

В диссертационный совет Д 501.001.42

по защите докторских и кандидатских

диссертаций по химическим наукам

при ФГБОУ «Московский

государственный университет

имени М.В. Ломоносова»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бойцовой Татьяны Александровны на тему «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия.

Одной из основных задач переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), наравне с выделением целевых компонентов, является задача изоляции образовавшихся радиоактивных отходов. Наличие большого количества радиоактивных элементов, разнообразных по своим химическим свойствам, создает определенные трудности при переработке данных отходов особенно при выборе конечной формы, в которой они будут передаваться национальному оператору на хранение или захоронение.

Одним из элементов, чьи химические свойства не только затрудняют его выделение, но оставляют открытым вопрос о наиболее устойчивой форме для его захоронения, является технеций.

Несмотря на то, что общепринятым способом локализации технеция является стекло, исследования по поиску оптимального способа его выделения, позволяющего наиболее полно извлекать технеция из растворов переработки ОЯТ, и наиболее устойчивой формы для его хранения до сих пор не потеряли своей актуальности.

Поиску такого способа, позволяющего выделять технеций из азотнокислых растворов, с применением в качестве осадительных агентов ранее не использовавшихся для этой цели азотнокислых о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II), а также получению, на основе образующихся малорастворимых пертехнетатов, сплавов с

последующим изучением их состава и устойчивости и посвящена данная диссертационная работа.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и приложения, представленных на 118 страницах, включает 28 рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 206 ссылок.

Актуальность данного исследования не вызывает сомнения ввиду того, что используемые способы локализации технеция имеют ряд ограничений, связанных с процентом включения технеция или выщелачиваемостью. В связи с этим особый интерес представляет описанный в работе осадительный способ выделения технеция из азотнокислых растворов, позволяющий, впоследствии, путем простой термической обработки образовавшихся малорастворимых соединений получить устойчивые металл-технециевые сплавы.

Новизна данного исследования обусловлена не только использованием в качестве осадительных агентов ранее не применяемых для этого о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II), но и получением пертехнетатов этих комплексов, состав и строение которых изучались в данной работе. Также в работе были получены новые тройные сплавы технеция с железом, медью и оловом: технеций-железо-олово и технеций-медь-олово.

В первой главе **обзора литературы** рассмотрены способы выделения технеция в рамках первого экстракционного цикла переработки ОЯТ. Рассмотрены различные варианты технологических схем переработки ОЯТ и описано поведение технеция в данных процессах при использовании различных экстракционных систем. Далее более подробно рассмотрены варианты выделения технеция различными методами: экстракция, ионный обмен и осаждение. Особое внимание уделено осадительным способам, так как они позволяют получать технеций уже в твердой форме. Приведены примеры осаждения технеция с образованием пертехнетатов Ag(I), Cs(I), Tl(I), восстановительное осаждение гидразин гидратом, осаждение большими органическими катионами и основаниями такими, как катионы тетрафенилпиридиния и тетрапропиламмония, трифенилгуанидинием, хинолинием, нитроном и т.д.

Также в литературном обзоре приведены и описаны различные матрицы для локализации технеция: стекла, цементы, матрицы на основе керамики и т.д. В заключении приведены уже ранее полученные сплавы технеция, рассматриваемые в качестве матриц для его локализации на длительный период. Представлены работы американских ученых по изучению сплавов на основе нержавеющей стали с добавлением циркония для локализации таких элементов, как Mo, Tc(Re), Ru, Rh и Pd. Показано, что сплавы технеция являются перспективной формой для иммобилизации Tc вследствие высокого процента включения технеция, а также их устойчивости к внешним воздействиям среды.

Экспериментальная часть содержит описание использованных автором методов исследования полученных сплавов технеция и малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II), на основе которых были получены

исследуемые сплавы. Следует отметить, что **достоверность** полученных результатов по составам матриц была подтверждена использованием разных методов исследования: элементным анализом, мессбауэровской спектроскопией, рентгенофазовым, рентгенофлуоресцентным микронзондовым анализом. Данные полученные в ходе исследований частично подтверждали друг друга и дополняли, что позволило получить наиболее полную картину о фазовом составе полученных новых сплавов технеция.

