

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Наумова Андрея Александровича на тему «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

Актуальность избранной темы.

Диссертационная работа А.А. Наумова посвящена разработке высокопроизводительного процесса гидрометаллургического выделения короткоживущего изотопа ^{99}Mo медицинского назначения из облученных урановых мишеней.

Изотоп ^{99}Mo является наиболее востребованным среди получаемых радионуклидов медицинского назначения. При этом вклад Российской Федерации в мировое производство этого радионуклида составляет менее 3%. Основные производители находятся в Канаде, Бельгии и ЮАР. Для массового изготовления генераторов технеция-99м требуется ^{99}Mo с высокой удельной активностью (десятки тысяч Ки/г), который может быть получен только в результате деления урана в реакторе с последующим выделением из него ^{99}Mo .

В настоящее время в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ принято решение об исключении из гражданского обращения урана с обогащением по изотопу ^{235}U более 20%. В обеспечение решения этой задачи в гражданском производстве следует использовать низкообогащенный уран (НОУ). В настоящее время вводятся ограничения на использование в генераторах ^{99}Mo , полученного из высокообогащенного урана.

Учитывая короткий период полураспада целевого компонента (66 часов), разрабатываемая технология должна быть экспрессной и при этом достаточно компактной. При этом желательно обеспечить полное отделение и выведение урана, а также радиоактивных отходов с производственной площадки. Эти обстоятельства определяют актуальность рецензируемой работы.

Представленная диссертация изложена на 100 страницах текста, и включает в себя введение, пять разделов и заключение. Список использованных источников содержит 136 наименований.

Степень достоверности результатов научных исследований.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на аттестованном оборудовании, обработка результатов измерений была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, носят систематический характер и имеют хорошую воспроизводимость. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Научная новизна.

Все предложенные в диссертации технические решения основаны на новых данных по экстракции молибдена, а также химической стойкости его экстрагированных комплексов.

1. Получены систематизированные сведения по экстракции молибдена из растворов азотной кислоты разбавленными растворами высших алифатических гидроксисоединений в *n*-спиртах и их смесях с углеводородами в сравнении с аналогичными растворами бензгидроксисоединения. Данные по экстракции молибдена лаурил- и капрингидроксисоединениями указывают на возможное образование в экстракте дигидроксамата молибдена при обязательном присутствии спирта в составе комплекса, что, по-видимому, имеет место в случае капрингидроксисоединения. Раствор капрингидроксисоединения в дециловом спирте в смеси с разветвлёнными углеводородами выбран как экстрагент для технологических целей, при этом продукты термо- и радиационнохимического разложения обоих веществ удаляются из органической фазы путем промывки щелочными реагентами.

2. Получены данные по скорости экстракции молибдена как реакции первого порядка относительно концентрации молибдена в водной фазе и необходимой длительности операций экстракции, промывок и реэкстракции в процессе выделения ⁹⁹Mo из азотнокислых растворов.

3. Изучен гидролиз гидроксисоединений в водных и органических спиртовых растворах азотной кислоты, а также в двухфазной системе с выявлением условий перехода процесса в область автокаталитического термохимического окисления гидроксисоединений. Установлены отличия в протекании гидролиза каприн- и лаурилгидроксисоединений в сравнении с бензгидроксисоединением, 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.

Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку практически все значимые результаты исследований, проведенных А.А. Наумовым, получены впервые.

Теоретическая значимость работы

Полученные данные по стехиометрии реакции при экстракции молибдена лаурил- и капрингидроксамовой кислотами показали возможность образования комплекса дигидроксомата молибденила независимо от содержания спирта в составе аддуктов в случае капрингидроксамовой кислоты.

Выявлены условия протекания автокаталитической окислительно-восстановительной реакции окисления высших алифатических ГК в двухфазной системе с азотной кислотой, которые позволили определить оптимальные условия концентрирования молибдена при его реэкстракции из органической фазы в статическом варианте технологического процесса.

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 растворов капрингидроксамовой 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 актиноиды 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, объем которого постепенно снижается пропорционально концентрированию Mo .

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 должна осуществляться высокотемпературным методом с сублимацией ^{99}Mo , что позволит достигнуть соответствия требованиям, предъявляемым к препаратам медицинского назначения. Обе схемы позволяют легко регенерировать уран из высокоактивного рафината путем экстракции с разбавленным трибутилфосфатом.

Представленное в диссертации техническое решение целесообразно использовать для производства ^{99}Mo из продуктов деления низкообогащенного урана.

Общая характеристика работы.

Работа является оригинальной. В ней четко сформулирована цель исследования, для достижения которой было необходимо решить ряд научных и технических задач. На всех этапах диссертационной работы Наумов А.А. проявил необходимую квалификацию и навыки научного работника.

