

ОТЗЫВ

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

Актуальность работы. Главным препятствием на пути развития атомной энергетики являются проблемы, связанные с возникновением большого количества радиоактивных отходов, требующих переработки и безопасного захоронения. Современная переработка ОЯТ основана на использовании разработанного в середине 50-ых годов PUREX-процесса. При этом образуются большие объемы жидких ВАО, содержащих минорные актиниды и продукты деления. Одним из путей решения проблемы обращения с ВАО является фракционирование, которое предусматривает выделение радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодами полураспада в отдельные фракции. Относительно короткие периоды полураспада Cs-137 и Sr-90, которые являются основными теплогенерирующими нуклидами ВАО, определяют целесообразность их выделения в отдельную фракцию с целью последующего захоронения в индивидуальных матрицах в минимальном объеме. Единственной в мире технологией фракционирования, реализованной в опытно-промышленном масштабе, является схема извлечения Cs и Sr из ВАО органическими растворами ХДК, которая была разработана Радиевым институте им. В.Г. Хлопина и внедрена на ФГУП «ПО «Маяк». Наиболее активная эксплуатация данной технологии осуществлялась в 1996-2003 годах, однако в настоящее время эта технология не используется. В этой связи, диссертационная работа Кошечевой А.М., посвящённая созданию эффективной технологии селективного извлечения цезия и стронция из кислых растворов переработки ОЯТ, является, несомненно, актуальной и практически значимой.

Структура работы. Представленная диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, из которых первая глава представляет литературный обзор, заключения, представляющего выводы из проделанной работы, списка сокращений и списка использованных библиографических источников, включающего 128 ссылок. Материалы работы изложены на 125 страницах машинописного текста, содержат 49 таблиц и 45 рисунков.

Цель и задачи работы. Во введении сформулирована цель диссертационной работы, заключающаяся в «изучении условий селективного извлечения радионуклидов цезия-137 и стронция-90 краун-эфирами из азотнокислых и нейтральных растворов; и разработка эффективного способа экстракционного выделения цезий-стронциевой фракции из кислых растворов переработки ОЯТ на основе результатов проведенных исследований». В соответствии с заявленными целями диссертационная работа состоит из трех основных частей: исследованию экстракционных свойств различных краун-эфиров по отношению к цезию и стронцию из азотнокислых растворов, исследованию экстракции цезия и стронция краун-эфирами из нейтральных сред в присутствии активирующих добавок и разработке экстракционной системы для извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов.

Содержание работы. Экспериментальную часть работы предваряет обзор научной литературы (**первая глава**), отражающей современное состояние дел по извлечению цезия и стронция из растворов ВАО с использованием краун-эфиров. Показано, что краун-эфир являются одним из наиболее эффективных классов экстрагентов для выделения цезия и стронция из кислых ВАО. В целом материалы литературного обзора хорошо отражают современные работы в этой области и последовательно подводят к выводу о возможности повышения эффективности извлечения щелочных и щелочноземельных металлов краун-эфирами путем подбора подходящего разбавителя и введения активирующих добавок. Сделан выбор наиболее эффективных лигандов для извлечения цезия и стронция из кислых растворов.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, условий проведения экспериментов и методов анализа.

В **третьей главе** Исследованы экстракционные свойства селективных к цезию и стронцию краун-эфиров при использовании различных разбавителей (хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,7-тригидрододекафторгептанол), и их смесей. Предложен новый для краун-эфиров разбавитель – 2,2'-дихлорэтиловый эфир. Установлены условия, при которых достигаются максимальные значения коэффициентов распределения металлов при их экстракции индивидуальными лигандами. Изучена зависимость экстракционной способности от кислотности водной фазы и типа разбавителя. Изучена экстракционная способность смесей лигандов селективных по отношению к цезию и стронцию, для совместного выделения этих металлов из азотнокислых растворов. Произведено сравнение экстракционных свойств краун-эфиров в азотнокислых и солянокислых растворах. На основании полученных данных были выбраны и обоснованы экстракционные системы для изучения совместного извлечения цезия и стронция из

азотнокислых растворов: 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6; 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в разбавителе.

В **четвертой главе** изучена экстракция цезия и стронция различными краун-эфирами из нейтральных растворов в присутствии активирующих добавок. Исследовано 7 различных добавок. Показано, что только одно из исследованных соединений – бис(трифторметилсульфонил)имид лития – позволяет повысить значения коэффициентов распределения цезия при его извлечении из нейтральных и слабокислых растворов. Изучена зависимость экстракционной способности цезия и стронция от кислотности водной фазы, природы применяемого разбавителя, типа противоиона. Предложена экстракционная система для селективного извлечения цезия из слабокислых и нейтральных растворов.

