

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 201.007.03 НА БАЗЕ  
АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В.Г. ХЛОПИНА» ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ  
НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 31.10.2018 № 4

о присуждении Ворошилову Юрию Аркадьевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка технологии производства препарата молибден-99 на ФГУП «ПО «Маяк»» по специальности 02.00.14 – радиохимия принята к защите 30.08.2018 г., протокол № 11, диссертационным советом Д 201.007.003 на базе акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», находящегося по адресу 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., дом 28, приказ о создании диссертационного совета № 1331/нк от 25.10.2016 г. Соискатель Ворошилов Юрий Аркадьевич, 1969 года рождения, в 1997 году окончил Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет) по специальности «Ядерно-химическая технология» (диплом АВС 0685073 от 18 июня 1997 г., тема диплома: «Изучение свойств неорганических сорбентов и разработка технологии очистки радиоактивно-загрязненных вод на их основе»). Соискатель сдал кандидатские экзамены по дисциплинам: иностранный язык - АО ВНИИНМ (2003 г), история и философия науки - НИЯУ МИФИ (2017 г.), 02.00.14 - радиохимия - АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина». Работает руководителем группы технологии регенерации ОЯТ, выделения актинидов и осколочных радионуклидов технологической лаборатории центральной заводской лаборатории на предприятии Госкорпорации «Росатом» в Федеральном государственном унитарном предприятии «Производственном объединении «Маяк», г. Озёрск Челябинской области.

Диссертация выполнена в центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное Объединение «Маяк». Научный руководитель – Бетенеков Николай Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры радиохимии и прикладной экологии Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». Официальные оппоненты: Рисованный Владимир Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, научный руководитель по физико-энергетическому блоку АО «Наука и инновации»; Зыков Михаил Петрович, кандидат химических наук, заведующий отделением изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России, дали

положительные отзывы на диссертацию. Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук», г. Москва, в своём положительном заключении, подписанном Ершовым Борисом Григорьевичем, доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, председателем Секции Ученого совета ИФХЭ РАН, Кулюхиным Сергеем Алексеевичем, доктором химических наук, заместителем директора института по научной работе, указала, что диссертация Ю.А. Ворошилова имеет научную и практическую значимость, полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы на радиохимических предприятиях и в научно-исследовательских центрах, занимающихся получением РФП на основе  $^{99m}\text{Tc}$  (дочернего продукта  $^{99}\text{Mo}$ ), в частности, в ГНЦ РФ-ФЭИ, филиале НИФХИ им. Л.Я.Карпова, ФГУП «ПО «Маяк». Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.14 – Радиохимия в п. 5. (Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изо топов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии.) и п. 10 (Применение радионуклидов в химии и химической технологии. Метод радиоактивных индикаторов. Химические аспекты использования радионуклидов в биологии и медицине). Диссертационная работа Ворошилова Юрия Аркадьевича полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 42 от 24 сентября 2013 года), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия. Соискатель имеет 72 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 25 работ, из них 5 публикаций в журнале, рекомендованном ВАК Минобрнауки РФ, в соавторстве с сотрудниками ФГУП «ПО «Маяк», АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», ФГАОУ ВО «УрФУ», 4 патента РФ, 16 публикаций в сборниках статей и тезисов докладов на международных и российских конференциях, опубликованных в соавторстве с сотрудниками ФГУП «ПО «Маяк», АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», ФГАОУ ВО «УрФУ».

Наиболее значимыми работами являются:

1. Разработка технологии выделения радионуклида  $\text{Mo-99}$  на основе неорганического сорбента «Термоксид Т-5» / Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, С.И. Ровный, Н.Д. Бетенков, Е.И. Денисов, Л.М. Шарыгин и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2008, № 2 (50), с. 16-25. Вклад Ю.А. Ворошилова – проведение лабораторных исследований сорбционных свойств неорганического сорбента Т-5, выбор условий реализаций процессов извлечения, концентрирования и очистки  $^{99}\text{Mo}$  в промышленных условиях, подготовка рекомендаций на

проведение технологического процесса, организация и непосредственное участие в испытаниях технологии на реальном продукте, анализ и представление экспериментальных данных в виде статьи.

