



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение
высшего профессионального
образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))**

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург,
190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812)
712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

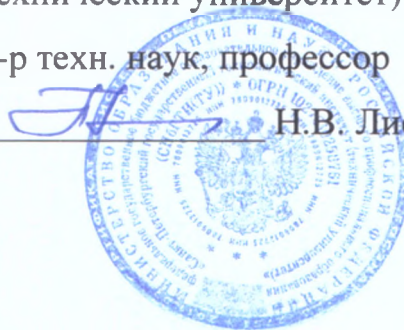
24.01.2015 № 324

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)

д-р техн. наук, профессор

Н.В. Лисицын



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Ткаченко Людмилы Игоревны
«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

Перспективы развития ядерной энергетики в значительной степени зависят от решения проблемы переработки уже накопившегося и постоянно образующегося в ходе эксплуатации атомных электростанций и других ядерно-энергетических установок отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В процессе переработки ОЯТ

образуется большое количество высокоактивных отходов (ВАО). Существенного снижения объема ВАО, подлежащих длительному контролируемому хранению, можно добиться только путем отделения наиболее радиотоксичных долгоживущих радионуклидов от короткоживущих. К числу таких компонентов относятся трансплутониевые элементы (ТПЭ), которые после выделения урана и плутония вместе с осколочными элементами остаются в водной фазе.

Процессы жидкостной экстракции занимают ведущее место в технологии переработки облученного ядерного топлива. Однако, несмотря на большое количество опробованных экстрагентов, до сих пор не найдено технологически приемлемой экстракционной системы, позволяющей селективно извлекать ТПЭ из жидких радиоактивных отходов. Наиболее сложной проблемой при выделении трансплутониевых элементов из ВАО является отделение актинидов, находящихся в степени окисления(III), от редкоземельных элементов (РЗЭ) из-за близости химических свойств актинидов(III) и лантанидов(III). Перспективными экстрагентами, проявляющими определенную селективность к актинидам(III) относительно лантанидов(III), являются диамида гетероциклических дикарбоновых кислот. Однако из экстрагентов этого класса подробно изучен только диамид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. В связи с этим тема диссертационной работы Ткаченко Л.И., посвященной систематическому исследованию избирательных свойств ряда диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты различного строения и оценке возможности использования этих соединений для разделения актинидов и лантанидов при экстракции из азотнокислых сред, является весьма **актуальной**.

Диссертационная работа изложена на 108 страницах машинописного текста, включающего введение, литературный обзор, экспериментальную

часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы. В работе содержится 68 рисунков и 33 таблицы, список литературы насчитывает 141 наименование.

Во введении автором обоснованы цель работы и ее актуальность, сформулированы новизна и практическая значимость полученных результатов, а также выносимые на защиту основные положения.

Литературный обзор включает сведения об экстрагентах различных классов, предлагавшихся для решения задачи извлечения актинидов(III) из ВАО, рассмотрены технологические процессы переработки рафинатов PUREX-процесса, основанные на применении этих экстрагентов. При этом основное внимание уделено экстракции РЗЭ и ТПЭ экстрагентами класса амидов гетероциклических карбоновых кислот как весьма перспективными экстрагентами. Автор вполне добросовестно поработал над изучением и систематизацией литературных данных, поэтому в обзоре нашли отражения наиболее важные работы в данной области, а сам обзор достаточно полно отражает современное состояние процессов выделения радионуклидов из высокоактивных отходов.

В экспериментальной части приведены данные об использованных в работе материалах и реактивах, в том числе радиоактивных изотопах, а также методиках исследования, оборудовании, методах анализа. Представлены характеристики исследуемых диамидов, большинство из которых было синтезировано впервые. Впечатляет количество опробованных автором экстрагентов: 11 диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты различного строения, 4 диамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и диамид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, итого 16 экстрагентов! Кроме того, было опробовано 4 различных разбавителя. Большой массив полученных экспериментальных данных, а также использование целого арсенала как классических (титриметрия), так и современных (радиометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением проб в индуктивно связанной плазме, рентгеноструктурный

анализ, ЯМР и масс-спектроскопия, тонкослойная хроматография) позволяет считать полученные результаты вполне **достоверными**.

