

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

На сегодняшний день более 80 % диагностический исследований в мировой ядерной медицине проводится с использованием короткоживущего радионуклида технеций-99м (^{99m}Tc) – дочернего продукта β^- -распада молибдена-99 (^{99}Mo), еженедельное производство которого на ядерных реакторах ЮАР, Бельгии, Голландии, Австралии, России и других стран составляет более 20 тысяч Ки. Для получения ^{99}Mo используется, главным образом, ядерная реакция $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$. Основное достоинство такой технологии – высокая удельная активность нарабатываемого ^{99}Mo . Главным недостатком является большое количество отходов (более 20 долгоживущих радионуклидов, в том числе α -излучающий ^{239}Pu), представляющих экологическую опасность и требующих переработки и утилизации. Другие недостатки связаны с большой длительностью выделения ^{99}Mo из облученной мишени – более 2 суток, и необходимостью последующей регенерации ^{235}U для его возвращения в технологический цикл. Следует отметить, что планируемый по указанию DOE (США) перевод мировых технологий на использование низкообогащенного (НОУ) урана-235 приведет к еще большему (в 2-3 раза) количеству отходов. При этом потребуется увеличение количества мишеней и, соответственно, мест в реакторе для их облучения, а также изменение самой технологии извлечения ^{99}Mo из облученного материала. По оценкам бельгийских специалистов на симпозиуме МАГАТЭ в июле 2017 года, использование ^{99}Mo из НОУ мишеней приведет к фактическому удвоению его цены. С учетом таких экономических прогнозов, ГК «Росатом» было принято решение не

Вх. №05-19/1-536
от 18.12.19г.

проводить на существующих в России реакторах конверсию производства с ВОУ на НОУ, а инвестировать средства в альтернативные, не связанные с ВОУ технологии, с целью получения в будущем до 20% доли глобального рынка. Исходя из этого, решаемая в диссертационной работе задача создания универсальной, безопасной, малоотходной и экономически целесообразной технологии выделения ^{99}Mo , как из урановых мишеней, так и из растворов гомогенных реакторов, является перспективной и актуальной. Тем более, что в ГК "Росатом" с целью наработки молибдена-99 реализуется проект по строительству компактного растворного ядерного реактора "Аргус-М".

Ключевая техническая проблема в использовании таких реакторов для производства ^{99}Mo связана с разработкой эффективного метода отделения и извлечения изотопного продукта из раствора облученного топлива. С этой целью в диссертационной работе предлагается технология выделения ^{99}Mo с применением сорбентов «Термоксид». Исходя из экспериментального изучения их физико-химических и сорбционных свойств, проводится выбор наиболее перспективных марок сорбентов. Устанавливаются закономерности сорбции молибдена из азотнокислых и сернокислых растворов урана с различной его концентрацией. Проводится разработка методов очистки выделенного концентрата молибдена и технологической схемы переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов производства. Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые показана возможность и определены условия выделения ^{99}Mo из высокоактивных растворов с применением сорбентов «Термоксид».

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературных источников и приложений. Текст диссертации изложен на 272 страницах, содержит 94 рисунка, 74 таблицы и 2 приложения. Список цитируемой литературы включает 123 библиографических источника, из которых 39 на иностранных языках.

Во введении дана общая характеристика современного состояния проблемы производства высокоактивного ^{99}Mo для получения

высокоинформативного диагностического радионуклида технеция-99м. Обоснована актуальность выполнения диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором приводятся характеристики ядерных реакций и современных методов, используемых для получения молибдена-99. Основой мирового производства является реакция деления урана (n,f), реализуемая на ядерных реакторах путем облучения мишеней из оксидов урана или интерметаллидов, типа $UAlx$, с различной степенью обогащения по изотопу ^{235}U . Отмечается, что выбор высокообогащенного урана (80% и более) обусловлен задачей снижения уровня накопления трансурановых альфа-активных изотопов. Для вскрытия урановых мишеней применяют два основных способа: кислотный и щелочной. Из них наиболее универсальным и пригодным как для оксидных, так и интерметаллидных мишеней, является кислотный способ. Рассматриваются формы состояния молибдена (VI) в водных растворах и используемые закономерности его межфазного распределения для решения проблем концентрирования и извлечения из растворов сложного состава, технологические процессы очистки выделенного молибдена.

