Исследование экстракции молибдена гидроксамовыми кислотами

Концентрирование ^{99}Mo может быть осуществлено с использованием в качестве экстрагента ограниченно растворимых в воде гидроксамовых кислот (ГК), а именно бензо-, каприно- и лаурилогидроксамовой (БГК, КГК и ЛГК, соответственно) в нормальных или разветвлённых спиртах $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. Оптимальным составом экстрагента является КГК в деканоле-1 (таблица 1), поскольку деканол-1, с одной стороны, обладает наибольшим коэффициентом распределения Mo (D_{Mo}) среди используемых спиртов и отличается высокой температурой вспышки, а также низкой растворимостью в воде, а с другой – КГК характеризуется отсутствием взаимодействия с ураном и способностью рекстрагироваться в щелочно-карбонатные растворы без эмульгирования. Последнее свойство характерно и для продукта её разложения – каприновой кислоты, которая не образует с Mo устойчивых комплексов.

Исследование скорости массопереноса Mo при интенсивном смешении показывает (рисунок 1), что в случае ЛГК и КГК, которые плохо растворимы в воде, равновесие достигается позднее (60 с), чем в случае водорастворимой БГК (30 с). Возможно, БГК формирует в водной фазе комплекс с Mo , который затем переходит в органическую фазу, тогда как в случае с ЛГК и КГК образование комплекса, возможно, происходит на границе раздела фаз, по-

сколькую растворимость алифатических ГК для быстрого формирования комплексов Мо с ГК в водной фазе недостаточна.

Таблица 1 - Экстракция Мо и HNO₃ растворами 9,4 ммоль/л ГК в различных спиртах из 2 моль/л HNO₃ при 20 °С и справочные данные по отдельным спиртам

Спирт	М, г моль	ρ ₂₀ г/см ³	С, моль л	Т, °С		S, 20 °С ммоль/л,			D (эксперимент)									
				Кипе- ния	Вспы- шки	Спирт в воде	Вода в спирте	HNO ₃	ГК без Мо		ГК с Мо		Мо				U	
									БГК	КГК ЛГК	БГК	КГК ЛГК	без ГК	БГК	КГК	ЛГК		ГК
3-метил-1-бутанол	88	813	9,2	132	43	267	250	~ 8500	0,38	1,2	>100	>100	5,0	0,60	100	80	90	0,18
Циклогексанол	100	962	9,6	161	61	39	-	~ 1200	0,52	1,3			1,8	0,52	160	90	130	0,23
4-метил-2-пентанол	102	808	7,9	133	46	78	-	~ 2500	0,33	1,7			5,5	0,15	120	140	120	0,09
Пентанол-1	88	811	9,2	138	48	245	200	~ 8350	0,40	0,9	1,5	0,55	110	50	70	0,14		
Гексанол-1	102	820	8,0	156	60	59	50	~ 3200	0,28	1,9	6,0	0,47	120	60	80	0,09		
Гептанол-1	116	822	7,1	176	74	15	10	~ 2600	0,22	1,9	4,1	0,32	130	70	100	0,06		
Октанол-1	130	824	6,3	195	86	3,5	2,8	~ 2100	0,16	1,7	3,4	0,29	140	80	110	0,05		
Нонанол-1	144	827	5,9	212	96	0,95	0,62	~ 1800	0,13	1,2	3,2	0,25	150	90	120	0,05		
Деканол-1	158	830	5,2	232	130	0,32	0,20	~ 1570	0,07	1,1	2,1	0,22	160	100	130	0,04		

Примечание:

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

2 М – молекулярная масса, ρ₂₀ – плотность при 20 °С, С – концентрация, Т – температура, S – растворимость, D – коэффициент распределения.

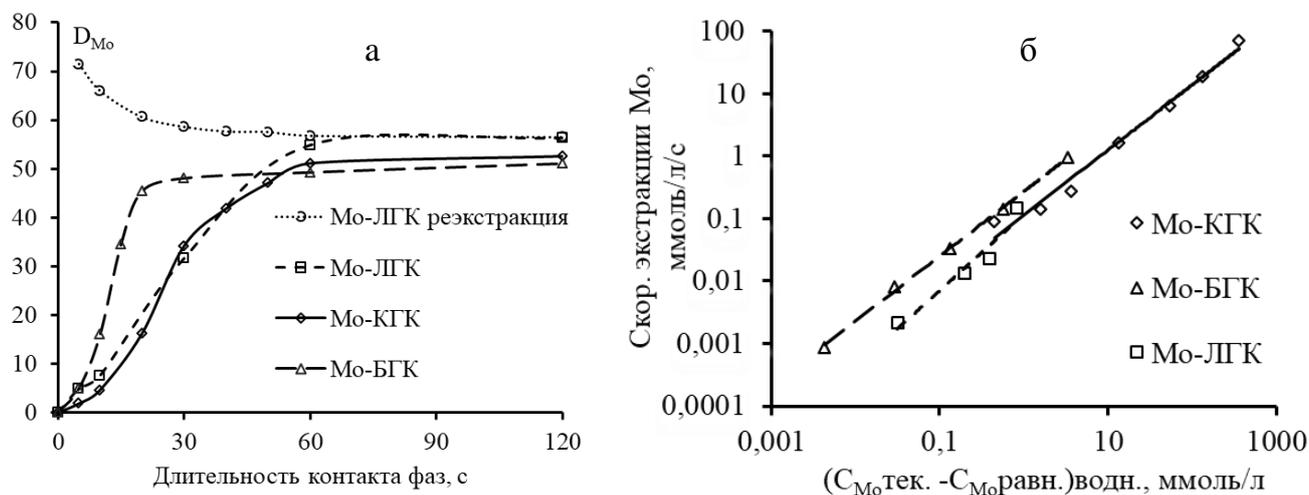


Рисунок 1 – Влияние длительности контакта фаз на реэкстракцию и экстракцию (а) и скорость экстракции (б) Мо

Примечание: органическая фаза 14 ммоль/л ГК в деканоле-1, в равновесии с водной фазой: 2 моль/л HNO₃; начальная концентрация Мо: 1,25 ммоль/л.