Далее в диссертации представлены полученные в работе экспериментальные данные, их обсуждение и трактовка полученных результатов.

Первый раздел этой части посвящен исследованию экстракционных свойств диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Приведены сравнительные данные по экстракции америция(III) и европия(III) диамидами различного строения, показано, что практически все из них проявляют избирательность к америцию(III) относительно европия(III), показано, что наиболее высокую экстракционную способность и селективность по отношению к америцию имеют диамид, у которого присутствуют два алкильных фрагмента в мета- и пара- положениях, а также диамида, имеющие один неразветвленный алкильный заместитель в арильном кольце. С использованием одного из наиболее избирательных диамидов (Дур-7) выявлено влияние природы разбавителя на разделение америция(III) и европия(III), исследована экстракция лантанидов и актинидов в различной степени окисления, а также молибдена, циркония и технеция. Приведены сведения по определению состава образующихся при экстракции комплексов. Отмечены возможности разделения актинидов(III) и РЗЭ при экстракции из азотнокислых растворов, а также отделения актинидов(III) от остальных актинидов, находящихся в более высокой степени окисления.

В следующей части диссертации приведены данные по экстракции РЗЭ и актинидов(III) диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Установлено, что экстрагенты этого класса обладают выраженной селективностью к легким лантанидам относительно тяжелых лантанидов. Значения коэффициентов распределения металлов от лантана до лютеция снижаются примерно на четыре порядка. В соответствие с этим диамида

1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты проявляют высокую избирательность к америцию относительно тяжелых лантанидов, более высокую, чем у диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, но не проявляют избирательность к америцию(III) в присутствии легких лантанидов.

Далее приведены результаты сравнения трех классов диамидов – диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и описанного в литературе диамида 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты. Рассматривается селективность разделения америция–РЗЭ с точки зрения строения диамидов: увеличения числа «мягких» донорных атомов азота, введения фенантролиновой группировки с фиксированной структурой реакционных центров и др. параметров. В результате в качестве экстрагентов для процессов переработка ВАО предпочтение было отдано соединениям класса диамидов 2,6 - пиридин-дикарбоновой кислоты и диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

Завершающие части диссертации посвящены разработке схем переработки ВАО с высоким содержанием продуктов деления, одна из которых основана на применении в качестве экстрагента диамида 2,6 - пиридин-дикарбоновой кислоты, маркированного как А-26, вторая – диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, маркированного как Дур-7 . Приведены данные по экстракции целевых металлов из модельного раствора. Экспериментальным путем были определены оптимальные составы и расходы растворов для каждой стадии процесса и произведен оценочный расчет необходимого числа ступеней экстракционной схемы. Осуществлено сравнение двух предложенных схем фракционирования, с точки зрения количества ступеней, объемов вторичных отходов, состава перерабатываемых отходов. Приведенные данные подтверждают, что диамиды как дипиколиновой кислоты, так и дипиридилдикарбоновой кислоты обеспечивают не только разделение

америдия и кюрия от РЗЭ, но и доизвлечение остатков урана, плутония и нептуния из рафината.

Представляется, что предмет **научной новизны** диссертационной работы составляют, прежде всего, впервые полученные автором систематические данные по экстракции актинидов(III) и лантанидов(III) экстрагентами на основе диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты различного строения и диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, сведения об избирательности диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в полярных фторированных растворителях по отношению к актинидам(III) относительно лантанидов(III), выявленная автором взаимосвязь между строением экстрагента и его селективностью. Новыми являются и данные об аномально высокой селективности диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты к легким лантанидам относительно тяжелых, т. е. о выраженной способности экстрагентов этого класса к разделению лантанидов.

О **новизне** разработанного в ходе выполнения работы технического решения свидетельствует патент на изобретение.

