

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу ДЕНИСОВА Евгения Ивановича «Разработка технологий выделения Мо-99 из высокоактивных растворов с использованием сорбентов «Термоксид»», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертационная работа Денисова Е.И. является масштабным научным исследованием в области технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений и обусловлена, в первую очередь, потребностями в разработке безопасной и экономически целесообразной сорбционной технологии выделения Мо-99 для ядерной медицины. Фундаментальные результаты работы относятся к получению новых научных представлений и конкретных экспериментальных знаний о закономерностях сорбционного извлечения молибдена из высокоактивных растворов с применением сорбентов на основе гидратированного диоксида титана.

Цель диссертационной работы Денисова Е.И. состояла в разработке технологии выделения Мо-99, получаемого по реакции деления урана, с использованием сорбентов «Термоксид».

Содержание работы изложено 272 страницах, включая 94 рисунка и 74 таблицы. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 123 наименования, а также двух приложений.

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературных данных, имеющих по тематике работы в настоящее время. В обзоре достаточно полно изложены сведения, касающиеся форм состояния молибдена (VI) в водных растворах и методам межфазного распределения для извлечения молибдена из растворов;

технологическим процессам выделения и очистки Mo-99; извлечению молибдена из топлива растворного ядерного реактора с применением неорганических сорбентов. Обоснована цель работы и поставлены задачи, вытекающие из состояния проблемы на момент начала работы.

Во второй главе детально описаны физико-химические и сорбционные свойства сорбентов марки «Термоксид» на основе гидратированного диоксида титана. Изучены химическая устойчивость в азотнокислых и сернокислых растворах сорбентов Т-5 и Т-52, изложена методика исследования сорбционных свойств сорбентов «Термоксид» по отношению к Mo-99. Рассмотрены факторы, влияющие на сорбцию молибдена: рН и концентрация раствора, удельное содержание сорбента в системе, концентрация урана и наличие солевого фона. Подробно изучена кинетика сорбции молибдена и установлены основные закономерности сорбции и десорбции Mo-99 в динамических условиях.

Третья глава посвящена изучению сорбционного поведения радионуклидов йода и рутения, как наиболее значимых примесей, в процессе получения концентрата Mo-99. На основании всестороннего исследования сделано важное заключение, что в отсутствие окислителей или восстановителей максимальная степень перехода йода в газовую фазу наблюдается в среде с $\text{pH} < 1$, т.е. кислые технологические растворы являются наиболее опасными вследствие попадания газообразного радиойода в окружающую среду. Автором найдены условия стабилизации форм состояния йода и разработана стадия дополнительной очистки щелочных концентратов молибдена от йода в динамических условиях. Исследование сорбционного поведения рутения в модельных азотнокислых растворах позволило заключить, что селективное выделение молибдена целесообразно вести по возможности из более кислых растворов.

В четвертой и пятой главах, наиболее важных с практической точки зрения, предложены технологические схемы выделения Mo-99 из растворов облученных урановых мишеней ПО «Маяк» и растворного топлива реактора «Аргус». Показано, что предложенные технологии выделения молибдена с использованием сорбентов «Термоксид» марок Т-5 и Т-52 пригодны для промышленного освоения

и способны обеспечить производство Мо-99 медицинской чистоты, что подтверждено актом испытаний технологической схемы в промышленных условиях на ПО «Маяк» в 2012 г.

В **Заключении** представлены некоторые обобщения по диссертационной работе в целом.

Научная новизна работы сводится к следующим выводам:

1. Определены условия для выделения Мо-99 из высокоактивных растворов с применением сорбентов «Термоксид»;
2. Количественно охарактеризованы сорбционные свойства сорбентов на основе гидроксида титана Т-5, Т-52 по отношению к молибдену в зависимости от различных параметров растворов, проведено сопоставление сорбционных свойств изменением форм состояния молибдена в зависимости от значений рН водного раствора с учетом различных моделей сорбции.
3. Установлено влияние условий термообработки сорбентов «Термоксид» на их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к молибдену.
4. Определены скорость определяющие стадии сорбции Мо-99 сорбентом Т-5: наиболее значимая – превращение несорбируемых форм состояния молибдена в сорбируемые гидроксоформы (внешнекинетический режим); на поздних стадиях процесса – диффузия сорбата в поровом пространстве сорбента.
5. Выявлены закономерности изменения константы скорости сорбции Мо-99 гидратированным диоксидом титана в зависимости от рН, предложена схема процесса сорбции гидроксокомплексов молибдена.
6. Установлены особенности сорбционного поведения радионуклидов йода и рутения по отношению к сорбентам «Термоксид» при получении концентратов Мо-99.
7. С помощью разработанной методики получены систематизированные данные по межфазному распределению радиоактивного йода в системе жидкость – газ.