Скорость экстракции Мо с помощью ГК описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации молибдена в водной фазе, что, возможно, связано с деполимеризацией Мо. При низкой интенсивности перемешивания (при контактировании в де-

лительных воронках) равновесие в системе Мо – ЛГК – деканол-1 – HNO_3 устанавливается более 15 мин.

Для логарифмической зависимости D_{Mo} от общей концентрации КГК и ЛГК характерен слабовыраженный S-образный характер (рисунок 2, а). Обработка этих данных путем вычитания экстракции Мо спиртом с учётом концентрации свободной ГК (рисунок 2, б) выявила, что угловые коэффициенты линейных зависимостей D_{Mo} от предполагаемой свободной концентрации ЛГК и КГК составляют 1,8. На основании этого можно предположить, что экстрагируемое соединение представляет собой преимущественно дигидроксомат молибдена. В случае БГК такой угловой коэффициент характерен для касательной к кривой при высокой концентрации БГК, – скорее всего, вследствие того, что не удается должным образом учесть её растворимость и комплексообразование Мо в водной фазе.

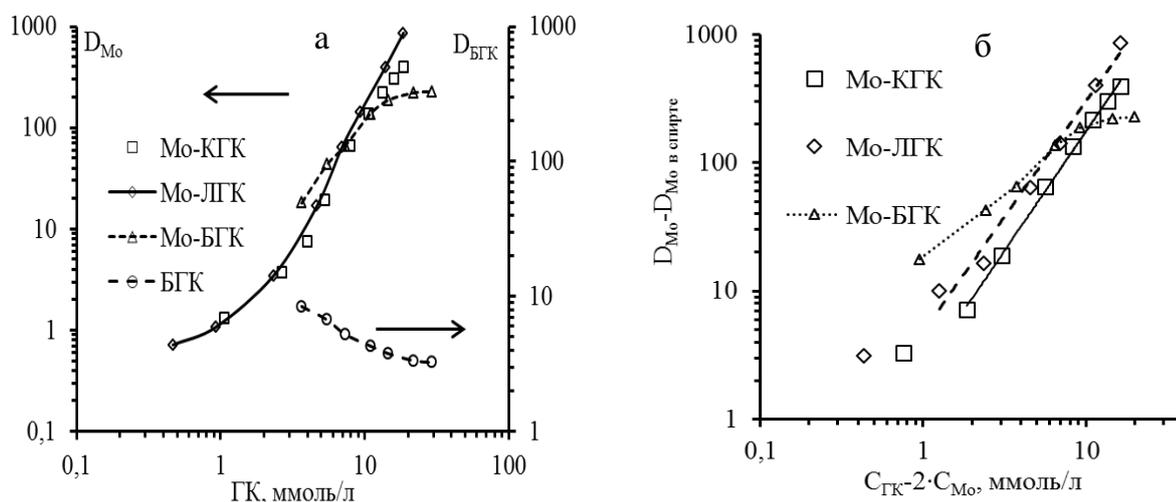


Рисунок 2 – Влияние общей (а) и свободной (б) ГК на экстракцию Мо и БГК

Примечание: органическая фаза: ГК в гептанол-1; в равновесии с водной фазой: 2 моль/л HNO_3 ; начальная концентрация Мо: 1,25 ммоль/л.

D_{Mo} убывает антибатно росту концентрации HNO_3 (рисунок 3, а), что характерно для катионообменных (солеобразующих) процессов. При этом для КГК и ЛГК это наблюдается во всем исследованном интервале концентраций азотной кислоты (0,5 – 4 моль/л), тогда как для БГК это наблюдается только при концентрации HNO_3 выше 1,5 моль/л. При концентрации азотной кислоты выше 4 моль/л ГК начинают заметно разрушаться даже при комнатной температуре, что ограничивает область исследования.

С целью изучения роли спирта при экстракции Мо спирт разбавляли инертным неполярным разбавителем изопаром М (рисунок 3, б). Установлено, что в случае ЛГК и БГК наклон логарифмической зависимости коэффициента распределения Мо от концентрации

спирта близок к 1,0, что позволяет предполагать вхождение одной молекулы спирта в состав экстрагируемого комплекса. При этом образуются аддукты Мо с БГК состава Мо : ГК : спирт = 1 : 2 : 1. В то же время для КГК зависимость коэффициентов распределения Мо от концентрации спирта выражена слабо, что свидетельствует об ином составе аддукта. Это может иметь значение при использовании в технологии, поскольку разбавление спирта инертными изопарафинами позволяет подавить экстракцию урана и других примесей; при этом сохраняются высокие коэффициенты распределения Мо.

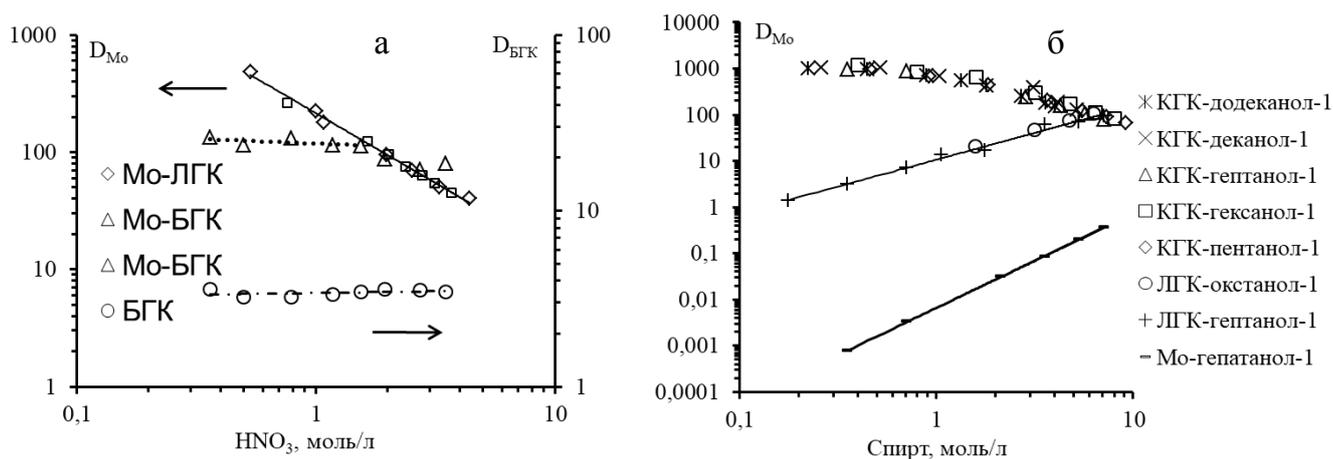


Рисунок 3 – Влияние концентрации HNO_3 (а) и спиртов, разбавленных изопаром М (б), на экстракцию Мо

Примечание: органическая фаза: 9,4 ммоль/л ГК, в гептанол-1 (а); начальная концентрация Мо: 1,25 ммоль/л.

