

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



**ВНИИМ**  
имени А.А.Бочвара

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ  
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИМ»)

123060, Москва, а/я 369, АО «ВНИИМ»; Телефон: 8 (499) 190-49-94. Факс: 8 (499) 196-41-68, 8 (495) 742-57-21. <http://www.bochvar.ru>.  
E-mail: [post@bochvar.ru](mailto:post@bochvar.ru) ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198, ИНН/КПП 7734598490/773401001

30.11.2015

№ 26/426/4822

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

[отзыв на автореферат Мальцева Д.С.]

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Ученому секретарю  
диссертационного совета  
Д.212.285.09  
**Л.Ф. Ямщикову**  
620002, г. Екатеринбург,  
ул. Мира, 19

**ОТЗЫВ**

на автореферат диссертации  
МАЛЬЦЕВА Дмитрия Сергеевича

на тему: «Физико-химические основы процессов с участием урана в системе  
«эвтектический расплав LiCl-KCl-CsCl – жидкий металл (сплав)»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специаль-  
ности 05.17.02 – технология редких и рассеянных и радиоактивных элементов

В связи с планируемым переходом атомной энергетики РФ на замкнутый топлив-  
ный цикл с полным рециклом плутония и «дожиганием» малых актинидов (МА) в реак-  
торе все большее внимание уделяется развитию неводных методов переработки ОЯТ, в  
частности, пироэлектрохимических процессов отделения актинидов от продуктов деле-  
ния. Поэтому, направление исследования, выбранное в качестве диссертационной рабо-  
ты Д.С. Мальцевым, связанное с изучением термодинамических свойств актинидов, и в  
первую очередь урана, в расплавах солей, в жидкометаллических растворах и интерме-  
таллических соединениях, наряду с возможностью селективного выделения урана из  
электрохимического выделения из жидкосолевых электролитов, является **актуальным**.

Цель диссертационной работы и задачи, решенные автором в процессе ее выпол-  
нения, имеют как фундаментальный, так и прикладной характер. С точки зрения фунда-

ментальной физической химии **научная новизна** работы состоит в том, что ее результаты расширяют базу термодинамических характеристик многокомпонентных жидкометаллических и гетерогенных (содержащих интерметаллические соединения) систем, содержащих уран. Несколько в стороне от основной цели работы, но имеющая большое значение для разработки надежных электродов сравнения в расплавах хлоридов лежит впервые измеренная автором температурная зависимость стандартного потенциала пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . **Практическая значимость** работы состоит в том, что полученные данные о термодинамических свойствах урана, включая полученные данные по растворимости металлического урана в сплавах Ga-Al, Ga-In и Ga-Sn могут быть использованы при определении технологических режимов процесса переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с помощью пироэлектрохимических методов.

**Достоверность результатов**, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, определяется широким спектром взаимодополняющих электрохимических методов и других методов физико-химического анализа, включая спектрофотометрию *in situ* расплавленных электролитов и рентгенофазовый анализ сложных металлических систем, содержащих растворы металлов и их интерметаллические соединения, которые использовал автор.

Описание полученных экспериментальных результатов автор предваряет обзором литературы, в котором систематизированы данные о поведении, химическом состоянии, электрохимических и термодинамических свойствах исследуемых элементов в солевых расплавах и жидкометаллических сплавах. Вторая глава диссертации традиционно посвящена описанию методологии и экспериментальных методов, использовавшихся при выполнении работы. Описаны методы синтеза и очистки реагентов, методики определения основных термодинамических характеристик, являющихся предметом диссертационной работы, и применяемых аналитических методах. В этой же главе описаны данные о термодинамических свойствах окислительно-восстановительной пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  и ее математической связи стандартного электродного потенциала с стандартным потенциалом пары  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ , который традиционно используется в электрохимии хлоридных расплавов в качестве электрода сравнения. В этой же главе описаны экспериментальные методы определения растворимости урана в жидких металлах и сплавах. Следует отметить, что в автореферате автор не приводит четкого определения того, что он понимает под рас-

творимостью одного металла в другом, что несколько затрудняет понимание результатов, приведенных в последующих главах.