В заключительной части обзора рассматривается возможность реализации малоотходного производства осколочного ^{99}Mo на жидкосолевых реакторах с использованием петлевых установок. Дается также оценка альтернативной возможности применения для этой цели водных гомогенных реакторов. Рассматриваются преимущества и недостатки растворных реакторов для наработки короткоживущих радионуклидов, а также проблемы существующих методов выделения молибдена-99 из топлива растворного реактора с применением неорганических сорбентов. По результатам отмеченных проблем формулируется постановка цели и задач исследований, основными из которых являются разработка технологических операций по выделению ^{99}Mo с помощью сорбентов «Термоксид» из сернокислого

растворного топлива реактора «Аргус», а также разработка технологии переработки радиоактивных отходов, обеспечивающей снижение их количества, и пригодной, в перспективе, для растворных реакторов с НОУ топливом.

Во второй главе исследуются физико-химические и сорбционные свойства сорбентов «Термоксид». Основное внимание уделено сорбентам Т-5 и Т-52, отвечающих требованиям химической устойчивости при многократном их использовании в технологиях выделения молибдена из растворов азотной кислоты (от 0,1 моль/л до 3 моль/л) и серной (0,1 моль/л), в том числе из растворов, содержащих уран (до 300 г/л). Изучено влияние температурной обработки оксидов на изменение их ионообменной емкости за счет сокращения удельной поверхности материала в процессе отжига. Показано, что сорбенты «Термоксид» пригодны для извлечения молибдена в широком диапазоне значений рН и концентраций солевого фона. Отмечено, что наблюдаемые экспериментальные зависимости k_d от рН, наиболее близко соответствуют модели, допускающей поглощение как катионных, молекулярных, так и анионных форм молибдена. На сорбенте Т-5 при различных параметрах проведены исследования кинетики сорбции молибдена в условиях ограниченного объема раствора для азотнокислых и сернокислых растворов. При обработке 30 кинетических экспериментов получены зависимости эффективной константы скорости сорбции ^{99}Mo от величины рН. В заключение главы проведено изучение процесса десорбции ^{99}Mo с сорбентов «Термоксид» растворами NaOH. Изучена также десорбция молибдена в режиме элюэнтной хроматографии. Показано, что среднее значение степени его десорбции с сорбента Т-5 в 1 М растворе NaOH при оптимальных условиях составляет 0,9. Сделан вывод о том, что независимо от условий, степень десорбции у сорбента Т-5 всегда выше, чем у Т-52.

Третья глава посвящена результатам исследования сорбционного поведения в процессе получения концентрата ^{99}Mo радиоактивных примесей йода и рутения, суммарная нарабатываемая активность которых превышает

активность целевого радионуклида. Их присутствие создает основные проблемы при проведении очистки конечного продукта. Предложена оригинальная методика исследования межфазного распределения йода в системе жидкость газ и найдены условия стабилизации форм его состояния: введением О-В реагентов и изменением кислотности раствора. Показано, что максимальная очистка ^{99}Mo от радионуклидов йода наблюдается в сернокислых растворах, так же как и очистка от рутения, у которого в сернокислых растворах нитратные и нитрозонитратные комплексные соединения не образуются. Установлено, что исследованные марки сорбентов «Термоксид» не проявляют высокой специфичности по отношению к йоду во всем исследованном диапазоне кислотности растворов. Предложена методика модификации исследуемых сорбентов серебром и дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на модифицированном сорбенте Т-5(Ag), повышающая чистоту концентрата по йоду в 20 раз.