Научно-практическая значимость заключается в разработке:

- технологии и проведении её промышленных испытаний при получении концентрата Мо-99 из растворов после переработки мишеней ПО «Маяк» с

- применением сорбента Т-5 с указанием путей модернизации и улучшения технологии с учетом меняющихся требований производства;
- технологии выделения препарата Мо-99 из растворного топлива реактора «Аргус»; проведенные испытания на реальном облученном растворном топливе показали возможность получения Мо-99 в соответствии с международными требованиями по радионуклидной чистоте.
 - технологической схемы для переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при реализации технологических операций выделения Мо-99 из уранил-сульфатного раствора.

Автором также предложена дополнительная стадия очистки щелочных концентратов молибдена от йода на сорбенте Т-5(Аg) и отмечена перспективность использования сорбента Т-52 для технологии извлечения молибдена из НОУ-топлива гомогенного растворного реактора.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы:

1. В тексте и выводах диссертации утверждается, что сорбенты марки «Термоксид» характеризуются «высокой термической устойчивостью обменных гидроксильных групп». Однако подобное утверждение весьма спорно, поскольку из литературы известно, что отжиг гидратированного диоксида титана (ГДТ) при 500-600°C приводит к почти полному удалению гидроксильных групп с поверхности кристаллитов. Здесь причина представляется в другом: поверхность ГДТ после отжига на воздухе и тем более в водных растворах способна к хемосорбции молекул воды с последующим диссоциативным расщеплением и формированием гидроксильного слоя на поверхности частиц. Именно по этой причине, по-видимому, и отсутствует существенная разница в сорбционных характеристиках образцов сорбента, отожженных при разных температурах.
2. Более того, при рассмотрении кинетических зависимостей сорбции Мо-99 диссертант утверждает, «что в первый момент времени до 5-10 мин процесс сорбции молибдена в основном лимитирует внешняя диффузия». Почему не

учитываются при этом процессы дополнительного гидроксирования поверхности сорбента в водной среде? Может ли это повлиять на выводы по механизму сорбции молибдена?

3. В тексте и выводах автореферата указано, что «конечным продуктом сорбции молибдена является молибдат титана» и приводится его формула TiO_2MoO_3 . Все-таки более правильно его называть оксомолибдатом титана (по аналогии с известным оксосульфатом) и записывать в виде $TiOMoO_4$ (так, кстати, оно записано на стр. 88 диссертации) с оговоркой, что соединение «встроено» в структуру поверхностных слоев сорбента.
4. Хотелось бы получить более развернутый ответ на вопрос, почему сорбент Т-52 более специфичен к молибдену чем Т-5? В чем сказывается роль внесенного в состав сорбента олова? Не вымывается ли олово из сорбента при щелочной обработке в процессе десорбции?
5. В качестве замечания хотелось бы отметить разнообразие названий исследуемого сорбента: «гидроксид, гидратированный диоксид и оксогидроксид титана». Поскольку название должно определять химическую природу соединения, на мой взгляд, исследованные сорбенты следует относить к группе гидратированных оксидов, поскольку по данным рентгенографии и комбинационного рассеяния света они имеют структуру (иногда только ближайшего окружения) безводных диоксидов.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, которая является законченным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие методов и технологий выделения ^{99}Mo из НОУ-продуктов для медицинской диагностики. Результаты представленной диссертации соответствуют теме заявленной специальности, а также цели и задачам, поставленным в диссертации. Работа написана грамотно и логично. **Личный вклад автора** заключается в выполнении основного объема экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, с последующей их

обработкой и интерпретацией. Автореферат соответствует содержанию и основным научным положениям работы.

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 (утв. приказом ректора УрФУ № 879/03 от 21.10.2019), предъявляемым к докторским диссертациям, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение жизненно-важной научной проблемы, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,

Доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН), главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского



Денисова Татьяна Александровна

Подпись Денисовой Т.А. заверяю:

Ведущий специалист по персоналу ИХТТ УрО РАН

23 декабря 2019



Левина Светлана Витальевна



Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Телефон: + 7 (343) 374-48-45.

Адрес электронной почты: secretary@ihim.uran.ru