Практическая значимость работы заключатся в предложенных автором методах извлечения актинидов(III) и очистки их от основной массы РЗЭ в одном экстракционном цикле с использованием в качестве экстрагентов диамидов гетероциклических карбоновых кислот и разработанных принципиальных технологических схем фракционирования рафинатов PUREX-процесса при переработке топлива с высоким выгоранием (высокой концентрацией продуктов деления), основанных на применении экстрагентов разных типов и результаты, полученные при сравнении этих двух схем. Практическое значение может найти и выявленная авторам способность диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты к разделению лантанидов.

Сделанные по работе выводы вполне **обоснованы**.

Положения, выносимые на защиту, **соответствуют содержанию диссертации.**

Материалы диссертации соответствуют **специальности 02.00.14 – Радиохимия.**

Автореферат и публикации (3 статьи и тезисы 8 докладов) достаточно **полно отражают содержание диссертации.**

По работе имеются следующие **замечания.**

1. Исходя из рисунков 3.1 и 3.2, экстрагент класса диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, маркированный как Дур-11, проявляет заметно более высокую селективность к америцию(III) относительно европия(III), чем экстрагент, маркированный как Дур-7. Следует пояснить, почему автор при проведении последующих исследований отдал предпочтение экстрагенту Дур-7.

2. В работе получены ценные экспериментальные данные об уникально высокой способности диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты к разделению лантанидов, однако отсутствует даже попытка трактовки этого интересного явления.

3. В работе не приведены сведения о радиационной стойкости предлагаемых экстрагентов.

4. При разработке принципиальных технологических схем не рассматривается поведение таких продуктов деления, как благородные металлы.

5. В тексте диссертации и автореферата имеются неудачные выражения и досадные опечатки. Например, первое положение, выносимое на защиту, сформулировано как «зависимости экстракции металлов системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот из азотнокислых сред», в то время как, если писать о зависимостях следует указать, от какого параметра, а название таблицы 3.5 не соответствует приведенным в ней данным

6. Не приведены погрешности определения коэффициентов распределения и факторов разделения элементов в некоторых таблицах и на ряде рисунков.

Высказанные замечания не затрагивают существа работы, не снижают ее общую положительную оценку и имеют скорее характер пожеланий при продолжении исследований в данном направлении.

Диссертация Ткаченко Л. И. на тему «Экстракционные системы на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот для выделения трансплутониевых элементов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, является завершённым научным исследованием и по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№ 842, от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Ткаченко Людмила Игоревна, достойна присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

С результатами работы следует ознакомить следующие научные, учебные и производственные организации: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Томский политехнический университет, Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б. Н. Ельцина, Санкт-Петербургский государственный университет, Концерн «Росэнергоатом», ФГУП МосНПО «Радон», АО «АТОМПРОЕКТ», ФГУП «Производственное объединение «Маяк», ОАО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов», ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени

академика А. А. Бочвара», ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», ФГУП «Горно-химический комбинат».

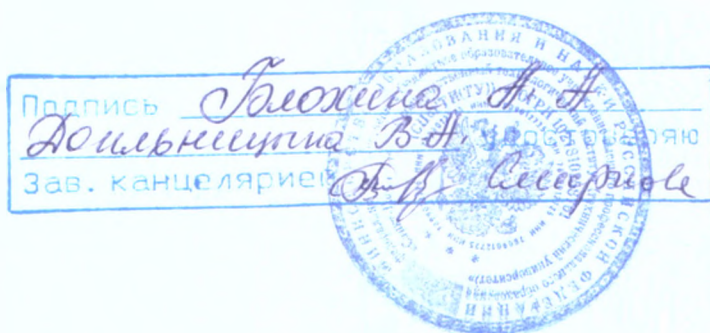
Диссертация Ткаченко Людмилы Игоревны была обсужденная на совместном заседании кафедр технологии редких элементов и наноматериалов на их основе и инженерной радиозэкологии и радиохимической технологии 19 февраля 2015 г, протокол № 6.

Д-р техн. наук, зав. кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, проф.