В четвертой главе приведены результаты опытной разработки технологии выделения ^{99}Mo с применением сорбентов «Термоксид» из азотнокислых растворов, полученных после переработки урановых мишеней на ПО «Маяк». По предлагаемой двухстадийной технологии, включающей дополнительное сорбционное концентрирование йода из щелочного элюата сорбентом Т-5(Ag), в лабораторных экспериментах получен концентрат ^{99}Mo с достаточной для медицинских целей радионуклидной чистотой. Отмечается, что поведение ^{99}Mo в технологии, адаптированной к промышленным условиям, соответствует его динамике в модельных лабораторных экспериментах. Более заметные отличия наблюдаются при сравнении коэффициентов очистки концентрата молибдена от мешающих продуктов деления, особенно йода и рутения. Возможной причиной наблюдаемого эффекта является его вторичное загрязнение при двухстадийной схеме выделения. В результате проведенных исследований разработана технологическая схема получения концентрата ^{99}Mo , предполагающая с целью увеличения выхода молибдена проведение его десорбции на первой и второй стадии 0,5 М раствором щелочи. Для увеличения коэффициента очистки от продуктов деления предлагается

проведение кислотной обработки щелочного элюата молибдена до значений $pH=0-0,5$. Возможны и другие варианты: использование сильноосновного катионита или же проведение сублимационной очистки молибдена. Основной вывод по предлагаемой технологии переработки мишеней ПО «Маяк» сводится к тому, что при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении она может быть использована для промышленного производства ^{99}Mo медицинской чистоты.

Наиболее значимые экспериментальные результаты диссертационной работы, с точки зрения их практического использования для получения ^{99}Mo из низкообогащенного урана, представлены в пятой главе, посвященной разработке методов сорбционного извлечения молибдена-99 из растворного топлива с использованием сорбентов марки «Термоксид». Проведены испытания технологии на модельных растворах и реальных образцах облученного растворного топлива реактора «Аргус» НИЦ КИ. Получены зависимости коэффициентов распределения ^{99}Mo и урана в сорбентах Т-5 и Т-52 от концентрации урана в растворе. Отмечается, что сорбент Т-5 по специфичности к ^{99}Mo всегда уступает сорбенту Т-52, особенно в области высоких концентраций урана. Экспериментально показана перспективность замены серноокислых растворов урана на азотнокислые растворы.

Большое внимание в работе уделено исследованию сорбционного поведения урана и основных радионуклидных примесей концентрата ^{99}Mo , таких как йод и рутений в сульфатном растворном топливе. Предложена технологическая схема переработки и утилизации жидких и твердых отходов при работе с уранил-сульфатными растворами. В лабораторных экспериментах достигнуты удовлетворительные коэффициенты очистки целевого продукта. Высокое качество концентрата молибдена-99, полученного на реакторе «Аргус» НИЦ «КИ», подтвердила проверка, проведенная в сторонних организациях, отечественных и зарубежных.

В результате проведенных исследований сделан вывод, что сорбент Т-5(450) целесообразно использовать в растворах, содержащих не более 100–

150 г/л урана, а Т-52(450) при его более высоких концентрациях - до 350 г/л. Для обоих сорбентов оптимизированы условия десорбции молибдена. Полученные значения коэффициентов распределения ^{99}Mo для сорбента марки Т-52 достаточны для того, чтобы разработать схему его сорбционного извлечения из НОУ-топлива. Для получения препарата ^{99}Mo с достаточной для медицинских целей радионуклидной чистотой в работе предложена двухстадийная технология с дополнительным сорбционным концентрированием радионуклидной примеси йода на модифицированном сорбенте Т-5(Ag). 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. Для коммерческого использования технологии требуется проведение ее дальнейшей апробации на промышленном оборудовании и реальных растворах.