Высокие D_{Mo} на стадии экстракции во всем изученном диапазоне концентраций HNO_3 (рисунок 3, а) ограничивают возможность проведения реэкстракции Мо путем варьирования её концентрации. Поэтому были проведены исследования по влиянию различных бессолевого комплексобразующих агентов (щавелевой ($H_2C_2O_4$) и ацетогидроксамовой (АГК) кислоты, а также перекиси водорода (H_2O_2)) на межфазное распределение Мо. Влияние концентрации комплексобразующих агентов и HNO_3 в их присутствии на реэкстракцию Мо представлено на рисунке 4. Более эффективными оказались H_2O_2 и АГК, причём с ростом концентрации комплексона D_{Mo} они убывают в степени -0,5 в случае использования H_2O_2 и в степени -1 – в случае АГК и $H_2C_2O_4$. С увеличением концентрации HNO_3 более 1 моль/л при реэкстракции с помощью АГК D_{Mo} убывает в степени около -0,5, тогда как при использовании растворов H_2O_2 реэкстракция Мо от концентрации HNO_3 зависит слабо. Реэкстрагирующая способность $H_2C_2O_4$ в отношении Мо снижается пропорционально росту концентрации HNO_3 . Таким образом, в качестве бессолевого комплексона пригодны как АГК, так и H_2O_2 . При этом у АГК реэкстраги-

рующая способность выше, а комплексы Мо с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обладают более высокой термодимической устойчивостью в азотнокислых растворах. Окончательный выбор может быть сделан исходя из условий технологического процесса выделения Мо.

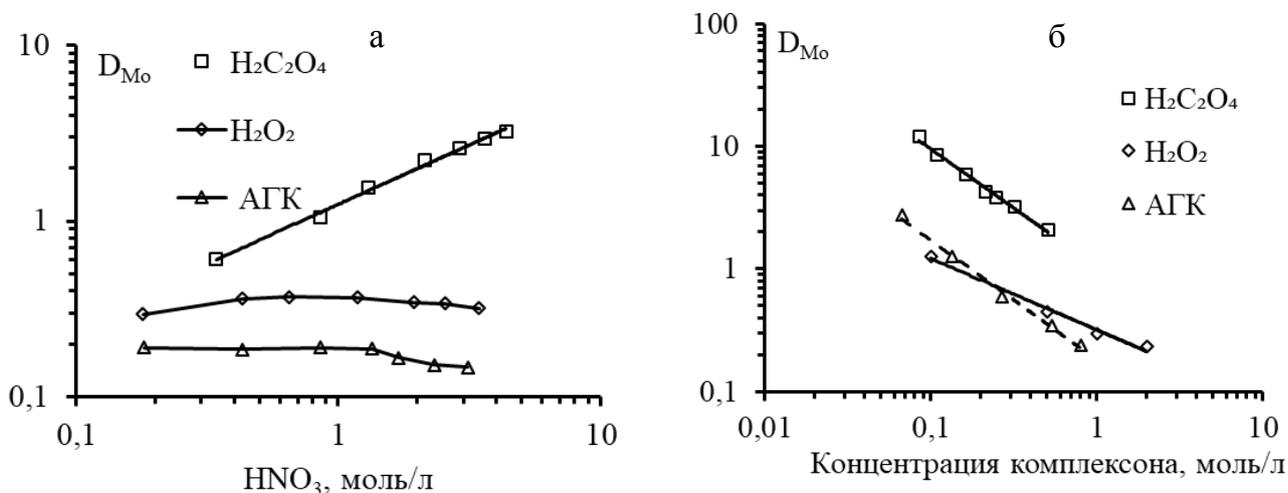


Рисунок 4 – Влияние HNO_3 (а) и комплексонов (б) на реэкстракцию молибдена

Примечание: органическая фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в деканоле-1 при начальной концентрации Мо: 1,25 ммоль/л; водная фаза: 2 моль/л HNO_3 (а); комплексоны (б): 1 моль/л H_2O_2 , 1 моль/л АКГ, 0,54 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Глава 4. Исследование устойчивости комплексов молибдена с гидроксамовыми кислотами

С целью получения систематических данных по устойчивости комплексов Мо с ГК и поиска способа, повышающего эффективность реэкстракции Мо из органической фазы, были проведены исследования по термодимическому разложению ГК.

Результаты исследований по устойчивости КГК при различных температурах в гептаноле-1 и деканоле-1, а также в смесях деканола-1 с С13 и 30 % ТБФ в С13 представлены на рисунках 5 и 6. Из полученных полулогарифмических зависимостей следует, что КГК подвержена гидролизу, поскольку уменьшение её концентрации описывается уравнением первого порядка. Различия в гидролизе КГК в зависимости от длины углеводородного радикала спирта и его смеси с С13 не наблюдается вплоть до 50 %-го его разведения парафиновой фракцией С13 до, причём дальнейшее разведение спирта парафинами приводит к большей устойчивости КГК к гидролизу. Вычисленные константы скорости реакции и периоды полупревращения систематизированы в таблице 2.