В литературном обзоре, содержащем 136 источников, используются как отечественные, так и зарубежные публикации. Обзор включает современные сведения по рассматриваемой проблеме. В нем подробно рассмотрены химия экстракции молибдена различными экстрагентами, сведения о гидроксамовых кислотах, методы производства радиоизотопной продукции, сделан упор на производстве молибдена-99 медицинского назначения. Следует отметить, что автор охватил не только статьи и монографии, но также и патентную литературу, что крайне важно в техническом аспекте представленной диссертации. Анализ литературных данных позволил автору сделать вывод о необходимости разработки новых подходов к решению задачи оптимизации экспрессной технологии получения ^{99}Mo из продуктов деления урана с учетом снижения обогащения урана в мишени.

Диссертантом выполнена очень большая по объему экспериментальная работа, требующая знаний и навыков применения различных методов анализа радиоактивных элементов.

Диссертант экспериментально обосновал оптимальный состав экстракционной смеси, содержащей капрингидроксамовую кислоту в смеси децилового спирта с промышленными изопарафинами $\text{C}_{11}\text{-C}_{15}$, позволяющий с высокой селективностью эффективно извлекать ^{99}Mo из растворов облученных урановых мишеней. Также в диссертации предложен оригинальный способ реэкстракции ^{99}Mo путем разрушения экстрагента с последующей регенерацией разбавителя. Обе технологические операции являются оригинальными, и их разработка оказалась возможной исключительно благодаря расширенному изучению химии процессов. Новизна предложенных технических решений подтверждается тремя полученными патентами на изобретения.

На основании проведенных исследований автором составлены исходные данные для создания высокопроизводительного производства ^{99}Mo из штатной топливной композиции реактора РБМК - диоксида облученного урана с обогащением до 3%.

Диссертация написана хорошим языком и характеризуется четкостью изложения материала. Рисунки и таблицы даны в необходимом для обоснования научных положений количестве, хорошо оформлены и способствуют лучшему пониманию существа работы. Список литературы оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемыми к научным публикациям.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы. Работа прошла апробацию, её результаты представлены на 10 российских и международных конференциях и опубликованы в 4 статьях в реферируемом журнале из перечня ВАК и 3 патентах РФ. Автореферат и публикации автора полностью отражают содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе.

Работа в целом выполнена на хорошем уровне. Представленные результаты, их достоверность, значимость и оригинальность не вызывают сомнений. Вместе с тем, есть замечания и вопросы.

1. Исходный раствор облученного урана, предназначенный для выделения ^{99}Mo , по содержанию γ - и β – излучающих радионуклидов является одним из самых активных растворов, которые подвергаются гидрометаллургической переработке. Объемная активность в них составляет несколько тысяч Ки/л. В настоящей работе радиационной устойчивости применяемых гидроксамовых кислот уделено только одно предложение в литературном обзоре, в котором говорится (цитата) – *"под действием γ -облучения в этих же условиях скорость разложения (ацетогидроксамовой кислоты – прим. Зыкова) существенно возрастает, и в еще большей мере зависит от концентрации азотной кислоты"*. В связи с этим считаю, что в литературном обзоре необходимо было более детально рассмотреть этот аспект.
2. Для исходных растворов в своих экспериментах автор взял за основу состав, получаемый при растворении блоков с высокообогащенным ураном (Л2К). В то же время, автор предлагает техническое решение для процесса переработки мишеней с низкообогащенным ураном. Есть ли существенное отличие по макрокомпонентам в составе исходных растворов мишеней с разным обогащением по урану?
3. При исследовании селективной экстракции автором недостаточно полно освещено распределение некоторых радиоактивных осколочных элементов, в частности циркония.
4. Требования по содержанию альфа-радионуклидов в растворе ^{99}Mo очень жесткие. В этом плане, при переработке мишеней с высокообогащенным ураном основное внимание уделяют очистке от ^{234}U , в то время как при переработке низкообогащенного урана основной вклад в этот параметр растворов ^{99}Mo дает ^{239}Pu . Достаточна ли достигнутая очистка по плутонию в предлагаемой технологической схеме для получения качественного продукта?

Однако, рассматривая данную работу в целом, можно заключить, что диссертация Наумова Андрея Александровича на тему «Экстракционное выделение молибдена-99 из растворов облученных урановых мишеней с использованием растворов гидроксамовых кислот в н-спиртах», полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Наумов Андрей Александрович, безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, заведующий отделением изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России

 М.П. Зыков.

Почтовый адрес: 197341, Санкт-Петербург, ул. Аккуратова, д. 2

Телефон: = 8 (812) 7023749 доб. 005786; e-mail: zykovm@yandex.ru

Подпись М.П. Зыкова заверяю

Ученый секретарь ФГБУ

"НМИЦ им. В.А. Алмазова"

Минздрава России



 А.О. Недошивин

17 мая 2018 г.