В целом в этой части представлен **новый экспериментальный материал**, полученный автором для представляющих интерес систем, содержащих краун-эфиры, разбавители и активирующие добавки.

Практическая значимость работы представлена в заключительной **пятой главе**, предложенными и проверенными автором экстракционными схемами для извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов. Была изучена экстракция цезия и стронция из раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000 в 2 моль/л HNO_3 , с использованием ранее выбранных экстракционных смесей (0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6; 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в разбавителе). Показано, что для экстракционной системы 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле позволяет выделить цезий и стронций из модельного раствора, при этом коэффициент очистки целевых металлов от РЗЭ, Zr, Mo и U достигает значений 10^4 и выше. Для этой же экстракционной системы рассмотрены три варианта схемы экстракционного выделения цезия и стронция из модельного раствора. Для экстракционной системы 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в смеси разбавителей (50/50 об.% 1,1,7-тригидрододекафторгептанол / 2,2'-дихлорэтиловый эфир) предложена и проверена в лабораторном масштабе с использованием модельного раствора схема выделения цезия и стронция из азотнокислых растворов. Получены близкие по значению коэффициенты распределения ($D_{\text{Cs}} = 7,0 \pm 0,7$, $D_{\text{Sr}} = 5,7 \pm 0,6$), осуществлена количественная реэкстракция металлов очищенной водой комнатной температуры. Показано, что после трех ступеней реэкстракции металлов из органической фазы удалось достичь следующих показателей: по стронцию перешло в реэкстракт свыше 96,9 %; по цезию – 79 %.

Достоверность и обоснованной научных положений, полученных результатов и выводов диссертационной работы подтверждена использованием современных независимых методов анализа веществ и материалов, современного оборудования для определения содержания металлов в растворах, большим количество согласованных между собой данных.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним и 17 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Автореферат Кощеевой А.М. на тему «Экстракционное извлечение цезия и стронция макроциклическими полиэфирами из растворов применительно к высокоактивным радиоактивным отходам от переработки ОЯТ, сточных и промышленных вод» достаточно полно отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

Общие замечания:

1. Стр. 9 – не понятно, почему автор приводит названия и выходные данные не оригинальных своих статей в русскоязычных журналах (Радиохимия; Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах; Известия академии наук. Серия химическая), а выходные данные их переводных версий на английском языке.

2. Стр. 13 – «Катионы металлов, которые способны вытеснять ион гидроксония из полиэфирного кольца, переходят в органическую фазу в виде соединений $C_nM_n(NO_3^-)$, где $n = 1, 2$ для ЦМ и ЦЗМ (например, Cs, Sr) [59].» Формула комплекса написана некорректно. В случае экстракции ЦЗМ комплекс не отвечает условиям электронейтральности.

3. Стр. 21 – «Показано, что в процессах экстракции краун-эфиром образуется комплекс $MeL_{Cw}(NO_3)_2$, состав которого подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.» Данное утверждение верно только для металлов, в степени окисления (II), например, стронция. Для цезия состав комплекса будет другим. Стр. 31 – На рисунке 5, согласно описанию, приведена зависимость коэффициентов распределения азотной кислоты от ее исходной концентрации в водной фазе, но на оси ординат показаны значения коэффициентов распределения Sr (D_{Sr}).

4. Стр. 27 – Таблица 1. Состав реального раствора отходов от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000 явно неполный. Например, отсутствуют данные по содержанию в растворе Pb и благородных металлов (Pd, Ag). Также не приведена ссылка, откуда был взят этот состав.

5. Стр. 56 – В подписи к рисунку 23 не указан состав экстрагента

6. Стр. 60-61 – Не понятно, что изображено по оси ординат на рисунках 25 и 26.
7. Стр. 71-72 – Значения коэффициентов распределения стронция при экстракции 0,01 М краун-эфиром в ДХЭ из нейтральных растворов нитрата стронция в присутствии 0,01 М $(CF_3SO_2)_2NLi$, приведенные в таблицах 25 и 27 не совпадают для ДЦГ18К6, ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6.

Вопросы:

1. Стр. 23 – «Все применяемые в работе краун-эфиры отечественного производства, синтезированные на предприятиях АО «ВНИИХТ», ФГУП ИРЕА – Курчатowski институт, содержащие в своем составе более 90 масс. % основного вещества.» Не совсем понятно, какой чистоты были использованные в работе соединения? Какое количество примесей было в составе основного вещества?

2. Стр. 31 – Рисунок 5. Как автор объясняет снижение значений D_{HNO_3} при увеличении концентрации азотной кислоты выше 2 М? Не понятно, почему данные по экстракции азотной кислоты получены только для 0,1 М раствора ДЦГ18К6 в ДХЭ, а данные для раствора этого краун-эфира в других разбавителях отсутствуют. Также отсутствуют данные по экстракции азотной кислоты другими краун-эфирами и предлагаемым новым разбавителем.