Изучение состава впервые полученных пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II) проводили с использованием ИК и мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом.

В части посвященной **обсуждению результатов** полученных с использованием указанных выше методов исследования представлены данные по фазовому составу новых трехкомпонентных сплавов технеций-железо-олово и технеций-медь-олово. Обнаружено наличие новых фаз: $\text{FeTcSn}_{1,9}$ и TcSn_2 . Также охарактеризовано соединение, образующееся при сплавлении железа с технецием и представляющее собой соединение $\text{FeTc}_{1,9}$. **Устойчивость** полученных сплавов исследовалась методом длительного выщелачивания в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

Получены данные по составу пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II), и выдвинуто предположение о возможном строении образующихся малорастворимых соединений. При помощи спектрофотометрии в видимой и УФ областях спектра были получены данные позволившие описать **процесс образования** исследуемых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II). Показано, что при образовании осадка, содержащего несколько соединений переменного состава, важную роль играет присутствующий в растворе технеций, в силу своих автокаталитических свойств, наравне с присутствующим в составе осадителя и осадка железом(II).

Также в работе описан новый способ осадительного выделения технеция позволяющего извлекать до $98 \pm 2\%$ Tc из азотнокислых растворов с последующим получением устойчивых сплавов на основе образующихся осадков.

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ: из них 3 статьи (3 из которых входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК), 1 патент и 6 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В маточных растворах содержание технеция можно оценить в интервале 50-100 мг/л (рис. 6, 7 и 7 (второй)). Почему осадки фенантролиновых комплексов не образуются при исходной концентрации технеция 300 мг/л?

2. Каким образом (в самом общем виде, в какой-либо из рассмотренных технологических схем) формируется поток, не содержащий ничего, кроме HNO_3 и HTcO_4 ?

3. Какова судьба маточных растворов после осаждения технеция?

4. Почему соотношение осадителя к технецию ограничено соотношением 1,5/1 при явной тенденции (рис. 7 (второй) и 8) повышения выхода технеция в осадок с ростом этого соотношения?

5. Какая связь между температурами плавления меди и технеция и способностью восстанавливаться до металла при прокатке в атмосфере аргона соответствующего фенантролинового комплекса (стр. 89).

Диссертанту не удалось избежать ошибок и «корявостей» при оформлении диссертации.

Стр. 17. Alamine 336 техническая смесь триолкиламинов, а не соль четвертичного аммониевого основания.

Стр. 19. «одним из вариантов механизма сорбции ^{99}Tc ... является сорбция технеция в нейтральной (?) ли металлической форме»

Стр. 20. Возможное уравнение взаимодействия пертехнат-ионов с сорбентом не является механизмом сорбции.

Стр. 21. Процент извлечения технеция (табл. 1) не является прямой характеристикой ионообменника или иного сорбента.

Список мог быть продолжен.

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Бойцовой Татьяны Александровны на тему «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 - радиохимия, является по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов завершённым научным исследованием. Она полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата химических наук. Содержание представленной диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.14 - радиохимия, а ее автор Бойцова Т.А.. заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Доктор технических наук, главный научный сотрудник АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (ВНИИНМ), г. Москва.



Волк Владимир Иванович

Адрес: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

Телефон: +7(499)190-24-25

e-mail: VIVolk@bochvar.ru

Подпись В.И. Волка заверяю

Учёный секретарь АО «ВНИИНМ», к.э.н.



Поздеев Михаил Васильевич

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Бойцовой Т.А.** на тему «**Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)**» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14-радиохимия.