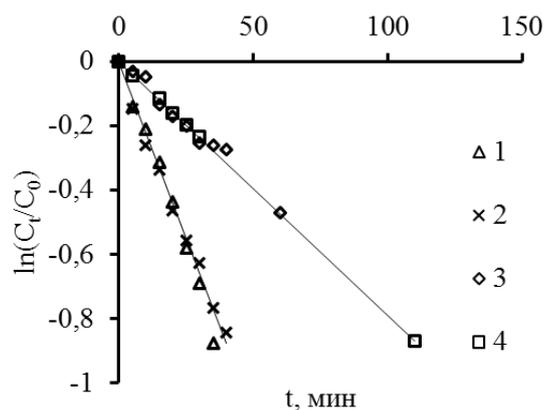


Рисунок 5 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК в гептанол-1 (1, 3) и деканол-1 (2, 4) при температуре, °С: 1,2 – 50; 3,4 – 60

Примечание: органическая фаза содержит 0,3 моль/л HNO_3 .

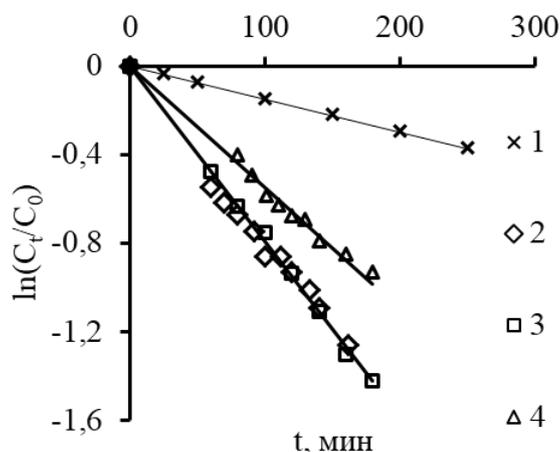


Рисунок 6 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК при 50 °С в 30 % ТБФ в С13 (1), а также в деканол-1 и его смеси с С13, % об.: 2 - 20, 3,4 -50, 100

Примечание: органическая фаза содержит 0,3 моль/л HNO_3 .

Таблица 2 – Гидролиз 0,1 моль/л КГК в н-спиртах и 30 % ТБФ в С13 в присутствии 0,3 моль/л HNO_3 при различных температурах

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

Поскольку по мере разбавления спирта парафинами достигаются более высокие показатели по очистке «реакторного» ^{99}Mo от урана, а также повышается устойчивость КГК (рисунок 6), то исследования по разложению КГК проводились в среде 20 % гептанол-1 или деканола-1 с С13 при максимальном соотношении фаз О / В = 10 для большей степени концентрирования ^{99}Mo и при различных температурах (рисунок 7). Установлено, что с ростом температуры развивается автокаталитическое окисление ГК азот-

ной кислотой. В случае 20 % гептанола-1 в С13 (рисунок 7, а) можно наблюдать, что в сравнении с 20 % деканола-1 в С13 (рисунок 7, б) автокаталитическое разложение КГК происходит быстрее, а с ростом соотношения фаз наблюдается либо автокаталитическое окисление на начальном этапе, с его затуханием и переходом разложения КГК в область гидролиза, либо только гидролитическое разложение КГК, что может быть компенсировано повышением температуры.

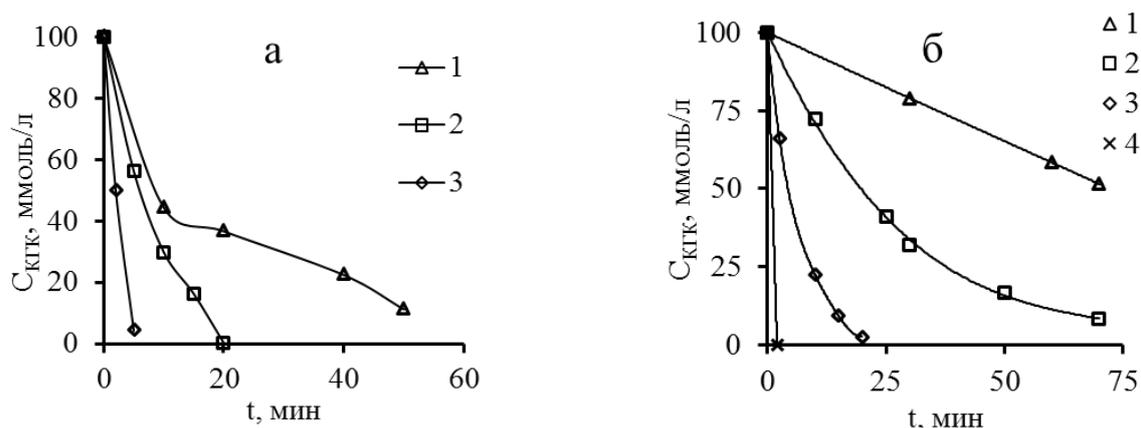


Рисунок 7 – Разложение 0,1 моль/л КГК в равновесной органической фазе, содержащей 20 % гептанола-1 (а) или 20 % деканола-1 (б) с С13, при перемешивании в двухфазной системе при $O/V = 10$

Примечание: органическая фаза содержит 0,3 моль/л HNO_3 ; водная фаза содержит HNO_3 , моль/л: а – 4,3; б – 6,5; температура, °С: 1 – 50; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 80.

В опытах по реэкстракции Мо из раствора КГК в 20% деканоле-1 с С13 путём разрушения КГК нагреванием при 90 °С в течение 30 мин и при соотношении фаз $O : V = 10$ установлено, что полнота реэкстракции Мо от его концентрации возрастает от 75 % до 93% с ростом концентрации Мо в исходном экстракте от 1 до 100 мг/л, что, по всей видимости, связано с повышением отношения остаточной концентрации неразложившейся КГК к Мо. Повысить эффективность реэкстракции Мо до 20% при содержании 1 мг/л Мо и до 5% при его содержании 100 мг/л в исходном экстракте оказалось возможным путём перекомплексования конечных аддуктов Мо с КГК введением концентрированного раствора гидрофильного комплексообразующего реагента, такого как АГК, H_2O_2 или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, с последующей реэкстракцией Мо в тот же раствор. Такое совмещение термохимического автокаталитического разрушения КГК с комплексообразующей реэкстракцией следует считать оптимальным вариантом для получения очищенного концентрата молибдена.

