



ВНИИНМ
имени А.А.Бочвара

**ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ
«РОСАТОМ»
Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт
неорганических материалов имени
академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)**

ул. Рогова, д. 5а, Москва, 123098
телефон: (499) 190-89-99
факс: (499) 196-41-68
e-mail: vniinm@rosatom.ru
<http://www.bochvar.ru>

Ученому секретарю
диссертационного совета УрФУ
05.06.17 ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени
первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

Семенищеву Владимиру
Сергеевичу

620002, г. Екатеринбург,
ул. Мира, 19

05.12.2019 № 26/601/8442

На № _____ от _____

отзыв на автореферат

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Денисова Евгения Ивановича** «Разработка технологий выделения Mo-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»

Необходимость завоевания отечественной атомной отраслью должной ниши на мировом рынке радиофармпрепаратов сомнений не вызывает. В этой связи актуальность рассматриваемой работы, посвященной разработке технологий выделения радионуклида Mo-99, массово применяемого в диагностике, из облученных урановых мишеней, а также растворного топлива компактных реакторов, выглядит безусловной.

В соответствии с авторефератом диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, первая из которых является литературным обзором, выводов и списка литературы. Во введении представлена общая характеристика работы. В четырех экспериментальных разделах последовательно описаны **ключевые** результаты диссертационной работы, включая подробные исследования физико-химических и сорбционных свойств ряда оксигидратных сорбентов производства фирмы «Термоксид» применительно к сорбции молибдена из азотно- и сернокислых растворов в широком диапазоне концентраций последних как по основным, так и примесным компонентам. Приведены результаты исследований сорбционного поведения йода и рутения в процессе очистки препарата молибдена. Полученные данные характеризуются научной новизной и

**вх. №05-19/1-539
от 23.12.19г.**

представляются весьма интересными. Последние две главы посвящены результатам разработки технологий выделения Mo-99 из азотнокислых растворов облученных урановых мишеней и сернокислого уранового растворного топлива, соответственно. Технологии успешно проверены в реальном радиохимическом производстве и на действующем реакторном комплексе «Аргус», что положительно характеризует практическую значимость работы. Оригинальность разработанных технологий подтверждается тремя патентами США и РФ. Кратко все полученные результаты обобщены в разделе «Выводы». Автореферат, в целом, написан хорошим научным языком и даёт представление об основных идеях и результатах диссертационной работы. Достоверность результатов подтверждается многочисленными публикациями в рецензируемых научных изданиях. Диссертация прошла широкую апробацию в виде докладов на 13 отечественных и международных конференциях.

Замечания по автореферату:

1. В разделе «Актуальность темы исследования» есть упоминание о намерении НИИАР реализовать в 2016 году проект по GMP-сертификации производства Mo-99 и оформлению поставок продукции в страны Евросоюза. В текущем 2019 году эту информацию следовало бы актуализировать.

2. В автореферате не упомянуто, какое влияние на физико-химические свойства исследованных сорбентов оказывают добавки оксидов циркония или олова. При изучении сорбционных свойств материалов и механизмов протекающих при сорбции химических реакций сорбенты рассматриваются как чистый оксид титана. По мнению рецензента это не совсем правомерно, по крайней мере, в случае сорбента T-52, в котором содержание оксида олова составляет 20 %. Таким образом, эту составляющую вряд ли можно рассматривать всего лишь как легирующую добавку, абсолютно не влияющую на химизм сорбции.

3. При изучении химической устойчивости сорбентов автор обращает внимание на их растворимость в азотной и серной кислотах. В то же время в разработанных технологиях не стадии десорбции молибдена используются растворы гидроксида натрия. Данные по устойчивости сорбентов в щелочных растворах в автореферате отсутствуют, равно как и упоминание о том, проводились ли вообще такие исследования. Кроме того, в автореферате не упоминается, было ли изучено выщелачивание из сорбента T-52 олова, которое, как упоминалось выше, является существенной компонентой данного сорбента. Это особенно странно, поскольку автор при изучении химической устойчивости сорбента T-5 уделил значительное внимание не только матрицеобразующему материалу – оксиду титана, но и тщательно изучил вымывание циркония, количество которого в фазе сорбента невелико. Следует также отметить, что приведенные в автореферате величины растворимости позволяют судить об устойчивости сорбентов лишь косвенно. Данные о выщелачивании циркония и титана как в процентах, так и в мг/л, без должного комментария не дают понимания, являются ли эти показатели предельными, или при последующих контактах с новыми порциями кислоты растворение будет продолжаться.

