



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047
Тел.: 8 (499) 978-87-33
Факс: 8 (495) 609-29-64
E-mail: rector@muctr.ru; http://muctr.ru
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224
ИНН/КПП 7707072637/770701001

29.05.2018 № АИХ-26.05/1633

На № 217-310 от 26.04.2018
0571187

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
д.х.н. Щербина А.А.



20 18 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Наумова Андрея Александровича «Экстракционное выделение молибдена-99 из растворов облученных урановых мишеней с использованием растворов гидроксамовых кислот в н-спиртах», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия

В течение многих лет технеций ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6$ ч) является самым популярным радионуклидом в ядерной медицине. Это обусловлено двумя причинами: а) перетехнеат TcO_4^- химически устойчив и не взаимодействует с компонентами крови человека; б) энергия гамма-излучения очень удобна для регистрации на сцинтилляционном детекторе. Генераторы ^{99m}Tc делают на основе материнского ^{99}Mo ($T_{1/2} = 66$ час), производство которого возможно в реактора с использованием твэлов с высоким обогащением урана (свыше 90 % по ^{235}U). Однако уже около 20 лет МАГАТЭ проводит политику по постепенному отказу от использования высокообогащенного урана с заменой его на уран со степенью обогащения меньше 20 % по ^{235}U . Решению этой проблемы применительно к получению ^{99}Mo для генераторов ^{99m}Tc посвящена рассматриваемая диссертация Наумова А.А.

Для перевода производства с использованием мишеней, содержащим $^{235}\text{U} < 20\%$, требуется полное изменение технологического процесса. При этом необходимо разработать новую комплексную экстракционную технологию выделения и глубокой очистки ^{99}Mo с требуемыми показателями из азотнокислых растворов облученных урановых мишеней и регенерацией урана после выдержки. Вследствие этого актуальность задачи данного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна

1. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена разбавленными растворами высших алифатических гидроксамовых кислот в н-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 разветвленными 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 ^{99}Mo из азотнокислых растворов.

3. Изучен гидролиз бензогидроксамовой кислоты в водных и органических растворах азотной кислоты в н-спиртах, а также в двухфазной системе с выявлением условий протекания автокаталитического термохимического 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.

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 % Mo 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.

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.

Во Введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор. Объём главы составляет 19 с. (10-29). Первая часть обзора посвящена применению радионуклидов для диагностики и терапии и конкретно генераторам $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (с. 10-15). В большей части обзора рассматривается получение ^{99}Mo и методов его очистки для последующего использования в генераторах. Наконец, на 2 с. изложены сведения о гидроксамовых кислотах. В целом, обзор оставляет хорошее впечатление.

Глава 2. Методическая часть. Объём – 7 с. (30-36). К сожалению, некоторые важные детали в нем не освещены, что будет отмечено в замечаниях.

Глава 3. Исследование экстракции молибдена гидроксамовыми кислотами (с. 37-49). Здесь два параграфа, содержащие экспериментальные данные по экстракции молибдена и его реэкстракции с помощью «комплексонов». Название взято в кавычки, так никакие комплексы при этом не образуются. В третьем параграфе проводится краткое обсуждение полученных данных.

Глава 4. Исследование устойчивости комплексов молибдена с гидроксамовой кислотой (с.50-62). В главе 3 было показано, что имеются проблемы с реэкстракцией молибдена. В главе 4 предложен способ решения этой проблемы через автокаталитическое окисление гидроксамовых кислот.

Глава 5. Разработка и испытания технологической схемы выделения молибдена-99 из азотнокислых растворов (с. 63-81). В первом параграфе 5.1 показано, что оптимальным способом растворения уран-алюминиевых мишеней является использование раствора, содержащего 0,25 г/л Hg и 0,2 г/л HF при 107°C. В параграфах 5.2 и 5.3 рассмотрены процессы выделения ^{99}Mo в непрерывном и периодическом процессах. В параграфе 5.6 под итожены предыдущие результаты и показано, что полученный ^{99}Mo не отвечает требованиям, предъявляемым к генераторному радионуклиду. Для устранения данного недостатка предложено очищать его по сублимационной схеме. В параграфе 5.6 представлены предложения по регенерации урана по схеме, аналогичной ПУРЕКС-процессу

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В Литературном обзоре дается оценка популярности $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в ядерной медицине. На с. 11 читаем: «При этом препараты на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ используются в 80 % от общего количества диагностических процедур, а препараты на основе ^{201}Tl - в 13 % [2]». Т.е. получается, что на все остальные применяемые радионуклиды приходится 7 %. Вероятно, что оценка в 80 % является несколько завышенной. В отчете НИИАР для $^{99\text{m}}\text{Tc}$ дается другая оценка: 70 % доз используется для онкологии и 50 % - для кардиологии.

2. На с. 25 приводится некорректная фраза: «Наибольший интерес представляют способы выделения Mo с помощью гидроксамовых кислот (ГК) [74,77,58,78], растворенных в алкилированных ароматических разбавителях [55] или в труднорастворимых жидких спиртах [77,78], поскольку они обладают селективностью по отношению к Mo». Дело в том, что при селективном выделении молибдена или другого элемента необходимо указать условия определения и, прежде всего, pH, а также ионы сравнения. Однако этого в обзоре не сделано.

3. При получении $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в реакторе делением образуется большое число радионуклидов, от которых затем надо избавиться. В Методической части, однако, указан только иод-125. Этот радионуклид в реакторе не образуется. Вероятно, его добавляют, чтобы учесть очистку от иода-131, но это следовало бы пояснить. Ничего не сказано о радионуклидах ^{93}Y , ^{97}Zr , ^{132}Te , ^{140}La , ^{143}Ce , которые образуются в большом количестве и период полураспада

спадает которых сравним с периодом полураспада ^{99}Mo .

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, полученных в лабораторных и промышленных условиях, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Практическая значимость подтверждается тремя патентами Российской Федерации, представленными в диссертации. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», в частности в

ПО «Маяк», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, НИИ атомных реакторов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены 20 научных публикациях, в том числе в **четырёх** статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

По своему содержанию диссертационная работа А.А. Наумова соответствует паспорту научной специальности 02.00.14 – Радиохимия в части формулы специальности части формулы специальности «Радиохимия использует различные физические и физико-химические экспериментальные и теоретические методы изучения радиоактивных веществ, включая специфические ядерно-химические и радиохимические методы» и области исследования ««Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии»».

Диссертация А.А. Наумова представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения получения ^{99}Mo в реакторах с использованием урана с обогащением менее 20 %, имеющей существенное значение для применения радионуклидов в медицинских целях (ядерная фармацевтика).

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Наумов Андрей Александрович**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

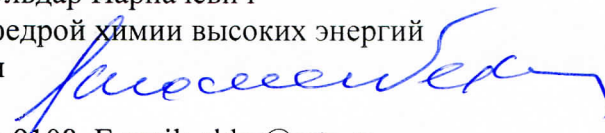
Отзыв на кандидатскую диссертацию А.А. Наумова был рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) 22 мая 2018 г. (протокол № 6).

Магомедбеков Эльдар Парпачевич

заведующий кафедрой химии высоких энергий
и радиозэкологии

к.х.н., доцент

Тел.: +7(495)948-9108. E-mail: eldar@rctu.ru

 Магомедбеков Э.П.

Очкин Александр Васильевич

профессор кафедры химии высоких энергий
и радиозэкологии,

д.х.н., профессор

Тел.: +7(495)496-4557. E-mail: ochkin@rctu.ru

 Очкин А.В.