Третья глава диссертации начинается с описания измерений спектров растворов U(III) в эвтектике LiCl-KCl-CsCl. В автореферате это описание ограничивается констатацией регистрации спектров и их идентичности с данными литературы, которое было бы неплохо подтвердить рисунком. Очевидно, что отличие эвтектики LiCl-KCl-CsCl от других хлоридных эвтектик не столь велико, чтобы ожидать значительных изменений симметрии первой координационной сферы иона U(III). Поэтому, из текста реферата трудно понять, какую цель преследовал этот раздел работы.

Понимание дальнейших результатов работы, представленных в главах 3-5, в том виде, в каком они представлены в тексте автореферата значительно затрудняется отсутствием в тексте хотя бы намека на физические основы и использованный автором математический аппарат для вывода эмпирических линейных (4-54,58-63) и полиномиальных (55-57) уравнений для определения коэффициентов диффузии U(III), зависимостей растворимости урана в чистых индии и галлии, их сплавах и т.д. В связи с этим впечатление от хорошо задуманной и скрупулезно выполненной работы с интересными результатами значительно ухудшается.

В целом, заключения, сделанные на основании проведенных исследований и расчетов, представленных в главах 3-5 диссертации и автореферата кажутся правильными. Представляет интерес обнаруженное автором изменение механизма перезаряда U(IV)/U(III), наблюдающееся в интервале температур около 800 К. Также представляется важным обнаруженная автором повышенная устойчивость ИМС UGa<sub>3</sub> по сравнению с UIn<sub>3</sub>, и соответствующее преимущественное образование этих ИМС при электроосаждении урана на сплавах, содержащих до 70 масс. % In.

Также, заслуживает внимания обнаруженное автором диссертации различие в поведении урана при взаимодействии со сплавами Ga-Al, которое, как оказалось в корне отличается от поведения урана в системе U-Ga-In. Хотелось бы порекомендовать автору провести в дальнейшем детальное сравнительное исследование термодинамической устойчивости двойных и тройных ИМС в системах U-Al-Ga и U-Ga-In, и в особенности, аналогичных систем, в которых уран замещается на плутоний. Эти исследования кажутся необходимыми для разработки технологии электрорафинирования плотного ОЯТ с жидкометаллическими электродами.

Представленная на отзыв диссертационная работа производит впечатление хорошо спланированного и выполненного на высоком экспериментальном уровне научного исследования. Помимо уже высказанных в тексте отзыва пожеланий, необходимо сделать одно принципиальное замечание, касающееся статистической обработки экспериментальных и расчетных данных. Если принять, что значения погрешностей логарифмов ( $\pm \Delta a$ ) определяемых в уравнениях (4-54 и 58-63) верны, то погрешности самих определяемых величин ( $\Delta X$ ) должны определяться в соответствии с уравнением  $\Delta X = 10^{\Delta a}$ . Принимая во внимание, значения коэффициентов диффузии ионов U(III) (5) от  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , значение погрешности, рассчитанное по тому же уравнению будет равно 2, а это сводит на нет все полученные результаты. По-видимому, для расчета погрешностей следует применять более совершенные статистические методы, в частности «закон накопления погрешностей».

Высказанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на ее общую ВЫСОКУЮ оценку.

Приведенные в автореферате данные позволяют сделать вывод, что диссертационная работа Мальцева Д.С. по научной новизне и практической значимости соответствует, установленным «Положениям о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 - технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук,  
Специальность – 02.00.14 - радиохимия  
Ведущий эксперт

Масленников Александр Глебович  
123060, Москва, ул. Рогова, 5а,  
а/я 369, тел. (499)1908356  
e-mail: a\_maslennikov54@mail.ru

Подпись Масленникова Александра Глебовича заверяю  
Ученый секретарь  
АО «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара  
Кандидат технических наук, доцент

А.А. Парфенов