А. А. Блохин

Канд. хим. наук, зав. кафедрой инженерной радиозэкологии и радиохимической технологии, доцент

В. А. Доильницын





МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение
высшего профессионального
образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))**

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург,
190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812)
712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

24.02.2015 № 325

«УТВЕРЖДАЮ»

**Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)**

д-р техн. наук, профессор

 **Н.В. Лисицын**



**Список научных трудов
ведущей организации**

по теме диссертационной работы Ткаченко Людмилы Игоревны
«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

1. Афонин М.А. Описание экстракции азотной, плавиковой и фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом. Изв. СПбГТИ(ТУ), 2013, № 20(46), стр. 22-29
2. Афонин М.А. Электрохимическая экстракция урана три-н-бутилфосфатом, В сборнике докладов Новые подходы в химической техно-логии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. 2-я Российская конференция с международным участием Материалы научной конференции. Санкт-Петербург 03-06 июня 2013 г. Часть 1. - Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. С. 191-192

3. Афонин М.А. Описание экстракции редкоземельных элементов три-н-бутилфосфатом с учетом ассоциации экстрагента, В сборнике докладов Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. 2-я Российская конференция с международным участием Материалы научной конференции. Санкт-Петербург 03-06 июня 2013 г. Часть 1. - Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. С. 133-134
4. Афонин М. А., Копырин А. А. Теоретические основы разделения РЗЭ жидкими мембранами в неравновесных условиях, В кн: III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» Краснодар, 2-8 октября 2011 г., С. 157
Чугунов, А.С. Методика сравнительной оценки кислотных и селективных свойств слабокислотных катионитов / А.С. Чугунов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. – №26(52). – С. 20-25.
5. Винницкий, В.А. Влияние температуры на динамику обмена в системе «хлорид-ион – борная кислота – анионит» / В.А. Винницкий, А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов и кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV Конференции и III Всероссийского симпозиума с международным участием (под редакцией В.Ф.Селемеева). – Воронеж: «Научная книга», 2014. – С.52-54.
6. Чугунов, А.С. Сравнительные характеристики промышленно выпускаемых карбоксильных катионитов, применительно к процессам дезаминирования водных потоков, поступающих на системы СВО и БОУ АЭС с реакторами типа ВВЭР / А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев // Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов: материалы Международной конференции. – Кемерово: издательство Кемеровского технологического института пищевой промышленности, 2014. – С.134-136.
7. Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. Динамика сорбции борной кислоты различными формами высокоосновного ионита АВ-17-8 и минимизация ее потерь в технологическом цикле АЭС. Известия СПбГТИ, 2013, №20(46), с.81-84.
8. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации систем спецводоочистки АЭС. Сб. научн. трудов РХТУ им. Д.И.Менделеева «Успехи в химии и химической технологии» т. XXVII, № 6 (146), 2013. М.: РХГУ им. Д.И.Менделеева, с.84-87.
9. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нечаев А.Ф. Проблемно-ориентированное использование фундаментальных свойств ионообменных материалов –

перспективное направление «экологизации» атомной энергетики. Сб. трудов научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И.Вернадского «Развитие идей В.И.Вернадского в современной российской науке» (17-19 октября 2013, Санкт-Петербург). СПб: изд. НОУ ДПО «ЦИПК», 2013, с.149-154.

10. Наумов А.А., Коряковский Ю.С., Голецкий Н.Д. и др. Разработка метода экстракционного концентрирования Мо-99. Сб. трудов научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского «Развитие идей В.И.Вернадского в современной российской науке» (17-19 октября 2013, Санкт-Петербург). СПб: изд. НОУ ДПО «ЦИПК», 2013, с.295-301.
11. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. и др. Разработка метода экстракционного аффинажа Мо-99. Материалы II Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (3-6 июня 2013, Санкт-Петербург). СПб: изд. СПбГТИ, 2013, с.232-235.

Д-р техн. наук, зав. кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, проф.

 А.А. Блохин

Канд. хим. наук, зав. кафедрой инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, доцент



В.А. Доильницын