4. Рассматривая механизмы сорбции целевого элемента на оксигидрате титана, автор приходит к выводу, что молибден в формах MoO_2^{2+} и MoO_4^{2-} напрямую не сорбируется, а обязательно сначала переходит в сорбируемые формы типа MoO_2OH^+ , $\text{H}_2\text{MoO}_4^{4-}$ и HMnO_4^{4-} . Действительно, коэффициенты распределения молибдена при сорбции на Т-5 в областях pH, где форма MoO_4^{2-} является превалирующей, падают практически до 0, что собственно и позволяет проводить десорбцию молибдена щелочью. Поэтому молибден в форме молибдата действительно не сорбируется. Однако на чем основано убеждение автора, что молибден не сорбируется и в форме молибденил-катиона из текста автореферата непонятно. Коэффициенты распределения молибдена в сильнокислой среде остаются весьма высокими, вполне приемлемыми для эффективной сорбции, хотя в областях pH, где превалируют гидратированные формы они на один-два порядка выше. Таким образом, не исключая перераспределения форм состояния молибдена в процессе сорбции в пользу лучшие сорбируемых в областях pH, где эти формы равновероятны, поступат об абсолютной несорбируемости молибдена в форме молибденила в сильнокислой среде представляется сомнительным. Следует учесть, что диаграмма распределения форм состояния молибдена в зависимости от pH, на которую опирается автор, в периферийных областях дает не столько абсолютную, сколь вероятностную картину распределения форм состояния. Таким образом, в сильнокислой среде (например, 3 моль/л HNO_3) иные формы молибдена, кроме молибденила, с 95 % вероятностью просто отсутствуют. Следовательно, сама возможность сдвига равновесия в ходе сорбции в пользу сорбируемых, по мнению автора, форм в данных условиях представляется весьма умозрительной.

5. Упомянутая в главе 3 (на стр. 21 реферата), как некое новое неожиданное явление, низкая специфичность сорбента Т-5(Ag) к молибдену при сорбции йода справедлива только для щелочной среды. Причем с учетом ранее приведенных в реферате главы 2 данных, например на рис. 3, этот факт новым не является.

6. По умолчанию в автореферате должны найти отражение результаты, свидетельствующие о достижении всех поставленных автором целей работы, тем более положений, выносимых на защиту. К сожалению, результаты разработки схемы переработки и утилизации жидких и твердых радиоактивных отходов, образующихся при технологических операциях выделения моолибдена-99, равно как и сама схема, в автореферате отсутствуют.

7. Следует отметить некоторую небрежность при оформлении автореферата. Так, например, автор использует жаргонные термины «кислотность» или «прокалка», вместо принятых в литературе «концентрация кислоты» и «прокаливание». Названия рисунков 24 и 25 перепутаны.

Отмеченные недостатки не снижают научной и практической ценности исследований, выполненных Денисовым Евгением Ивановичем. Представленная к защите диссертация является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ (утв. приказом ректора УрФУ № 879/03 от 21.10.2019), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Денисов Евгений Иванович заслуживает

присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Главный эксперт АО «ВНИИНМ»
доктор химических наук,

 Шадрин Андрей Юрьевич

Ведущий научный сотрудник АО «ВНИИНМ»
кандидат технических наук,

 Логунов Михаил Васильевич

Почтовый адрес: 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
Электронная почта: MVLogunov@bochvar.ru
Телефон: +7 499 190-82-99 (доб. 83-56)

Подпись Шадрина А.Ю. и Логунова М.В. удостоверяю:

учёный секретарь
кандидат экономич

 Поздеев Михаил Васильевич

Шмидт Ольга Витальевна
8(499)190-89-99 (доб. 88-75)