

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Денисова Евгения Ивановича «РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ Мо-99 ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ «ТЕРМОКСИД», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена решению весьма важной и актуальной проблемы - созданию универсальной, безопасной и экономически целесообразной технологии получения препаратов Мо-99, как основного компонента генераторов ^{99m}Tc . В настоящее время технеций-99м остается наиболее широко используемым в ядерной медицине радионуклидом, который применяется для диагностики и лечения онкологических и кардиологических заболеваний.

Для решения задачи вхождения России в число мировых лидеров по поставке Мо-99, необходимо развитие новых эффективных технологий на базе российского научно-технического потенциала и материалов. Главной задачей в этой области является разработка метода выделения Мо из низкообогащенного урана (НОУ) и из растворов гомогенных реакторов. Наиболее целесообразно для этой цели использовать неорганические сорбенты, которые обладают повышенной селективностью к определенным ионам, а также высокой химической, термической и радиационной стойкостью.

Целью работы являлось разработка технологии выделения Мо-99 из растворов, получаемых после растворения урановых мишеней с использованием неорганических сорбентов «Термоксид».

Для достижения поставленной цели был проведен выбор наиболее перспективных марок сорбентов «Термоксид» для выделения Мо-99, установлены закономерности сорбции молибдена и продуктов деления урана из азотнокислых и сернокислых растворов сорбентами «Термоксид»; разработана технология выделения и глубокой очистки Мо-99, а также схема переработки жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при технологических операциях выделения Мо-99.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

- впервые определены условия выделения Мо-99 из высокоактивных растворов различного состава с использованием сорбентов «Термоксид», определены их сорбционные и кинетические характеристики по отношению к молибдену и продуктам деления урана - радионуклидам йода и рутения в зависимости от различных параметров проведения процесса;

Вх. М05-19/1-535
от 17.12.19г.

- установлена взаимосвязь состояния молибдена от pH водных растворов и его сорбционного поведения с учетом различных моделей сорбции;

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

Практическая значимость работы.

1. Разработана технология и проведены промышленные испытания получения концентрата молибдена-99 из растворов после переработки урановых мишеней на ФГУП «ПО «Маяк» с использованием сорбента «Термоксид-5» и дополнительной очистки концентратов молибдена от йода на Ag – форме сорбента «Термоксид-5».

2. Разработана технология выделения Mo-99 из растворного топлива реактора «Аргус» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ КИ). Продемонстрирована возможность получения молибдена-99, соответствующего международным требованиям по радионуклидной чистоте.

4. Предложен метод выделения молибдена из НОУ-топлива, а также из топлива гомогенного растворного реактора с использованием сорбента «Термоксид-52».

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

Диссертация содержит введение, 5 глав, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 269 страницах, включая 94 рисунка, 74 таблицы и список литературы из 123 наименований.

Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к докторским диссертациям.

Во введении изложена 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.

Первая глава работы содержит обзор научно-технической литературы, посвященной методам получения Mo-99; формам состояния молибдена (VI) в водных растворах; технологическим процессам выделения и очистки ⁹⁹Mo; физико-химическим и сорбционным свойствам сорбентов на основе гидратированных диоксидов титана; использованию водного гомогенного ядерного реактора как альтернативного источника ⁹⁹Mo для производства медицинских изотопов. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена исследованию физико-химических и сорбционных свойств сорбентов «Термоксид» в азотнокислых и сернокислых растворах. Основное внимание уделено сорбентам «Термоксид-5» (Т-5) на основе гидратированных оксидов титана и

циркония и «Термоксид-52» (Т-52), содержащего 20 мол. % оксида олова. Показано, что химическая устойчивость сорбентов марок Т-5 и Т-52 в азотнокислых и сернокислых растворах достаточно высока и не является лимитирующим фактором для применения данных сорбентов в технологии извлечения молибдена из кислых сред. С целью увеличения химической стойкости подобраны условия соответствующей термообработки сорбентов «Термоксид».

Для сорбента Т-5 выделены три типа ионогенных групп, определены значения показателей рКи емкости для кислотных и основных групп при различных температурах термообработки. Показано, что сорбенты «Термоксид» пригодны для извлечения молибдена в широком диапазоне значений рН (от 1 до 7). Сорбент Т-5 с температурой обработки от 450°С до 900°С пригоден для сорбции молибдена из 3 М HNO₃.