Фамилия Имя Отчество оппонента	Волк Владимир Иванович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов
Ученая степень и отрасль	Доктор технических наук, технические науки
Ученое звание	Старший научный сотрудник
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а
Телефон	+7(499)190-24-25
Адрес электронной почты	VIVolk@bochvar.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет Не более 15 публикаций	<ol style="list-style-type: none"> 1. А.Ю. Шадрин, В.И. Волк, П.П. Полузтков, М.В. Кормилицын. Обращение с ОЯТ быстрых реакторов, использующих плотное топливо. Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2012, № 1 (25) с. 78-81 2. В.И. Волк, В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов, и др. Восстановление Pu(IV) и Np(VI) карбогидразидом в азотнокислом растворе. Радиохимия, 2012 т.54 № 2 с. 133-138 3. В.Н. Алексеенко, В.И. Волк, В.И. Марченко и др. Окисление карбогидразида азотной кислотой. Радиохимия, 2012 т.54 №2 с. 139-142 4. В.Н. Алексеенко, В.И. Марченко, В.И. Волк и др. Резкстракция Pu и Tc карбогидразидом из растворов трибутилфосфата. 2012 т.54 №3 с. 227-231 5. В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов, О.А. Савилова, В.И. Волк. Восстановление Pu(IV) и Np(VI) гидроксиламином в растворах с низкой кислотностью и высоким содержанием урана. Радиохимия, 2012 т.54 № 5 с. 424-427 6. А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоглазов, В.Б. Иванов, В.И. Волк, В.В. Шаталов. Химико-технологические вопросы замыкания топливного цикла с реакторами на быстрых нейтронах. Вопросы атомной науки и техники, 2014, вып. 1 (76) с. 69-80 7. S. Veselov, V. Volk, V. Kasheev, T. Podimova, E. Posenitskiy. Mathematic Simulation of Crystallization Refining Process of Spent Nuclear Fuel Reprocessing Desired Products in Linear Crystallizer. Advanced Materials Research, 2015 v. 1084 p 666-672 8. A. Shadrin, K. Dvoeglazov, V. Ivanov, V. Volk, M. Skupov, A. Glushenkov, V. Troyanov, A. Zherebtsov. Fuel Fabrication and Reprocessing for Nuclear Fuel Cycle with Inherent Safety Demands. Radiochimica Acta, 2015 v. 103 Js. 3 p. 163-173 9. В.И. Волк, К.Н. Двоглазов, Д.С. Шляжко, С.Н. Круглов, С.Г. Терентьев. Сравнение вариантов кристаллизационного аффинажа применительно к гидрометаллургической технологии переработки отработавшего нитридного топлива РБН. Вопросы атомной науки и техники, 2015, вып. 4 (83) с. 92-98 10. В.И. Волк, К.Н. Двоглазов, Д.С. Шляжко, С.Н. Круглов, С.Г. Терентьев. Сравнение вариантов кристаллизационного аффинажа применительно к гидрометаллургической технологии переработки отработавшего нитридного топлива РБН. Вопросы

	<p>атомной науки и техники, 2015, вып. 4 (83) с. 99-103 11. В.И. Волк, С.Н. Веселов, К.Н. Двоглазов, Л.В. Арсеенков, П.М. Гаврилов, С.И. Смирнов, В.Н. Алексеенко. Новые технологические и аппаратные решения процесса переработки отработавшего ядерного топлива тепловых реакторов. Атомная энергия, 2015, т. 119, вып. 5, с. 279-284 12. С.Н. Веселов, В.И. Волк, В.А. Кашеев, Т.В. Подымова, Е.А. Посеницкий. Кристаллизационный аффи́наж целевых продуктов при переработке облученного ядерного топлива (математическая модель линейного кристаллизатора). Атомная энергия, 2015, т. 119, вып. 5, с. 279-284</p>
--	---

Официальный оппонент
Главный научный сотрудник,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник



В.И. Волк

Подпись В.И. Волка заверяю

Учёный секретарь АО «ВНИИНМ», к.э.н.



Поздеев Михаил Васильевич

« ____ » _____ 2017

г. Москва