3. Стр. 32 – «При этом распределение азотной кислоты в зависимости от концентрации ДЦГ18К6 в ДХЭ в равновесных условиях переходит в органическую фазу в виде моносольвата – $HNO_3C_{ДЦГ18К6}$.» Как определен состав сольвата? Какой из методов был использован: метод насыщения или метод сдвига равновесия? Для какой концентрации кислоты получен состав сольвата? Зависимость коэффициента распределения HNO_3 от концентрации диамида не приведена.

4. Стр. 30, 33 – Два раздела 3.1.1 и 3.1.2 озаглавлены «Влияние природы разбавителя на экстракционную способность...». Так как же природа разбавителя влияет на экстракционную способность? К сожалению, в работе не проанализирована зависимость экстракционной способности системы от физико-химических характеристик разбавителя.

5. Стр.60 – «Допуская, что экстрагируемый из 2 моль/л HNO_3 состава 1:1 для стронция с ДЦГ18К6 в ДХЭ будет аналогичен и для случая ДТБДЦГ18К6 в ДХЭ и в других разбавителях. Также для цезия допускаем, что экстрагируемый комплекс с ДБ21К7 в ДХЭ состава 1:1 будет аналогичен и для ДТБДБ18К6, ДБ24К8 и ДБ18К6 в ДХЭ и в других разбавителях.» На основе каких данных сделано допущение, что сольватное число для извлекаемого металла будет одинаково для всех соединений вне зависимости от их строения и применяемого разбавителя? Сольватное число металла может заметно

меняться от состава экстракционной системы (строения лиганда, свойств применяемого разбавителя), а также кислотности водной фазы. В квалификационной работе не допускается делать такие допущения!

6. Стр. 60 – «В случае использования сложной экстракционной системы, состоящей из смеси краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ при совместной экстракции нитратов цезия и стронция, получаем следующую зависимость, представленную на рисунке 26.» Для указанной экстракционной системы приведено только сольватное число для Sr. Было ли определено сольватное число для Cs? Сольватное число Sr было получено методом сдвига равновесия, но при постоянной концентрации одного из компонентов экстракционной системы. Более правильно было бы определить сольватное число при последовательном разбавлении исходной экстракционной смеси разбавителем. Это обеспечило бы постоянное соотношение компонентов смеси.

7. Стр. 61 – «В результате по тангенсу угла наклона получаем, что значение сольватного числа $n = 1,4$. Полученное значение n возможно объяснить образованием комплекса ДЦГ18К6 с нитратом стронцием более сложной структуры...» Что автор подразумевает под более сложной структурой комплекса? Скорее всего изменение значения сольватного числа с 1 для ДЦГ18К6 до 1,4 для смеси краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 связано с изменением содержания азотной кислоты в органической фазе при введении в систему второго краун-эфира. Для нейтральных соединений значение сольватного числа может изменяться с изменением кислотности водной фазы.

8. Стр. 63 – «Это указывает на то, что замена аниона вызывает не только количественные изменения при выделении металлов в процессах экстракции, но и оказывает влияние на механизм комплексообразования.» Может ли автор пояснить, как механизм меняется?

9. Стр. 65 – «Как показали полученные данные, экстрагент ДТБДБ18К6 по своей экстракционной способности по отношению к цезию из кислых сред значительно превосходит обычно применяемый в промышленности и в научных исследованиях для извлечения данного металла ДБ21К7 в выбранных растворителях.» Что автор имеет ввиду под промышленным применением ДБ21К7? Есть промышленно внедренный процесс для выделения Cs из кислых сред?

10. Стр. 108 – Автор предлагает экстракционную систему (0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 в смеси 1,1,7-тригидрододекафторгептанола и 2,2'-дихлорэтилового эфира) для извлечения цезия и стронция из азотнокислых отходов от

переработки ОЯТ. Как в этих условиях экстрагируются такие элементы как Ва и Рb и какая ожидается степень очистки целевых компонентов от этих элементов?

Однако указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и не снижают теоретическую и практическую значимость диссертации, которая представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу. Диссертационная работа отвечает требованиям пп. 9, 10, и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На основании вышеизложенного, считаю, что автор рассмотренной диссертационной работы **Кощеева Александра Михайловна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Официальный оппонент:

Аляпышев Михаил Юрьевич
Доктор химических наук
Заместитель начальника управления гидрометаллургии
Акционерное общество «Полиметалл Инжиниринг»
198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 2
alyapyshevmyu@pme.spb.ru
Тел. +7 (921) 748 32 32

Подпись Аляпышева М.Ю. удостоверяю:

Начальник управления кадров
АО «Полиметалл Инжиниринг»
«26» февраля 2024 г.



Н. А. Семенова