Изотермы сорбции Мо-99 для сорбентов Т-5 и Т-52 описываются уравнением Ленгмюра для полифункционального сорбента в составе которого содержатся как минимум, два обменных центра. Наблюдается четкая взаимосвязь между емкостью сорбентов по молибдену и температурой обработки.

Изучено влияние концентрации анионов и катионов на сорбцию молибдена на примере сульфатов аммония, натрия и урана. Показано, что наибольшее уменьшение специфичности характерно для сульфата уранила, наименьшее – для сульфата аммония.

При исследовании кинетики сорбции Мо сорбентом Т-5 установлено, что в первоначальный момент времени процесс сорбции в основном лимитирует внешняя диффузия, а затем доминирующим процессом становится внешнекинетическое торможение. Для каждой стадии определены константы скорости и энергия активации.

Изучена десорбция Мо с сорбентов «Термоксид» растворами NaOH, степень десорбции в оптимальных условиях достигает 90%. По совокупности всех сорбционных экспериментов был предложен механизм 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.

В третьей главе приводятся результаты исследования сорбционного поведения йода и рутения в сернокислых и азотнокислых растворах. Для йода характерно сложное химическое поведение окисленных и восстановленных форм. Найдены условия стабилизации форм состояния йода за счет внесения восстановителей (гидроксиламина), что приводит к существенному уменьшению перехода йода в газовую фазу.

Все исследованные сорбенты «Термоксид» не проявляют высокой специфичности по отношению к йоду во всем исследованном диапазоне кислотности растворов. Для

селективной сорбции йода были синтезированы модифицированный серебром сорбент на основе гидроксидов титана и циркония - Т-5(Ag). Проверка этого сорбента показала, что при сорбции из щелочных растворов (0,5 моль/л NaOH) в динамических условиях обеспечивается уменьшение активности йода в концентрате молибдена более чем в 15 раз.

При исследовании сорбционного поведения рутения показано, что при выделении молибдена из азотнокислых растворов значения 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 серноокислые растворы, где не образуются нитратные и нитрозонитратные комплексные соединения рутения.

В четвертой главе описаны результаты разработки технологии выделения Мо-99 из азотнокислых растворов после растворения урановых мишеней. Результаты экспериментов в динамических условиях на сорбенте Т-5(650) показали, что сорбент обладает стабильными сорбционными характеристиками на протяжении 6 циклов сорбция-десорбция. В 2004 г. на ФГУП «ПО «Маяк» были проведены производственные испытания двухстадийной технологической схемы выделения молибдена-99 с использованием сорбента Т-5(650). На первом цикле осуществляют сорбцию молибдена из раствора, после растворения мишени, при этом уран, алюминий и продукты деления остаются в фильтрате. После сорбции и промывки проводят десорбцию Мо 1 моль/л NaOH. Затем десорбат первого цикла подкисляют до pH ~ 1 и подают на второй цикл сорбционного концентрирования, на котором происходит глубокая очистка от радионуклидов. После щелочной десорбции получен технический концентрат Мо-99 в 1 моль/л NaOH. Анализ концентрата показал, что он в существенной степени загрязнен ПД, в основном, радионуклидами йода, что может быть связано с либо изменением форм состояния йода относительно лабораторных экспериментов, либо со вторичным загрязнением.

Для повышения качества очистки предложено на второй стадии концентрирования вместо сорбента Т-5 использовать сильнокислотный катионит Purolite S-957. Это позволило увеличить $K_{оч}$ по йоду, рутению, цирконию, ниобию. После десорбции Мо с Purolite S-957 раствором NH₄OH проводят сублимационную очистку Мо-99.

Разработана перспективная технологическая схема получения концентрата молибдена-99, которая отличается от ранее описанной тем, что десорбат первого цикла очищают от йода на сорбенте Т-5(Ag). После подкисления азотной кислотой до pH 0–0,5 полученный кислый раствор подают на вторую стадию аффинажа. Проведенные испытания показали, что суммарные коэффициенты очистки Мо от йода и рутения составили более 10⁵. выход Мо - 85%, а потери урана - не более 0,10%.

Предлагаемая технология выделения молибдена из растворов после переработки мишеней с применением сорбентов Т-5 пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство молибдена-99 медицинской чистоты.

