

Ученому секретарю
диссертационного совета Д.501.001.42
кандидату химических наук
Северину Александру Валерьевичу
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10,

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Ткаченко Людмилы Игоревны
**«Экстракционные системы на основе диамидов гетероциклических
карбоновых кислот для выделения трансплутониевых элементов»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.14 «Радиохимия»

В настоящее время общепринятым способом использования уранового топлива является замкнутый топливный цикл, предусматривающий переработку облученного ядерного топлива (ОЯТ). На сегодняшний день единственной технологией, используемой для переработки ОЯТ, является PUREX-процесс, включающий экстракционное выделение из растворов топлива делящихся материалов – урана и плутония. При этом продукты деления, а также такие актиниды как америций и кюрий, остаются в высокоактивных жидких отходах (ВАО) - рафинатах PUREX-процесса. Традиционным завершением коммерческого репроцессинга является непосредственное отверждение ВАО в стеклянную матрицу. Перспективные технологии предусматривают повышение степени выгорания урана и, следовательно, повышенное содержание продуктов деления и минорных актинидов в ВАО. Это приведёт к увеличению объёма отверждённых ВАО и значительно увеличивает затраты на хранение отверждённых ВАО.

Альтернатива прямому остекловыванию — фракционирование ВАО, т.е. выделение наиболее опасных долгоживущих радионуклидов в отдельные фракции. Фракционирование позволит сократить объём ВАО, сократить затраты на хранение отверждённых ВАО и обеспечить повышение экологической безопасности хранения.

Наиболее реальный способ фракционирования ВАО — жидкостная экстракция. Для выделения радионуклидов из ВАО предложено большое число различных экстракционных систем (экстрагентов и разбавителей), однако до сих пор известен только один процесс, проверенный в промышленном масштабе — выделение цезия и

стронция хлорированным дикарболлидом кобальта. Наиболее сложной задачей с химической точки зрения при фракционировании ВАО является отделение америция и кюрия от редкоземельных элементов (РЗЭ). Предложено большое число технологических схем для отделения америция и кюрия от РЗЭ, однако ни одна из предложенных систем не удовлетворяет полностью технологическим требованиям, поиски продолжаются во Франции, Японии, Индии, США, Китае. В связи с вышесказанным, **актуальность** диссертации Л.И.Ткаченко определяется необходимостью разработки технологии фракционирования, обеспечивающей эффективное извлечение америция из кислых растворов и отделение его от РЗЭ.

Цель диссертации Л.И.Ткаченко заключалась в поиске и изучении новых экстракционных систем для переработки отходов с высоким содержанием на основе перспективных экстрагентов – диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот, а также разработка процессов фракционирования ВАО этими системами.

При этом были поставлены и решены следующие задачи: изучение экстракционных свойств новых классов экстрагентов - диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты по отношению к актинидам и продуктам деления в азотнокислых средах; выбор наиболее перспективных экстракционных систем для извлечения актинидов из рафинатов PUREX-процесса от переработки топлива с высоким выгоранием; разработка технологических схем фракционирования рафинатов PUREX-процесса с использованием выбранных экстракционных систем.

Успешное решение поставленных задач оказалось возможным благодаря использованию различных современных физико-химических методов исследования, таких как гамма- и альфа-спектрометрический анализ, ИК-Фурье спектроскопия, ИСП масс-спектрометрия и др.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Продемонстрирована высокая экстракционная способность систем на основе диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в полярных фторированных разбавителях по отношению к актинидам (III, IV, V, VI) в растворах с высоким содержанием азотной кислоты;
2. Обнаружена селективность экстракции актинидов (III) по сравнению с РЗЭ диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты;

3. Показана возможность разделения актинидов (III) и актинидов (IV, V, VI) варьированием кислотности водной фазы при экстракции диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты;
4. Продемонстрирована высокая селективность диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты при разделении редкоземельных металлов;
5. Предложены технологические схемы фракционирования ВАО экстракционными системами на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в полярных разбавителях

Практическая значимость работы определяется демонстрацией возможности использования диамидов гетероциклических карбоновых кислот для извлечения актинидов (III) и очистки их от основной массы РЗЭ в одном экстракционном цикле. 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. Показана принципиальная возможность использования диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты для разделения РЗЭ

Диссертация изложена на 108 страницах машинописного текста и состоит из: введения, литературного обзора (глава 1), методической части, результатов и обсуждения, разделенного на 5 частей, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 141 источник.

В главе I (литературном обзоре) рассмотрены литературные данные по современным способам переработки ВАО. Проведен сравнительный анализ основных классов экстрагентов для выделения америция из ВАО, проведена оценка перспективности их использования в радиохимической технологии. Несмотря на большой объем информации по данной теме, автору удалось в обзоре показать и обсудить достаточно подробно последние достижения в этой области.

На основании анализа литературных источников, автором аргументированно обоснована перспективность изучения амидов гетероциклических кислот как потенциальных экстрагентов для переработки ВАО, сформулирована цель настоящей работы и направления ее достижения.

К сожалению, при обзоре литературы автор только конспективно коснулся вопросов разделения с использованием неселективных экстрагентов и комплексонов в органической фазе.

В методической части также приведено описание экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов.