2. Разработка технологии производства препарата  $^{99}\text{Mo}$  на ФГУП «ПО «Маяк» / К.В. Бугров, Ю.А. Ворошилов, В.С. Ермолин, М.В. Логунов, С.А. Лукин, О.Н. Макаров, С.В. Фадеев, Н.Г. Яковлев и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2014, № 1 (73), с. 3-15. Вклад Ю.А. Ворошилова – проведение лабораторных исследований перспективных сорбционных материалов для наиболее эффективного выделения  $\text{Mo-99}$ , определение оптимальных условий реализации отдельных стадий технологического процесса, выбор варианта технологической схемы, организация и непосредственное участие в испытаниях разработанной технологии в производственных условиях, анализ и представление полученных экспериментальных данных в виде статьи.

3. Разработка и испытания процесса экстракционного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из растворов облученных урановых мишеней / Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, В.С. Ермолин и др. // Радиохимия. 2015, № 3 (57), с. 247-259. Вклад Ю.А. Ворошилова – проведение лабораторных исследований экстракционной системы Д2ЭГФК в углеводородном разбавителе, проработка варианта аппаратурной схемы каскада, организация и непосредственное участие в испытаниях технологии в производственных условиях на реальном продукте, анализ полученных экспериментальных данных.

Соискателю выданы патенты РФ:

1. М.В. Логунов, Н.Д. Бетенеков, Л.М. Шарыгин, Ю.А. Ворошилов, К.В. Бугров и др. Способ получения концентрата радионуклида  $^{99}\text{Mo}$ . Патент на изобретение № 2288516. Опубликовано – 27.11.2006, Бюл. № 33.

2. В.Е. Баулин, А.Н. Усолкин, Н.Г. Яковлев, Ю.А. Ворошилов и др. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из облученного уранового топлива. Патент на изобретение № 2489501. Опубликовано – 10.08.2013, Бюл. № 22.

3. А.А. Мурзин, Б.Я. Зильберман, Н.Д. Голецкий, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов и др. Способ извлечения  $^{99}\text{Mo}$  из раствора облученных урановых мишеней. Патент на изобретение № 2545953. Опубликовано – 10.04.2015, Бюл. № 10.

4. Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Мурзин А.А., Денисов Е.И. Бугров К.В. и др. Способ получения препарата  $^{99}\text{Mo}$ . Патент на изобретение № 2560966. Опубликовано – 20.08.2015, Бюл. № 23. На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: - официальных оппонентов: д.т.н., профессора В.Д. Рисованного (АО «Наука и инновации»), к.х.н. М.П. Зыкова (ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России); - от ведущей организации:

д.х.н., профессора Б.Г. Ершова, д.х.н., С.А. Кулюхина (ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»).

На автореферат поступили отзывы от: к.х.н., доцента В.В. Прояева (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технический институт (технический университет)»), к.т.н., доцента П.В. Козлова, к.т.н. И.А. Иванова (Озерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО «Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»), д.х.н. А.Ю. Шадрина, к.х.н. В.Л. Виданова (АО «ВНИИНМ имени академика А.А. Бочвара»), к.т.н. А.Е. Петренко (АО «НИФХИ имени Л.Я. Карпова»), д.х.н., профессора А.Ф. Никифорова (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени Первого президента РФ Б.Н. Ельцина»), д.х.н. Е.А. Ерина, к.х.н. В.Н. Момотова (АО «ГНЦ-НИИАР»), д.т.н., профессора В.А. Вальцифера, к.х.н. Е.В. Саенко («Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук), к.х.н. Е.К. Папынова (ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук), к.х.н. Н.Я. Вилкова (ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова»), которые характеризуют работу положительно, отмечают её практическую значимость, актуальность, научную новизну, а также соответствие специальности 02.00.14 – радиохимия и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. В отзывах на диссертацию и автореферат имеются следующие критические замечания:

