

УТВЕРЖДАЮ

Исх № 448-01-03
от 01.03.2024

Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский технологический
институт (технический университет)», д-р
техн. наук


А.П. Шевчик

« ____ » _____ 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)» 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», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Актуальность избранной темы

Фракционирование высокоактивных радиоактивных отходов от переработки ОЯТ на отдельные группы, в том числе выделение короткоживущей цезий-стронциевой фракции, является новым этапом развития атомной промышленности в России и в мире. Для решения данной задачи предлагается использовать экстракционные технологии с применением новых перспективных материалов – макроциклических полиэфиров, которые позволяют количественно и избирательно извлекать металлы из водных сред различного химического состава. В связи с этим, **актуальность работы Кошечевой А.М.**, посвященной экстракционному выделению цезия и стронция из растворов селективными краун-эффирами в «традиционных» разбавителях, так и в предложенном новом ранее не используемом разбавителе – бис(2-хлорэтиловый) эфир, а также в присутствии дополнительных вводимых в экстракционную систему активирующих добавок, не вызывает сомнений. Полученные результаты представляются весьма важными и значимыми как для

установления закономерностей экстракционного процесса с применением краун-эфиров, так и для определения условий осуществления технологических операций при разработке концептуальных положений при фракционировании отходов, связанных с количественным выделением цезия и стронция.

Кощевой А.М. изучены и впервые получены зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция растворами селективных краун-эфиров от концентрации азотной кислоты в различных разбавителях и активирующих добавок; установлены составы комплексов смеси краун-эфиров с катионами цезия и стронция в разных разбавителях; предложены и апробированы в лабораторном масштабе экстракционные системы, состоящие из селективных краун-эфиров и разбавителей, в том числе в присутствии активирующей добавки – бис(трифторметилсульфонил)имида лития.

Материал диссертации изложен на 125 странице, включая 45 рисунков и 49 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы (128 наименований).

Во введении автор приводит обоснование актуальности темы работы и выбора объектов исследования, постановку цели и задач исследования.

В первой главе (обзор литературы) приведены данные об экстракции цезия и стронция экстрагентами различных классов, а именно дикарболлидами, макроциклическими соединениями, краун-соединениями во фторированных разбавителях, краун-соединениями в ионных жидкостях. Изложены данные об экстракции металлов в присутствии модификаторов и дополнительных активаторов. При анализе литературных источников обоснованно показано, что органические экстрагенты на основе краун-эфиров являются эффективным классом соединений для выделения цезия и стронция из растворов различного состава.

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследований. Приведено описание использованных в работе краун-эфиров и других реактивов. Перечислены средства измерений. Приведены условия, в которых проводили эксперименты.

Третья глава посвящена выбору экстракционной 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 ФГ, ДХЭ, ХЛ. Показано, что при использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по значению коэффициентами распределения в экстракционной системе 0,1 моль/л ДЦГ18К6 + 0,1 моль/л ДТБДБ18К6. Однако из нейтральных растворов экстракция затруднена.

В четвертой главе приведены результаты изучения экстракции цезия и стронция краун-эфирами в присутствии активирующих добавок для применения таких систем для экстракции из нейтральных сред. Установлено и подтверждено результатами выполненных исследований, что при отсутствии активирующих добавок при экстракции краун-эфирами из нейтральных растворов D_m близки к

нулю и в этих условиях возможно проведение экстракции металлов. Вместе с тем, результаты проведенных исследований показали, что при использовании $(CF_3SO_2)_2NLi$ процесс экстракции следует осуществлять в кислых средах. Изложенные результаты позволили обосновать условия селективного извлечения цезия из слабокислых и нейтральных растворов (промышленных и сточных вод) в присутствии новой активирующей добавки – бис(трифторсульфомил)имида лития, а также становится возможным отделить цезий от стронция всеми изученными краун-эфиромы из нейтральных сред.

В пятой главе представлены данные, позволившие обосновать способы селективного извлечения цезия и стронция краун-эфиромы из технологических растворов. Предложены и опробованы в лабораторном масштабе три способа воздействия органического раствора на имитационный азотнокислый раствор, в которых: первый способ – сначала извлекается цезий соответствующим селективным краун-эфиром в ФГ, затем происходит выделение стронция; второй – извлекают стронций соответствующим краун-эфиром и только потом цезий; третий – совместное выделение цезия и стронция из раствора экстракционной системой на основе селективных краун-эфиромы в одиночном разбавителе – ФГ.

Научная новизна и теоретическое значение результатов исследований

Впервые в сопоставимых условиях определены зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации азотной кислоты для представляющих практический интерес систем, содержащих краун-эфиромы, разбавители и активирующие добавки, предложен и экспериментально обоснован новый альтернативный разбавитель для селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов краун-эфиромы, предложена и изучена новая активирующая добавка для селективного извлечения цезия из слабокислых и нейтральных растворов краун-эфиромы, впервые установлены составы комплексов смеси краун-эфиромы с катионами цезия и стронция в разных разбавителях, впервые установлены составы комплексов смеси краун-эфиромы с катионами цезия и стронция в различных разбавителях.