Из представленных в работе результатов можно сделать вывод, что по экспрессности получения целевого продукта с высокой радионуклидной чистотой, концентрирующая технология с использованием сорбентов «Термоксид» имеет большие перспективы для выделения молибдена-99 из высокоактивных растворов низко обогащенного урана. Все это будет способствовать решению целого ряда экологических и экономических проблем производства этого высококачественного радионуклида.

Полученные результаты характеризуют диссертационную работу Денисова Е.И. как соответствующую специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Созданная и апробированная в процессе выполнения диссертации технология получения концентрата ^{99}Mo прошла апробацию на предприятии ВГУП ПО «Маяк», в ходе которой была подтверждена ее функциональная пригодность для промышленного производства радионуклида с высокими показателями качества, отвечающими требованиям Европейской фармакопеи. Кроме того, результаты работы используются в учебно-педагогическом процессе при

чтении курса лекций по дисциплине «Технологии производства радиоактивных изотопов» на кафедре радиохимии и прикладной экологии Физико-технологического института УрФУ. Применение на практике полученных результатов подтверждается Актами о внедрении.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в автореферате и публикациях. Основные результаты по материалам диссертации опубликованы в 16 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. По результатам исследований получено 3 патента, один из которых Патент США, что дополнительно подтверждает их новизну.

По содержанию работы можно сделать следующие замечания.

1. Не совсем понятен физический смысл используемого в работе термина «коэффициент распределения k_d », имеющего размерность мл/г. Например, в п.2 выводов по 5 главе автор пишет: Определены коэффициенты распределения сорбентов Т-5, Т-52 в сульфатном топливном растворе. Что имеется ввиду: Определены коэффициенты k_d урана на сорбентах или же самих сорбентов в сульфатном топливе?

2. На стр. 205 описывается процесс определения содержания урана в твердой фазе сорбента, насыщенного ураном из растворов UO_2SO_4 , путем последовательного пропускания через сорбент дистиллированной воды, растворов серной и азотной кислот. Не понятно, каким образом контролировали полноту выделения урана этими растворами, не зная сколько его адсорбировалось в начале. Не ясно, каким образом определяется, что из колонки выделился весь уран?

3. В чем состоит суть методики расчета коэффициентов очистки ^{99}Mo от продуктов деления, с помощью какой аппаратуры проводятся количественные определения содержания ПД в исходном растворе и молибденовом концентрате?

4. В диссертации отсутствует глава, посвященная используемым материалам и методам исследования, что затрудняет восприятие полученных результатов. Например, из текста 2 главы трудно оценить, как готовили растворы, в чем и как создавали условия для проведения экспериментов. Примерно такой же вывод можно сделать из названия разделов диссертации, где отсутствуют слова «изучение...», «исследование...». Например, название раздела 2.1: «Химическая устойчивость сорбентов Т-5 в растворах азотной кислоты». Это что? Продолжение литературного обзора или же экспериментальные исследования устойчивости.

5. В тексте диссертации имеются неточности и стилистические ошибки. Например, на стр. 254 предложение: ... с запасом **удовлетворяем** международным требованиям по радионуклидной чистоте. На стр.200:но организация высокотемпературного процесса в горячих камерах задача требующая больших технических **усилия** и материальных затрат. В Выводах по 5 главе, п.1: Предложен **однообразный** подход для контроля урана при всех сорбционных экспериментах по выделению молибдена. Несмотря на очень **маленькую** специфичность сорбента Т-5 к урану . На стр.9: ... мы получим влияние **зависимости свойств** и сорбата и сорбента на параметры...

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, которая является законченным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие методов и технологий выделения ⁹⁹Mo из НОУ-продуктов для медицинской диагностики. Считаю, что диссертационная работа Денисова Евгения Ивановича по актуальности решаемой проблемы, объему проведенных исследований, уровню научной значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ» (приказ ректора УрФУ № 879/03 от 21.10.2019), предъявляемым к докторским диссертациям, и может рассматриваться как