Глава 5. Разработка и испытания технологической схемы выделения молибдена-99 из азотнокислых растворов

В производстве ^{99}Mo широко применяются уран-алюминиевые мишени, облучённые в ядерном реакторе. Первой стадией гидрометаллургической переработки облучённых мишеней является их растворение в азотной кислоте, лимитируемое пассивацией алюминия. Поэтому исследования были направлены на изучение возможности повышения скорости растворения образцов алюминия в 8 моль/л HNO_3 с использованием активаторов, в качестве которых были использованы соли Hg и Cu , добавки HF и трифторуксусной кислот, а также комбинации указанных добавок. Наибольшая скорость растворения наблюдается при использовании в качестве катализатора солей Hg в количестве 4 г/л или солей Hg в присутствии HF в количестве по 0,2 г/л, соответственно. Характерные кинетические кривые полного растворения образцов для исследованных режимов с получением раствора, содержащего 25 – 28 г/л Al , представлены на рисунке 8.

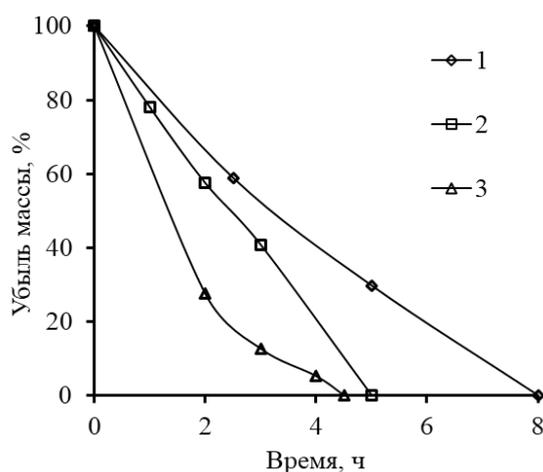


Рисунок 8 – Динамика растворения алюминиевой мишени в 8 моль/л HNO_3

Примечание: 1, 3 – 0,25 г/л Hg^{2+} + 0,2 г/л HF , 1 – 90°C, 3 – 107°C; 2 – 4 г/л Hg^{2+} , 90°C.

Во все полученные растворы был введён восстановитель (аскорбиновая кислота (АК) с нитратом гидразина ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$)), что имитировало восстановительную обработку исходного раствора для подавления экстракции поливалентных металлов. При обработке восстановителем раствора, содержащего 4 г/л Hg , выпал тяжёлый светло-серый осадок предположительно элементарной или одновалентной ртути. При восстановительной обработке остальных растворов, включая растворы с низким содержанием ртути, осадкообразования не наблюдалось.

Способ растворения уран-алюминиевой мишени в 8 моль/л HNO_3 в присутствии 0,2 г/л Hg^{2+} и 0,2 г/л HF при 107°C был рекомендован к применению на опытно-

промышленной установке «Молибден» ФГУП «ПО «Маяк» для повышения степени очистки от радиоиода (методом отгонки на данной стадии процесса) и ртути.

На стенде центробежных экстракторов СЦЭК-342 был проведён эксперимент по экстракционному концентрированию ^{99}Mo по схеме, представленной на рисунке 9. Общее число ступеней в экстракционном каскаде было равно 12. Модельный раствор, соответствующий раствору облучённого высокообогащенного уранового блока Л2К, содержал, моль/л: HNO_3 – 2, Al – 1,2, Fe – $5 \cdot 10^{-3}$, U – $1,7 \cdot 10^{-2}$, Hg – 10^{-3} . В раствор также были внесены метки 6,6 МБк/л ^{99}Mo и 5,5 МБк/л ^{125}I . В качестве экстрагента был использован раствор 11 ммоль/л КГК в октанол-1, что обусловлено, в первую очередь, его коммерческой доступностью.

Экстракционное концентрирование ^{99}Mo включало в себя следующие операции: обработку исходного азотнокислого раствора в корректоре с задержкой 10 мин для восстановления Fe^{3+} , имитирующего продукты коррозии оборудования, до неэкстрагируемого Fe^{2+} с добавлением раствора 0,6 моль/л АК и 0,6 моль/л $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$; экстракцию целевого компонента – Mo – и примесного ^{125}I ; промывку экстракта от примесей водным раствором азотной кислоты; реэкстракцию Mo водным раствором, содержащим 2,5 моль/л H_2O_2 , в 2 моль/л HNO_3 .

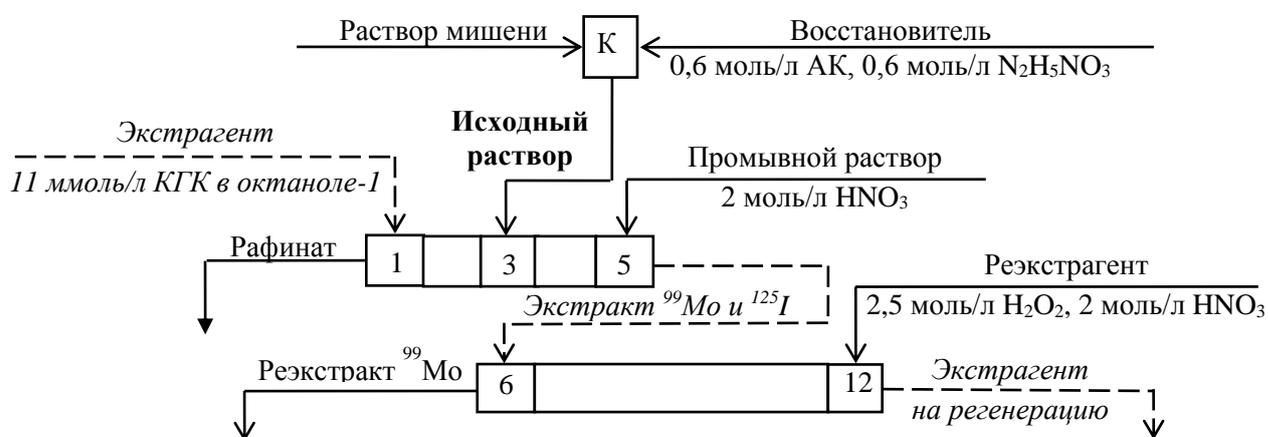


Рисунок 9 – Схема динамического стендового эксперимента

Стационарный режим установился через 4 ч после пуска и сопровождался последующим вытеснением ^{99}Mo из экстрактора в течение 2 ч при завершении опыта.