Практическая значимость

Предложены и экспериментально обоснованы новые экстракционные системы для совместного извлечения цезия и стронция на основе селективных краун-эфиромы, позволяющие извлекать до 90 % металлов за одну ступень экстракции. Показано, что система, состоящая из 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ/ФГ+ХЭ (50/50 % об.) превосходит экстракционную систему из ДБ21К7 и ДЦГ18К6 при одинаковых условиях проведения испытаний. Применение изученных экстракционных систем позволяет одновременно извлекать селективно цезий и стронций (за три ступени экстракции достигнуто извлечение свыше 99 %),

при этом остальные продукты деления не переходят в органическую фазу. Очистку от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U удалось осуществить с коэффициентом очистки на уровне 10^4 и выше. Показана возможность осуществления рекстракции металлов водой комнатной температуры из данных экстракционных систем.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объёмом экспериментальных исследований, применением современных методов анализа и высокотехнологическим оборудованием, сравнительным анализом полученных диссертантом данных с результатами аналогичных исследований, изложенных в литературных источниках. Осуществлена математическая обработка результатов и приведена погрешность определяемых показателей.

Диссертация и автореферат Кошечевой А.М. изложены структурировано и последовательно, текст написан понятным и простым научным языком.

Сделанные по работе выводы и рекомендации вполне **обоснованы**.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на нескольких и международных конференциях. По тематике работы опубликована 21 печатная работа, включая 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ. Автореферат и публикации в полной мере отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут представить интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними следует ознакомить Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ФГУП «Горно-химический комбинат», ФГУП «Производственное объединение «МАЯК», АО «Сибирский химический комбинат», АО «СвердНИИхиммаш», АО «Атомпроект».

Таким образом, научная новизна, практическая значимость работы Кошечевой А.М., а также достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывают сомнений. Положения, сформулированные в заключении и выводам по главам, являются обоснованными и представляют практическую ценность для науки и промышленности в целом.

Диссертационная работа Кошечевой А.М. была рассмотрена на заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе (протокол от 07.02.2024 №6)

При рассмотрении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. В тесте диссертации на стр. 51, в табл. 16 приведена температура вспышки предлагаемого нового разбавителя бис(2-хлорэтилового)эфира, равная 55 °С. Такой разбавитель неприемлем для радиохимической технологии, поскольку относится к

категории легковоспламеняющихся жидкостей (горючая жидкость с температурой вспышки не более 61°C в закрытом тигле или 66°C в открытом тигле).

2. В тесте диссертации на стр. 61 утверждается из графического анализа (рисунок 26) зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента, что 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, при этом участвует и второй комплекс, в котором во внутренней полости ДТБДБ18К6 расположен цезий.» Для обоснования этой гипотезы метод сдвига равновесия без применения параллельного спектроскопического исследования (ИК-, УФ, рамановского) не может дать однозначного ответа. Кроме того, на рисунке 26 по оси ординат указан логарифм коэффициента распределения нитрат-иона, а в подписи к рисунку указано, что речь идет о коэффициенте распределения стронция.

3. Вызывает вопрос, чем многокомпонентный сложносольевой раствор, состав которого приведен на стр. 95, отличается по своему составу от других сложносольевых растворов, упомянутых в тексте диссертации...

4. В тесте диссертации на стр. 100 на рисунке 39 приведена схема проведения эксперимента, согласно которой после рекстракции (3) экстрагент (3) подают на первую ступень вместе с экстракционной смесью. Непонятно, зачем смешивать экстракционную смесь с экстрагентом (3). Необходимо подробнее описать схему проведения эксперимента.

5. Вызывает сомнения правомерность представления значений коэффициентов распределения или факторов разделения металлов (цезий, стронций и калий) с четырьмя значащими цифрами (табл. 2, 9, 11, 27, 28, 31, 35-37, 39, 43, 44, 45, 49)

6. Следовало привести доверительные интервалы в таблицах 44, 45, 48 и 49.

Данные замечания не снижают ценность работы и не влияют на изложенные результаты исследования.

Диссертация Кощевой А.М. выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены результаты исследования селективного извлечения цезия и стронция применительно к технологиям переработки ОЯТ и решению задач в аналитической химии, связанных с разработкой методик количественного извлечения металлов из водных сред различного состава.

Представленная диссертационная работа отвечает требованиям п.п. 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, а ее автор – Кощеева Александра Михайловна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв составил Афонин Михаил Александрович, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, телефон +79219364361, E-mail: afonin18111956@yandex.ru

Диссертационная работа Кощеевой А.М. была рассмотрена и отзыв на диссертацию был утвержден на расширенном заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе (протокол от 07.02.2024 №6)

Заведующий кафедрой
технологии редких элементов
и наноматериалов на их основе
д-р технических наук, профессор

Блохин
Александр Андреевич

Секретарь, кандидат химических наук,
доцент

Афонин
Михаил Александрович



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Почтовый адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

Телефон: +7 (812) 316-46-56

Адрес официального сайта: <http://technolog.edu.ru>

Адрес электронной почты: office@technolog.edu.ru