

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Кошечевой Александры Михайловны** «Экстракционное извлечение цезия и стронция макроциклическими полиэфирами из растворов применительно к высокоактивным радиоактивным отходам от переработки ОЯТ, сточных и промышленных вод», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Актуальность диссертационной работы Кошечевой А.М. обусловлена необходимостью разработки методов селективного и количественного выделения из кислых и слабокислых (концентрация азотной кислоты менее 0,1 моль/л) растворов радионуклидов цезия и стронция. Такой вариант целесообразен как в аналитической практике для подготовки проб к анализу. Так и в технологических целях при фракционировании радиоактивных растворов.

Целью работы являлось изучение условий селективного извлечения радионуклидов цезия-137 и стронция-90 краун-эфирами из азотнокислых и нейтральных растворов, а также разработка эффективного способа экстракционного выделения цезий-стронциевой фракции из кислых растворов от переработки ОЯТ на основе результатов проведенных исследований.

Для достижения поставленных целей были экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения цезия и стронция при применении четырех бензокраун- и двух циклогексилкраун-эфиров в сравнимых условиях в варианте моноэкстрагентных или смесевых экстракционных систем. Сняты кривые зависимостей коэффициентов

распределения цезия и стронция от концентрации азотной кислоты или соляной кислоты применительно к различным краунам, а также от концентрации краун-эфиров, в том числе, и в смесевых системах.

В работе рассмотрено влияние на процессы экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами четырех разбавителей различных классов, в том числе, дихлордиэтилового эфира, который ранее в качестве разбавителя в системах на основе краун-эфиров не рассматривался. Проведено сравнение в идентичных условиях свойств систем при использовании различных разбавителей, а также ряда смесей из числа рассмотренных разбавителей.

Изучено влияние семи различных добавок на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами. В качестве таких добавок испытаны соли металлов, анион которых представляет собой фрагмент ионной жидкости. Большинство добавок блокируют экстракцию цезия и стронция во всем рассмотренном диапазоне концентраций азотной кислоты. Вместе с тем влияние бис(трифторсульфомил)имида лития неоднозначно. Установлено, что цезий эффективно экстрагируется бензокраунами в присутствии бис(трифторсульфомил)имида лития из нейтральных и слабокислых сред, а с ростом концентрации азотной кислоты экстракция цезия подавляется. Из нейтральных сред в присутствии упомянутой добавки хорошо экстрагируются не только нитрат, но и хлорид, и сульфат цезия. Автор полагает, что это открывает возможность использования систем на основе краун-эфиров для селективного извлечения цезия из нейтральных растворов, в том числе, сточных, промышленных и природных вод.

Рассмотрена возможность использования изученных систем на основе краун-эфиров для одновременного извлечения стронция и цезия из сложных по составу азотнокислых растворов, имитирующих рафинаты первого экстракционного цикла от переработки ОЯТ в PUREX-процессе. Проведены эксперименты с различными смесями, содержащими одновременно различные цезий- и стронцийселективный краун-эфиры в индивидуальных растворителях и бинарных смесях растворителей. Изучено влияние азотной

кислоты и концентрации краун-эфиров на эффективность извлечения цезия и стронция. Выбраны оптимальные составы экстракционной смеси, обеспечивающие достижение максимальных коэффициентов распределения целевых компонентов.

Научная новизна, теоретическая значимость работы Кошечевой А.М., а также достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывают сомнений. Подавляющее большинство положений, сформулированных в заключении, вполне обоснованы.

Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и 17 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Вместе с тем по содержанию автореферата есть ряд вопросов и замечаний:

1. Судя по автореферату, влияние разбавителей на экстракцию цезия и стронция рассмотрено только с эмпирической точки зрения по отклику коэффициентов распределения экстрагируемых элементов. То есть констатируется факт – лучше или хуже идет экстракция в том или ином разбавителе. Причины того или иного влияния не установлены, никаких экспериментов для выявления причин не проведено. Для работы на соискание ученой степени по химическим наукам это странно.