Раздел «3.1 Диамиды 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты» посвящен систематическому изучению экстракционной способности диамидов 2,2',6,6'-дипиридилдикарбоновой кислоты по отношению к актинидам, РЗЭ, а также к некоторым продуктам деления. Автором изучено влияние структуры диаида на экстракционную способность и селективность разделения америций — РЗЭ, а также влияние разбавителя и температуры. Подтверждены закономерности, наблюдавшиеся ранее для диамидов пиридиндикарбоновой кислоты -более сильная экстракционная способность для диалкилдиарилзамещенных диамидов. Наиболее эффективными показали себя полярные фторированные разбавители — нитробензотрифторид и фенилтрифторметрилсульфон. Слабое влияние температуры является несколько неожиданным

Второй раздел третьей главы -«3.2. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты» посвящен изучению экстракционной способности нового класса диамидов. Следует отметить, что работа была начата, когда не было никаких данных о таких соединениях. Однако в самое последнее время появились работы европейских и китайских ученых, где получены данные о экстракции аналогичными соединениями. Однако в литературных источниках отсутствуют данные о селективности в ряду лантанидов. Автором показано, что наличие конформационно закрепленного скелета фенантролина резко меняет селективность в ряду лантанидов. Этот неожиданный результат может быть использован для разделения в ряду лантанидов. Тем не менее, несмотря на высокую селективность америций- европий (фактор разделения более 20), этот класс экстрагентов имеет ограниченные перспективы для использования при переработке ВАО, поскольку селективность разделения америция от легких лантанидов слишком мала.

В разделе 3.3. «Сравнение диамидов гетероциклических карбоновых кислот» рассмотрены преимущества и недостатки диамидов различных классов и автором сделан обоснованный вывод, что как диамиды пиридиндикарбоновой кислоты, так и

дипиридилдикарбоновой кислоты по комплексу своих экстракционных свойств могут быть основой для организации разделения америция, кюрия и других актинидов от РЗЭ.

В разделе 3.4. «Разработка схем фракционирования ВАО системами на основе диаминов гетероциклических дикарбоновых кислот» проведен поиск оптимальных условий выделения актинидов и их отделения от РЗЭ для двух экстракционных систем - на основе соответственно диамида пиридиндикарбоновой кислоты А-26 и дипиридилдикарбоновой кислоты Дур-7.

В выводах автор подводит итоги работы и намечает возможное использование полученных результатов. Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.

Следует отметить, что в работе проведен поиск оптимальной концентрации экстрагента, состав промывок и реэкстрагирующих растворов. Полученные результаты подтверждают возможность эффективного извлечения как америция и кюрия, так и остатков других актинидов той и другой экстракционной системами. Проведено сравнение двух технологических схем.

К сожалению, сравнение проведено недостаточно подробно. Хотелось бы более детального обсуждения с комментариями.

В качестве замечаний по работе также можно отметить следующее:

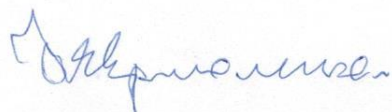
1. В тексте диссертации только перечислены изученные диамины кислот. Их характеристики не приведены.
2. Автор сосредоточился на рассмотрении экстракционных характеристик и не упомянул о радиационной устойчивости экстрагентов и разбавителей.
3. Нужно также отметить некоторый недостаток в систематизации - понятие «класс» предполагает определенный уровень обобщения – в конкретном примере – это 2,6-замещенные шестичленные азотные гетероциклы с одним гетероатомом – пиридины (можно пиколины), причем в роли заместителей выступают замещенные азины с тремя гетероатомами, а именно – 1,2,4- триазины. Подобное строение предполагает поведение молекулы при координации к металлоцентру, позволяющее использовать ее в качестве экстрагента для разделения представителей разных семейств f-элементов в процессе межфазного распределения.

4. Что касается рассматриваемых в настоящей работе замещенных дипиридилов – управление устойчивостью образующихся комплексов предполагается осуществлять варьированием индукционных эффектов – замена в структуре лиганда аминного атома азота (имею ввиду заместители-азины) амидным не только вводит в молекулярную структуру дополнительный центр, возможный для координационного взаимодействия, но и изменяет электронные эффекты при координации атома азота пиридинового кольца.
5. В работе присутствуют малопонятные термины, например, сложно представить себе, что следует понимать под «низкой» кинетикой. Подобный недостаток изложения присутствует не только в части, касающейся обзора литературных данных, но и при обсуждении собственно результатов автора.
6. В обзоре литературы присутствует лишь перечисление испытанных в ряде экстракционных систем соединений, выступающих в роли экстрагентов, совместно с указанием географических параметров авторов. Нацело отсутствует анализ проведенного авторами упомянутых работ поиска оптимальных экстрагентов. Хотя выборочное ознакомление с цитируемыми работами показало, наличие в них исследования молекулярной структуры комплексов лигандов-экстрагентов с подлежащими выделению и разделению элементами, спектроскопических доказательств способа координации частиц первой координационной сферы комплекса и пр. Тот же недостаток свойственен и обсуждению результатов автора – не представлены электронные эффекты координационного взаимодействия, которые могут обеспечить разделение 4f и 5f элементов в процессе экстракции. Несомненно, требует пояснения термин «более жесткий донор» применительно к карбонильному кислороду амидной группы, какую группу свойств или взаимодействий подразумевает данная оценка.

Заключение. Диссертация Ткаченко Людмилы Игоревны, посвященная разработке экстракционных систем на основе диамидов гетероциклических карбоновых кислот для выделения трансплутониевых элементов, является завершенной научно-исследовательской работой и по актуальности тематики, объему полученного экспериментального материала и его новизне, научной и практической значимости отвечает требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 30 января 2002

года № 74 в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 года № 475) и соответствует паспорту научной специальности 02.00.14 — Радиохимия, а диссертант Ткаченко Л.И. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Официальный оппонент



/проф.Ермоленко Ю.Е./

Подпись профессора каф.радиохимии

Института химии СПбГУ

Ермоленко Юрия Евгеньевича

удостоверяю.

Ученый Секретарь Ученого Совета СПбГУ



/Журавлев В.П./