– непонятна причина резкого ухудшения сорбции  $Mo$  при изменении скорости пропускания с 5 до 6 к.о./ч, т.е. всего на 20%. В то же время в других экспериментах (табл. 9) при скорости фильтрации растворов 30 к.о./ч степень извлечения составляла 95-99 % (Б.Г. Ершов, С.А. Кулюхин);

– непонятна причина неудачных попыток растворения алюминиевых оболочек в щелочно-нитратных растворах. Использование для этой цели азотнокислых растворов, содержащих ртуть, в настоящее время весьма нежелательно, ввиду высокой токсичности соединений ртути (Б.Г. Ершов, С.А. Кулюхин);

– по оформлению: было бы целесообразнее разделы 2.1- 2.5 представить в виде отдельных глав; имеются немногочисленные опечатки, например, на с.23, 48 (Б.Г. Ершов, С.А. Кулюхин).

– некоторая несистематичность в обсуждении результатов. В частности бросается в глаза в разделе научная новизна утверждение «4. Выявлен синергентный эффект...» для классической системы 60-летней давности (В.В. Прояев);

- в отдельных случаях не в полной мере объяснены наблюдаемые эффекты и зависимости (П.В. Козлов, И.А. Иванов);
- в недостаточной степени используются методы статистической обработки результатов (П.В. Козлов, И.А. Иванов);
- по тексту автореферата встречается много аббревиатур, часть из которых требует обязательной расшифровки (А.Ю. Шадрин, В.Л. Виданов);
- цель диссертационной работы сформулирована очень узко и не конкретно. Из формулировки цели следует, что разрабатывалась технология под уже существующую установку «Молибден». Какие ее элементы были модернизированы и что появилось нового в установке? Что понимается под наработкой Мо-99 с «приемлемым технологическим выходом»? (В.Д. Рисованный);
- Литературный обзор не полный и не отражает реальное положение с Мо-99 на мировом рынке и с его производителями. Например, АО «ГНЦ НИИАР» с 2013г. производит и поставляет Мо-99 в количестве до 700 Ки в неделю, являясь самым большим производителем в России, и в литературе имеются публикации на эту тему. Доля России в производстве Мо-99 не 1%, а 5%. Не рассмотрена ситуация по переходу мишеней с ВОУ на НОУ, развитие активационных методов наработки Мо-99 и т.д. Желательно было бы проанализировать технологии щелочного и кислотного растворения мишеней. Наконец, из литературного обзора должны следовать нерешенные задачи, из которых становится понятным, почему необходимо было развивать новые технологии (В.Д. Рисованный);
- не очевидна практическая значимость полученных результатов. Из текста следует, что более 10 лет назад была выпущена только опытная партия продукта по разработанной технологии. Где еще были использованы результаты диссертационной работы? (В.Д. Рисованный);
- на стр. 4 автореферата в пункте 1, касающемся научной новизны работы автор отмечает: «Исследованы сорбционные и экстракционные свойства ряда массообменных материалов по отношению к Мо и сопутствующим стабильным и радиоактивным примесям, присутствующим в растворе облученного уранового блока». Однако в тексте автореферата отсутствуют результаты по свойствам изученных массообменных материалов, такие как коэффициенты распределения, разделения, радиационная стойкость, полная обменная емкость, емкости до проскока и др. (Е.А. Ерин);
- автор часто использует термин «катионит КРФ». Это название целого семейства катионитов на основе фосфоновокислых ионогенных групп. Необходимо указать точную марку вещества, с которым проводилась работа (Е.А. Ерин);