В пятой главе приводятся результаты разработки метода сорбционного извлечения Мо-99 из растворного топлива гомогенного реактора «Аргус» мощностью 20 кВт расположенного в НИЦ «КИ» с использованием неорганических сорбентов «Термоксид».

Результаты сорбции Мо в режиме рециркуляции на модельных растворах показали, что при $V/m=100$ мл/г степень извлечения молибдена достигает 92% после 6–7 циклов рециркуляции. Повышение температуры процесса приводит к увеличению степени извлечения до 94%. Среднее значение степени десорбции Мо 1 М NaOH составило 90%.

Технологические операции в горячих камерах показали, что разработанная схема полностью удовлетворяет требованиям по выходу молибдена в концентрат (>90%) и потерям урана (не более 0,01%). При двухстадийной схеме получения концентрата Мо-99 суммарные коэффициенты очистки Мо от йода и рутения составили более 10^4 , что позволяет гарантированно получать Мо-99 медицинской чистоты.

Следующим этапом исследований являлась разработка технологии выделения молибдена для гомогенного реактора на низкообогащённом урановом топливе (НОУ). После детального исследования сорбционных характеристик в сульфатных и нитратных растворах было установлено, что в азотнокислых растворах сорбция Мо протекает значительно лучше, при этом, во всем диапазоне концентраций урана, сорбент Т-52 имеет большую специфичность к Мо-99, чем Т-5.

Полученные результаты позволили предложить конструкцию и рассчитать основные параметры реакторно-технологического комплекса для промышленного выделения Мо-99 с использованием сорбентов Т-5 и Т-52. Предполагаемая технология позволит получать Мо с выходом не менее 80% при степени концентрирования 280. Общее время всех процедур составит примерно 18 ч.

В целом диссертационная работа производит впечатление цельной квалифицированной работы, выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Достоверность результатов исследования подтверждается значительным объемом экспериментальных исследований. В работе использовали современные физико-химические методы анализа материалов. Все основные положения, сформулированные в работе экспериментально обоснованы.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В литобзоре не отражено использование органических ионообменных смол для выделения Мо из растворов.

2. В п.2.7 изотермы сорбции Мо описывали только уравнением Ленгмюра, модель Фрейдлиха не использовали.
3. Из текста диссертации непонятно на одной или нескольких партиях сорбентов Т-5 и Т-52 проводили эксперименты? Какова воспроизводимость характеристик сорбентов от партии к партии?
4. В главе 4 не приведено содержание химических примесей (урана, алюминия, ртути) в десорбатах Мо. В радиофампрепаратах жестко регламентируется не только содержание радиохимических, но и химических примесей, особенно, токсичных металлов.

Имеется ряд замечаний по тексту диссертации:

- в табл.4.2 скорость приведена в см/мин, а в тексте приводится в к.о./ч.;
- несоответствие текста и табл. 4.7: в тексте написано, что эксперимент по сорбции йода проводили с добавлением в исходный раствор окислителя–персульфата аммония, а в табл.4.7 указан гидроксиплапмин-хлорид;
- диссертантом не указывается относительно какого электрода приведены значения E_h - стандартного (водородного) электрода или электрода сравнения?

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены результатами, полученными, как в лабораторных исследованиях, так и в ходе производственных испытаний с использованием реальных технологических продуктов.

Законченность и полноту исследования подтверждает наличие 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. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Практическая значимость работы подтверждается результатами успешных производственных испытаний на ФГУП «ПО «Маяк», НИЦ «КИ», а также наличием 2 патентов РФ и 1 патента США. Результаты работы могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях, занимающихся переработкой облученных мишеней и получением радиоактивных препаратов, в т.ч. медицинского назначения: ФГУП «ПО «Маяк», НИЦ «КИ», АО «ГНЦ - НИИАР», АО «ГНЦ-ФЭИ» и др.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Е.И. Денисова является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», в части формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследований «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий. Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Таким образом, представленная диссертация по актуальности, новизне, практической значимости соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ (утв. приказом ректора УрФУ № 879/03 от 21.10.2019), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Денисов Евгений Иванович, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Виталий Витальевич Милютин

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; Тел: +7(495) 335-92-88; E-mail:
vmilyutin@mail.ru

Подпись Милютин В. В. удостоверяю:
ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук

«25» ноября 2019 г.

Заршавская
М.П.