2. Автор усматривает синергетический эффект по отношению к извлечению цезия и стронция при экстракции соответствующими краун-эфирами, растворенными в смеси фторгептанола и хлорэкса. Однако приведенные коэффициенты распределения, наблюдаемые при использовании смеси разбавителей или одного из разбавителей, составляющих смесь, как правило, весьма близки. Например, цезий экстрагируется дитретбутилдибензо-18-краун-6 во фторгептанол из 2 или 3 М азотной кислоты с коэффициентами распределения 28 и 18 соответственно, а в смеси разбавителей коэффициенты распределения составляют 29 и 20 (разница 1-2 единицы). Стронций экстрагируется

дициклогексил-18-краун-6 в хлорэксе из 2 или 3 М азотной кислоты с коэффициентами распределения 29 и 43 соответственно, а в смеси разбавителей коэффициенты распределения составляют 30 и 46 (разница 1-3 единицы). Поскольку коэффициент распределения не является константой, а зависит от многих факторов, в том числе, деталей проведения эксперимента, спрашивается, насколько статистически достоверны приведенные значения коэффициентов распределения, чтобы утверждать о наличии синергетического эффекта? С точки зрения технологии приведенные значения практически идентичны.

3. Из литературы известно, что краун-эфиры образуют с экстрагируемыми ионами металлов комплексы типа «гость-хозяин», как правило в соотношении 1:1, либо сэндвичевую структуру, когда две молекулы макроцикла координируются около иона металла. Автор делает вывод, что в сложной системе, где в органической фазе присутствуют два краун-эфира, каждый из которых селективен к одному из извлекаемых элементов, а по отношению к другому элементу достаточно инертен, дициклогексил-18-краун-6 образует со стронцием полуторный сольват. Как автор представляет себе такой комплекс? Сложно предположить, что в органической фазе образуются некие упорядоченные слоистые структуры, когда сразу три молекулы макроцикла координируются с двумя ионами стронция.

4. В нейтральной среде в отсутствие предложенной автором активирующей добавки бис(трифторсульфомил)имида лития цезий бензокраунами не экстрагируется. Появление активирующей добавки в системе по не установленной, к сожалению, в диссертационной работе причине существенно увеличивает экстракцию цезия в нейтральной среде. Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к постепенному снижению коэффициентов распределения цезия. Иными словами, при увеличении концентрации активатора экстракционная эффективность в нейтральной среде смещается в сторону, как если бы активирующая добавка

отсутствовала. На этом фоне утверждение автора, что при увеличении концентрации активирующей добавки снижение коэффициента распределения цезия обусловлено конкуренцией между краун-эфиром и активирующей добавкой, представляется странным. Данные свидетельствуют, что, наоборот, при увеличении концентрации добавки, краун-эфир каким-то образом освобождается от её влияния, а не конкурирует с ней.

5. Предложенный механизм комплексообразования цезия с краун-эфиром в присутствии бис(трифторсульфомил)имида лития, судя по автореферату, ничем не обоснован. Если, как предполагает автор, бис(трифторсульфомил)имидный фрагмент ионной жидкости выступает в роли классического противоиона в образующемся комплексе, то абсолютно непонятно, почему так кардинально изменяется вид зависимости экстракции цезия от концентрации азотной кислоты. И как при таком механизме объясняется полное подавление экстракции стронция?

6. Способы селективного извлечения цезия и стронция из сложных азотнокислых растворов рассмотренными экстракционными системами в работе предложены, но практически не обоснованы. Обоснование вариантов извлечения из ВАО цезий-стронциевой фракции только на основании статических коэффициентов распределения невозможно и неприемлемо. В этой связи задача обоснования систем, поставленная в работе, выполнена лишь частично.

Высказанные замечания имеют, в основном, дискуссионный характер и не влияют на основные результаты. В целом, работа выполнена на приемлемом научном и экспериментальном уровне. Автореферат логично выстроен, написан ясным и понятным научным языком.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – **Кошечева Александра Михайловна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Отзыв составил:

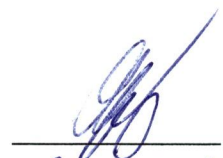
Конников Андрей Валерьевич,
кандидат технических наук
по специальности 02.00.14 – Радиохимия,
начальник исследовательской лаборатории
ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк»,
пр. Ленина, д. 31, г. Озерск,
Челябинская обл., 456784
Телефон (35130) 3-73-81,
E-mail: AVKonnikov@po-mayak.ru


А.В. Конников
«26» 02 2024 г.

Подпись кандидата технических наук,
начальника исследовательской
лаборатории ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк»
Конникова А.В. удостоверяю.
Секретарь научно-технического совета
ФГУП «ПО «Маяк»,
кандидат технических наук


Е.В. Лызлова
«26» февраля 2024 г.

Советник генерального директора
ФГУП «ПО «Маяк» по науке и
экологии, заместитель председателя
НТС предприятия,
доктор технических наук


Ю.Г. Мокров
«26» 02 2024 г.