- при описании подраздела 2 диссертационной работы стр. 6-7 автор приводит «Уточненные параметры технологического процесса». При этом из описания не ясно, какие именно параметры автор изменил, поскольку исходные условия не приводятся (Е.А. Ерин);
- в автореферате недостаточно освещены механизмы изучаемых процессов (Е.В. Саенко); – в автореферате не приведено обоснование выбора образцов сорбентов для селективного извлечения <sup>99</sup>Mo из раствора облученного уранового топлива (Е.В. Саенко);
- не ясно как фиксировался момент установления равновесия при изучении сорбционных свойств материалов в статических или динамических условиях? (Е.В. Саенко);
- в литературном обзоре диссертации на стр. 15 автор высказал мнение, что низкообогащенный уран (НОУ) целесообразно использовать в связи с отсутствием урана-234 в исходной мишени. Однако в случае НОУ основной вклад в альфа-примеси молибдена-99 дает плутоний-239, который образуется в ощутимых количествах при облучении данной мишени (М.П. Зыков);
- в ряде случаев автор в конце разделов диссертации не дает краткого обобщения изложенного выше материала, например, в конце литературного обзора. Это было бы полезно для обоснования выбранного автором направления исследования. В разделе 2.2.6 автор пишет об отработанной технологии на предыдущем этапе, но в разделе 2.2.5 приведены результаты испытаний нескольких вариантов процесса без указания выбора предпочтительного варианта (М.П. Зыков)
- на стр. 116 диссертации автор пишет "Данные по балансу свидетельствуют..., однако, экспериментальные данные по балансу не приведены (М.П. Зыков). На все критические замечания даны исчерпывающие ответы. Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен их компетентностью в вопросах, которые рассматриваются в диссертации соискателем, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования, способностью определить научную и практическую ценность диссертации и их согласием выступить в роли оппонентов и ведущей организации. Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований разработаны способы реализации выбранных массообменных процессов (сорбция, экстракция, сублимация) для наиболее эффективного выделения молибдена-99 из раствора облученной урановой мишени, его концентрирования и очистки от сопутствующих примесей. На основе данных процессов разработана технология, обеспечивающая повышение качества производимого на ФГУП «ПО «Маяк» целевого продукта, соответствующего фармакопейным требованиям отечественных и зарубежных производителей. Данная технология реализована в производстве на существующем оборудовании установки «Молибден», что позволило осуществить наработку и поставку партий препарата молибдена-99 в ГНЦ РФ-ФЭИ для

изготовления генераторов технеция-99m и поставки их в клиники России. Теоретическая значимость исследования заключается в том, что изучены и выбраны сорбционные и экстракционные материалы, обеспечивающие наиболее эффективное выделение молибдена-99 из раствора облученной мишени, изучены и предложены оптимальные условия (технологические режимы) реализации стадий переработки раствора облученного блока, концентрирования и аффинажной очистки молибдена-99 с использованием выбранных массообменных процессов. При разработке экстракционного варианта выделения и концентрирования молибдена-99 выявлен синергетный эффект экстракционной смеси Д2ЭГФК и ТБФ по отношению к урану и антагонистический эффект по отношению к сопутствующим примесям – Y, Eu, Al и Hg. Разработан и проверен состав нового экстракционно-хроматографического материала (на основе фосфорилсодержащих подандов) для селективного извлечения молибдена-99 из азотнокислых продуктов, который может быть использован для решения аналитических задач. На основании выданных по результатам работы рекомендаций проведена модернизация существующего оборудования установки «Молибден» цеха производства радиоактивных изотопов завода РТ-1 ФГУП «ПО «Маяк». Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработана и испытана в условиях горячих камер многостадийная технология, основанная на процессах сорбции и сублимации, применение которой позволяет получить препарат молибден-99 фармакопейного качества. Проведена промышленная наработка концентрата молибдена-99 и его поставка в ГНЦ РФ-ФЭИ для зарядки генераторов технеция-99m. В ходе работы разработан экстракционный вариант процесса выделения, концентрирования и очистки молибдена-99 с использованием экстракционной системы ТБФ-Д2ЭГФК в парафиновом разбавителе марки С-13 на каскаде центробежных экстракторов типа ЭЦР-33. Реализован вариант дизайна экстракционного каскада в радиохимическом исполнении с вынесенными в ремонтную зону приводами, соединенными с экстракторами с помощью гибких валов. Показана возможность повышения степени очистки концентрата молибдена путем рефлексирования его реэкстракта через головной экстрактор. Однако, показано, что применение экстракционного процесса в периодическом режиме работы не целесообразно. Разработана и реализована в условиях горячих камер установка для сублимационной очистки молибдена с переводом компонента в виде триоксида молибдена в газовую фазу и его последующим улавливанием. При этом осуществлен выбор печи, разработаны конструкции реактора и холодильника. Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные данные согласуются с данными литературных источников. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам. Личный вклад автора