В результате стендового опыта ^{99}Mo был выведен в реэкстракт на 98 % с концентрированием 14,5 раз по отношению к исходному раствору. Иод, проэкстрагированный вместе с Mo на 88 %, при реэкстракции Mo выведен на ~87 % с экстрагентом и удалён при последующей карбонатной регенерации экстрагента. Очистка концентрата ^{99}Mo от примесей состава

вила: от Al – более 40000, от Hg – более 2500, от Fe – более 1300, от ^{125}I – более 70, от U – около 500.

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

С целью сокращения длительности процесса, повышения концентрирования Mo, а также снижения прямых потерь при пусках и остановках процесса был проведён эксперимент в статических условиях. Схема эксперимента приведена на рисунке 10.

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

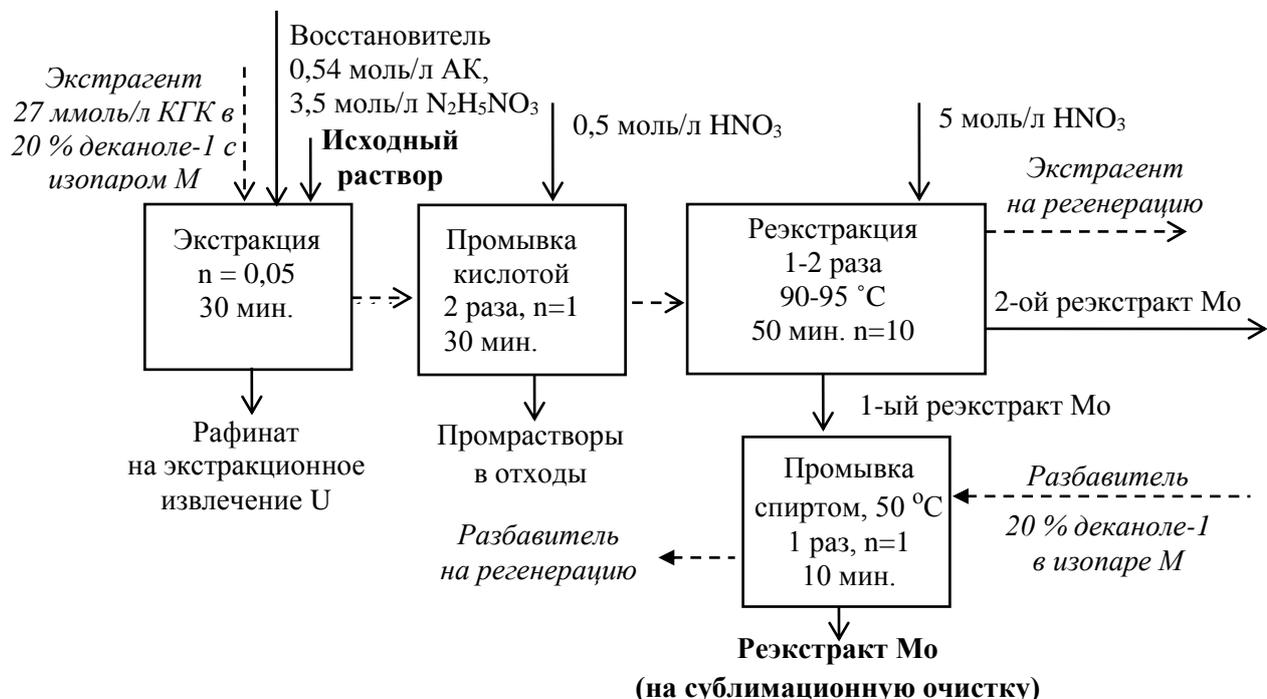


Рисунок 10 – Схема статического технологического эксперимента

Исходный раствор предварительно обрабатывали аскорбиновой кислотой (АК) в смеси с гидразином с выдержкой в течение 5 мин для подавления экстракции ^{239}Pu и ^{239}Np , а

также Fe^{3+} ; при этом концентрация $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ была увеличена в 6 раз по сравнению с динамическим опытом для предотвращения полного разложения гидразина в процессе экстракции Мо, поскольку в статических условиях длительность контакта фаз значительно больше. Длительность контактирования пооперационно составляла: на экстракции – 15 мин, расслаивании – 10 мин и разделении фаз – 5 мин. Длительность операции промывки с расслаиванием и разделением фаз – по 15 мин на каждую промывку. Длительность операции реэкстракции Мо определялась разрушением аддуктов Мо с ГК при температуре 90 – 95 °С в течение 30 мин и концентрированием Мо в двух продуктах по 10 мин на каждую реэкстракцию. Длительность промывки первого реэкстракта разбавителем была равна 10 мин. Общая длительность процесса – 2 ч.

В результате из 1 л исходного раствора Мо был выведен на 88 % с первым реэкстрактом при концентрировании в 180 раз и на 8 % – со вторым при концентрировании в 16 раз. Коэффициент очистки Мо от U в первом реэкстракте составил $1,5 \cdot 10^6$, от $^{125}\text{I} \sim 850$, от ^{239}Pu – более 10^5 , от ^{239}Np – более 10^8 , от Al – более 10^6 , от Fe – $4,6 \cdot 10^4$, от Hg $\sim 2 \cdot 10^4$. Прямой выход ^{99}Mo может быть повышен, а общая длительность процесса сокращена на 10 % за счёт комплексообразования ^{99}Mo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в водной фазе на стадии первой реэкстракции вместо проведения второй реэкстракции. Повышение очистки реэкстракта от иода до $2,3 \cdot 10^3$ достигается путём его дополнительной промывки разбавителем при температуре 50 °С; полученный таким образом конечный реэкстракт ^{99}Mo может быть направлен на сублимационную очистку.

