

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ткаченко Людмилы Игоревны на тему «НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия

Современная переработка отработавшего топлива основана на использовании экстракции урана, плутония и нептуния растворами трибутилфосфата в углеводородных разбавителях. Однако при этом образуются высокоактивные отходы (ВАО), содержащие помимо продуктов деления практически все радионуклиды америция и кюрия. Так как периоды полураспада америция 241 и 243 во много раз превышают периоды полураспада стронция-90 и цезия-137, то без решения проблемы утилизации америция и кюрия нельзя считать ядерный топливный цикл замкнутым. Для утилизации америция и кюрия в реакторах решающее значение имеет отделение их от радионуклидов европия 152 и 154, у которых жесткое гамма-излучение. Одним из методов решения этой проблемы является использование диамидов, которые впервые получили применение для выделения америция и кюрия во Франции. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Ткаченко Л.И. не вызывает сомнения.

Диссертация Ткаченко Л.И. представлена на 108 с. рукописного текста и содержит 33 таблицы и 68 рис. Список литературы содержит 141 наименование. Основное содержание работы представлено в трех главах: 1. Обзор литературы (с. 8-36), 2. Экспериментальная часть (с. 37-41) и 3. Результаты и обсуждение (с. 42-93).

Достоинством диссертации является хороший литературный обзор. В нем отражены практически все вопросы, касающиеся отделения америция и кюрия от лантаноидов. Литература представлена по 2014 г. включительно, в том числе труды Международной конференции «Атланта» 2012 г. Показано, что некоторые экстрагенты (например, серосодержащие соединения) обеспечивают хорошее разделение америция и европия, но не устойчивы к радиолизу.

В разделе «2. Экспериментальная часть» следовало привести все методики эксперимента и методики расчета погрешности. К сожалению, это не было сделано. Необходимо отметить два основных недостатка:

1. Отсутствует описание расчета погрешности измерений. Где-то в таблицах она есть, но непонятно, как она определена. Вероятно, учитывалась только вероятностная ошибка, а это неверно. Необходимо также определение эффективности измерения, которое обычно делается по стандартному образцу. Возможно, что все измерения делались в специализированной лаборатории, но тогда надо было это и написать с приведением соответствующих методик.

2. Непонятно почему в диссертации не приведены молекулярные массы использованных диамидов. Кроме того, вероятно следовало хотя бы не много указать на присутствующие примеси.

Наибольший объем в диссертации отведен третьему разделу «3. Результаты и обсуждение». Здесь изложены основные результаты и поэтому этот раздел надо рассматривать по частям.

В подразделе «3.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты» сначала проводится сравнение экстракционной способности диамидов данного типа с различными функциональными группами. В результате выбираются три диамида Дур-7, Дур-9 и Дур-11, для которых максимальное отношение коэффициентов распределения для америция и европия. Дальнейшая работа проводится лишь с Дур-7, а для определения кристаллической структуры сольватов с РЗЭ используется также Дур-9, а Дур-11 вообще не используется.

В подразделе «3.2. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты» представлены данные по экстракции лантанидов из 3 моль/л азотной кислоты диамидами Phen-1 и Phen-4, которые сравнены с данными по америцию. Показано, что разделение америция и европия очень хорошее: отношение $D_{Am}/D_{Eu} = 40$ для Phen-4. Однако у этих экстрагентов коэффициент распределения увеличивается с уменьшением порядкового номера лантаноида. Поэтому возможность их использования для экстракции лантаноидов-продуктов деления не ясна. С другой стороны, предложено их использовать для разделения лантаноидов.

Сопоставление результатов экстракции америция и лантаноидов проводится в подразделе «3.3. Сравнение диамидов гетероциклических карбоновых кислот». К сожалению, использование рисунка с логарифмическими координатами затрудняет оценку полученных результатов. Непонятно, где разделение хорошее, а где недостаточное. Вероятно, было бы целесообразно заменить рис. 3.3б на таблицу.

Подраздел «3.4. Разработка схем фракционирования ВАО системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот» представлен на 26 с. и, вероятно, рассматривается как один из наиболее важных. Однако есть две причины, по которым с этим трудно согласиться. Прежде всего, в работе не изучен радиолит экстрагентов. Поэтому давать оценку схемам, в которых предполагается как на рис. 3.37, что будут выделены лишь два компонента – америций, не содержащий РЗЭ, и РЗЭ, не содержащие америций, вряд ли правильно. Кроме того, из схем не понятно, что происходит при экстракции с другими радионуклидами – цезием, стронцием, цирконием и др., которые также присутствуют в системе.

Научная новизна. Продемонстрирована высокая экстракционная способность диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты по отношению к актинидам (III) и обнаружена селективность экстракции по сравнению с РЗЭ. Показана возможность разделения актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) варьированием кислотности водной фазы при экстракции диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. На

основании этих данных разработана схема разделения америция и РЗЭ в присутствии других радионуклидов. В качестве альтернативной предложена схема разделения на основе диамида 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (А-26). Продемонстрирована высокая селективность диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при разделении редкоземельных металлов;

Практическая значимость. Предложены технологические схемы фракционирования рафинатов PUREX-процесса при переработке топлива с высоким выгоранием (высокой концентрацией продуктов деления) с использованием диамидов пиридиндикарбоновой кислоты и диамидов дипиридилдикарбоновой кислоты. Однако эти схемы будут полезны только тогда, когда будет установлена радиационная устойчивость этих диамидов и отсутствие влияния продуктов радиолитического распада на экстракционное равновесие. Показана принципиальная возможность использования диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты для разделения РЗЭ.

К сделанным выше замечаниям можно добавить еще два:

1. Из значения сольватного числа в 1,5 не следует делать вывод, что образуются моносольваты и дисольваты. На самом деле наиболее вероятно образование лишь одного сольвата, а дробное значение сольватного числа связано с изменением коэффициентов активности, которое может быть учтено при уменьшении концентрации экстрагента.

2. Имеются опечатки. Например, на с. 47 рис. 3.6 указана концентрация разбавителя FS-13 – 0,07 моль/л, что никак не соответствует действительности. Вероятно, надо было в автореферате и диссертации использовать одно и то же название подраздела «3.4. Разработка схем фракционирования ВАО системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот».

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, две статьи в международных журналах и один патент. Материалы работы доложены на российских и международных конференциях.

Автореферат. Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.

Заключение. Диссертация Ткаченко Людмилы Игоревны, посвященная разработке новых экстракционных систем на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот для выделения трансплутониевых элементов, является завершенной научно-исследовательской работой. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация отвечает требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, и предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация Ткаченко Л.И. также соответствует паспорту научной специальности 02.00.14 – радиохимия в части «8. Химия ядерного топлива. Научные основы

радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации»

Диссертант Ткаченко Людмила Игоревна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Д.х.н., профессор

24 февраля 2015 г.

Почтовый адрес: 125047, Москва,

Миусская пл. 9, РХТУ им. Д.И.Менделеева,

тел. 8-495-496-4557; e-мейл: ochkin@rctu.ru.

Очкин А.В.

Подпись профессора РХТУ им. Д.И.Менделеева Очкина А.В. заверяю.

Ученый секретарь университета



Гусева Т.В.