заключается в систематизации результатов работ, получении обоснованных предположений о возможности реализации выбранных массообменных материалов в разрабатываемом технологическом процессе переработки облученной урановой мишени, активном участии в написании и обсуждении всех статей и презентаций, совместной с научным руководителем постановке целей и задач исследования, планирования экспериментальных работ, а также во внедрении результатов работы в производство. Составление плана работ, поиск научной литературы, написание литературного обзора по теме диссертации и подбор методик исследований автор производил лично, на всех этапах исследования проводя постоянную обработку, обобщение, анализ полученных результатов. Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования. Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация Ворошилова Юрия Аркадьевича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработана, опробована и внедрена в производство на ФГУП «ПО «Маяк» технология получения препарата молибден-99, включающая стадию растворения облученной мишени, три сорбционных цикла, основанных на использовании сорбентов Т-5 и Lewatit MP-500, стадию сублимационной очистки молибдена-99. Установлено, что применение неорганического сорбента Т-5 (отечественного производства) на стадиях выделения, первичной очистки и концентрирования молибдена дает преимущество за счёт: высоких кинетических свойств сорбента (позволяющих проводить сорбцию компонента при скорости фильтрации раствора до 65 к.о./ч); его химической и радиационной устойчивости; широкого рабочего диапазона концентрации азотной кислоты в исходном растворе (от 0,1 до 5 моль/л); доступности используемых в процессе реагентов (таких как NaOH и др). Применение стадии анионообменной очистки с использованием анионита Lewatit MP-500 дает эффект повышения степени очистки целевого компонента от сопутствующих катионных примесей. Применение данного анионита в сульфатной форме позволяет дополнительно повысить эффективность очистки продукта. Показано, что заключительная стадия технологической схемы – сублимационная очистка продукта, позволяет надежно обеспечить достижение требуемого качества препарата молибден-99. Предложенные режимы упаривания исходного раствора в печи и смыва сконденсированного компонента с холодильника в динамических условиях позволяют существенно сократить продолжительность данной стадии процесса. В диссертации Ю.А. Ворошилова решена важная научно-практическая задача – создан вариант технологии, позволяющий нарабатывать молибден-99 путем облучения используемой в реакторном производстве ФГУП «ПО «Маяк» мишени. Особо следует подчеркнуть, что молибден-99, в

силу сложности его производства и сравнительно высокой цены, сегодня широко доступен только в ограниченном числе стран. Поэтому исследования направленные на разработку технологии производства препарата фармакопейного качества с приемлемым технологическим выходом чрезвычайно необходимы и относятся к приоритетным научно-техническим направлениям и имеют критическую значимость для обеспечения конкурентоспособности страны. Полученные в работе данные могут быть положены в основу методов выделения нарабатываемого делительным способом молибдена-99 и его отделения от материала мишени и продуктов деления.

Диссертация соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, на основании чего на заседании 31.10.2018 диссертационный совет принял решение присудить Ворошилову Юрию Аркадьевичу учёную степень кандидата технических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек из них 4 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совет, специалистов, введённых на разовую защиту - нет, проголосовали: «за» – 13, «против» – 1, недействительных бюллетеней нет.

Врио председателя

диссертационного совета Д 201.007.03

доктор химических наук

И. В. Смирнов

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 201.007.03

кандидат химических наук

Д. Л. Мялочкин

31.10.2018