При параллельной проверке схемы (рисунок 10) было установлено, что повышения очистки 1-ый реэкстракт Мо от Hg можно добиться путем её исключения из промывного раствора, в который она вводилась для повышения очистки от иода, что в среднем позволяло вывести в промывной раствор ~ 1 % балансового иода. Очистка конечного реэкстракта в таких условиях от Hg составила $> 10^5$, при очистке от I $\sim 1,9 \cdot 10^3$. При переходе на оксидную урановую мишень с пониженным обогащением (< 20 % ^{235}U) без использования алюминия в составе мишени необходимости введения ртути в процессе растворения нет.

На основе проведённых исследований статического метода концентрирования ^{99}Mo была осуществлена качественная оценка получаемого продукта ^{99}Mo этим методом и выявлена необходимость последующих циклов очистки в сравнении с разработанной технологией наработки препарата ^{99}Mo на ФГУП «НПО «Маяк». Такое сравнение представляется корректным, поскольку в качестве исходных материалов мишени, приведённых в статье и материалах данной работы, для исследований используются облучённый уран-алюминиевый блок Л2К и его модельные растворы.

В результате расчётов было установлено, что получаемый реэкстракт ^{99}Mo не соответствует требованиям к препарату, пригодному для зарядки генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$, и требует до-

очистки в 320 раз от U, в 120 раз – от I, в 15 раз – от Al, в 6 раз – от Fe. Поскольку остаточные концентрации примесных элементов малы, а прочие компоненты реэкстракта являются терморазрушаемыми, то для достижения требуемых суммарных показателей по очистке можно воспользоваться разработанным в ФГУП «ПО «Маяк» методом высокотемпературной сублимации. Процесс проводится в два этапа, где на первом осуществляется прокаливание упаренного реэкстракта при температуре 450 – 600 °С с отгонкой легколетучих нуклидов (иода, цезия, рутения и других), а на втором этапе – сублимация триоксида молибдена при температуре от 900-1200 °С и его улавливание из газовой фазы в конденсаторе. В целом, можно предположить, что сочетание двух разнородных циклов очистки – экстракционного и сублимационного – позволит получать препарат, соответствующий требованиям для зарядки генераторов ^{99m}Tc .

На базе статического метода извлечения и очистки молибдена были разработаны исходные данные для эскизного проекта коммерческой наработки «реакторного» ^{99}Mo из облучённых оксидных мишеней, содержащих 3 % ^{235}U .

Выводы:

1. Предложена новая экстракционная смесь для извлечения ^{99}Mo из растворённых в азотной кислоте облучённых урановых мишеней – раствор каприногидроксамовой кислоты в нормальных малорастворимых в воде спиртах и их смесях с изопарафинами. Экстракционная система характеризуется высокой селективностью по отношению к молибдену при незначительной экстракции урана. Коэффициенты распределения молибдена из азотнокислых растворов достигают значений 100 и выше при низкой скорости массопереноса молибдена.
2. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена разбавленными растворами высших алифатических гидроксамовых кислот и бензогидроксамовой кислоты в н-спиртах и их смесях с углеводородами из растворов азотной кислоты. Данные по экстракции лаурило- и каприногидроксамовой кислот указывают на возможное образование в экстракте дигидроксамата молибденила при обязательном присутствии спирта в составе комплекса в случае каприногидроксамовой кислоты.
3. Установлено, что в двухфазной системе разложение гидроксамовых кислот азотной кислотой характеризуется изменением механизма с переходом от гидролиза к автокаталитическому окислению с ростом температуры и снижением отношения объёмов фаз от 10 до 1. Определены оптимальные условия реэкстракции молибдена, включая дополнительное использование комплексообразующих агентов.

4. Усовершенствован способ растворения уран-алюминиевой мишени в азотной кислоте при совместном присутствующих 0,25 г/л ртути(II) и 0,2 г/л плавиковой кислоты при температуре выше 100 °С.
5. Разработана оптимизированная схема статического (периодического) экстракционного концентрирования ^{99}Mo . Схема проверена на азотнокислом модельном растворе облучённой уран-алюминиевой мишени в цепочке ёмкостей с экстракцией ^{99}Mo раствором каприногидроксамовой кислоты в 20% деканоле-1 с изопаром М и реэкстракцией, совмещённой с термохимическим разрушением избытка гидроксамовой кислоты, в раствор азотной кислоты в присутствии комплексообразующего агента. Степень концентрирования молибдена составляет ~200 раз при длительности процесса 2 ч и коэффициентах очистки молибдена от 10^3 до 10^6 .
6. Статическая схема имеет десятикратное преимущество по кратности концентрирования молибдена в сравнении с динамической схемой и трехкратное сокращение длительности разовой переработки. Коэффициенты очистки от примесей превосходят динамическую схему до 10^3 раз.
7. На базе статического метода извлечения и очистки ^{99}Mo разработаны исходные данные для эскизного проекта коммерческой наработки ^{99}Mo из облучённых оксидных мишеней, содержащих 3% по ^{235}U , включающую в себя растворение мишеней, селективное экстракционное выделение ^{99}Mo и дополнительную очистку ^{99}Mo сорбционным и/или сублимационным методом и регенерацию урана экстракцией разбавленным трибутилфосфатом.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Голецкий Н.Д. / Разработка и испытания процесса экстракционного извлечения ^{99}Mo медицинского назначения из растворенных облученных урановых мишеней / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, **А.А. Наумов** и др. // Радиохимия. 2015. т. 57, № 3, с. 247-259.
2. **Наумов А.А.** / Возможности экстракционного концентрирования ^{99}Mo с использованием раствора алифатических гидроксамовых кислот в спиртах / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман и др. // Радиохимия. 2016. т. 58, № 4, с. 340-349.
3. **Наумов А.А.** Особенности разложения гидроксамовых кислот в азотнокислых двухфазных системах со спиртами и ТБФ применительно к реэкстракции ^{99}Mo / А.А. Наумов, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, А.А. Мурзин // Радиохимия. 2017. т. 59, № 6, с. 525-533.
4. Голецкий Н.Д. / Экстракция молибдена трибутилфосфатом из азотнокислых растворов / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, **А.А. Наумов** и др. // Радиохимия. 2015. т. 57, № 1, с. 38-47.
5. Пат. RU № 2522544, МПКG21F9/04. Способ селективного извлечения радионуклидов из радиоактивных азотнокислых растворов (Варианты) / Голецкий Н.Д., Кудинов А.С.,

- Наумов А.А.** и др.; заявитель и правообладатель ОАО «Радиевый ин-т им. В.Г.Хлопина». – 2012124949 ; заявл. 15.06.2012; опубл. 20.07.2014.
6. Пат. RU № 2575028, МПКG21F9/04, C 01G 39, C22B 60/00, B01D 11/04, B01D 15/00. Способ экстракционного выделения молибдена из радиоактивных растворов / **Наумов А.А.**, Голецкий Н. Д., Зильберман Б.Я. и др. ; заявитель и правообладатель АО «Радиевый ин-т им. В.Г.Хлопина». – 2014131422; заявл. 29.07.2014; опубл. 10.02.2016.
7. Пат. RU № 2624920, МПК G21F 9/04. Способ экстракционного выделения молибдена из радиоактивных растворов / **Наумов А.А.**, Голецкий Н.Д, Зильберман Б.Я. и др.; заявитель и правообладатель АО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина". – 2016123896; заявл. 15.06.2016; опубл. 11.07.2017.
8. Исследование процесса растворения алюминиевых сплавов / **А.А. Наумов**, Н. Д. Голецкий // Научно-техническая конференция молодых учёных «Неделя науки – 2012»: Материалы конф./ Научно-техническая конференция молодых учёных «Неделя науки – 2012», СПб., 9-21 апреля 2012 г., с. 81.
9. Исследование процесса растворения алюминиевых сплавов/ **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, Ю.А.Ворошилов, М.В. Логунов// Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям: Материалы конф./Пятая Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям, г. Озерск, 9-14 сентября 2012 г., с. 61-62.
10. Разработка метода экстракционного аффинажа ⁹⁹Mo / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов, Б.Я Зильберман, В.И. Безносюк, Ю.Ю. Петров, Ю.С. Коряковский, Д.В. Рябков // Вторая Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья (применение экстракции и сорбции)»: Материалы конф./ Вторая Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья (применение экстракции и сорбции)», СПб., 3-6 июня 2013 г., с. 232-235.
11. Разработка метода экстракционного аффинажа ⁹⁹Mo / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов, Б.Я Зильберман, В.И. Безносюк, Ю.Ю. Петров, Ю.С. Коряковский, Д.В. Рябков // Первая Российская конференция по медицинской химии (MedChem Russia-2013) с международным участием: Материалы конф./Первая Российская с международным уч. конф. «Medchem Russia-2013», Москва, 8-12 сентября 2013 г. – М., 2013., с. 234.
12. Разработка экстракционного концентрирования ⁹⁹Mo/ **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов, Б.Я Зильберман, В.И. Безносюк, Д.Н. Кухарев, Ю.С. Коряковский, Д.В. Рябков // Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке, конф. посвящённая 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского: Материалы конф./: «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке», СПб., 17-19 октября 2013 г., с. 295-301.

13. Возможности экстракционного концентрирования ^{99}Mo с использованием алифатических гидроксамовых кислот / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман и др. // Шестая Российская молодёжная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям : Материалы конф./: Шестая Российская молодёжная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям, Озёрск, 8-12 сентября 2014 г. с. 52-55.
14. Экстракция молибдена растворами гидроксамовых кислот в спиртах / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, А.С. Кудинов и др. // VIII Всероссийская конференция «Радиохимия – 2015»: Тезисы докладов (Железногорск, 28.09-02.10.2015). Железногорск. 2015. с. 462.
15. Термическая стойкость экстракционной системы на основе гидроксамовых кислот в полярном разбавителе для выделения ^{99}Mo медицинского назначения. **А.А. Наумов**, Е.В. Белова, Л.В. Сытник // VIII Всероссийская конференция «Радиохимия – 2015»: Тезисы докладов (Железногорск, 28.09-02.10.2015). Железногорск, 2015, с. 66.
16. Изучение экстракции молибдена из азотнокислых растворов карбамоилфосфиноксидом в высших спиртах / А.М. Борцов, А.А. Наумов, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, Б.Ф. Мясоедов // Мат. науч. конф. «Традиции и инновации», посвящённая 187-ой годовщине образования Санкт-Петербургского технологического института (технического университета): Материалы конф./: «Традиции и инновации», СПб, 3-4 декабря 2015 г., с. 14.
17. Наумов А.А. Экстракционное концентрирование ^{99}Mo с использованием растворов каприногидроксамовой кислоты в спиртах [Электронный ресурс] / **А.А. Наумов**, А.С. Кудинов // Международный молодёжный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2016»: Тезисы докладов. Москва, 11-15 апреля 2016 г. – Электрон. Опт. диск (DVD-ROM). – Загл. с этикетки диска.
18. Экстракционное концентрирование ^{99}Mo с использованием растворов каприногидроксамовой кислоты в спиртах / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман и др. // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 16-20 мая 2016 г., т. 2, с. 424-427.
19. Экстракционное концентрирование ^{99}Mo с использованием растворов каприногидроксамовой кислоты в спиртах / **А.А. Наумов**, Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман и др. // VII научно-техническая конференция и специалистов Атомной отрасли «КОМАНДА 2017»: Материалы конф./: «КОМАНДА 2017», СПб, 5-7 июнь 2017 г., с. 109-111.
20. Concentrating of fission ^{99}Mo from very low enriched uranium by extraction with higher hydroxamic acids solutions in alcohols C8-C10 / **A. A. Naumov**, N.D. Goletskiy, B. Ya. Zilberman et al. // 2nd International Conference on Nuclear Chemistry, 15-16 November, 2017. – Las Vegas, USA, v.6, № 4, p. 44.