

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мельчакова Станислава Юрьевича

«Разделение празеодима, неодима, урана на сплавах Ga-In и Ga-Sn эвтектического состава в хлоридных расплавах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Полученные результаты изложены автором на 167 страницах машинописного текста и содержат 53 рисунка, 21 таблицу и 1 приложение. Каждая из пяти глав диссертации заканчивается выводами. Наиболее существенные результаты исследования отражены в общих выводах по работе. Список цитируемой литературы включает 85 наименований.

Диссертационная работа представляет собой логично построенное и завершённое научное исследование, посвященное изучению переработки маловыдержанного высокооблученного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с целью возвращения урана и плутония, а также высокоактивных минорных актинидов в топливный цикл пирохимическим способом в системе «солевой расплав – жидкий металл».

Актуальность темы диссертации

За годы эксплуатации энергетических и других типов атомных реакторов в России и за рубежом накоплены огромные запасы отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов (РАО), которые представляют потенциальную опасность для экологии всей планеты. Контролируемое их хранение обходится дорого, кроме того, оно не решает комплекса проблем, связанных со стихийными бедствиями, с нераспространением делящихся материалов, угрозой мирового терроризма и т.д. Поэтому во всех развитых государствах проводятся интенсивные исследования, направленные на создание замкнутого топливного цикла, экологически безопасного и экономически обоснованного. Он требует создания универсальных технологий переработки ОЯТ и фракционирования РАО для последующей их трансмутации и/или захоронения. Одним из важнейших направлений исследований является переработка маловыдержанного высокооблученного ОЯТ с целью возвращения урана и плутония, а также высокоактивных минорных актинидов в топливный цикл. В настоящее время общепризнанно, что наиболее эффективным решением этой проблемы является переработка ОЯТ с использованием неводных технологий, в частности, в расплавленных

Вх. № 05-19/1-733
от 04.09.15г.

солевых средах. Чрезвычайно важную, но трудно решаемую задачу переработки ОЯТ в солевых расплавах представляет полное разделение актиноидов и лантаноидов, которое позволяет снизить активность регенерированного топлива до приемлемого уровня и минимизировать потери делящихся элементов.

Внедрение новых технологий переработки ОЯТ требует комплексного подхода в рамках технологической платформы атомной энергетики: проекта «Прорыв», в рамках которого может быть использован неводный способ переработки ОЯТ в системе «расплавленная соль – жидкий металл».

В связи с перечисленным выше, исследование термодинамических свойств лантаноидов и актиноидов, а также поиск путей их разделения в расплавленных солевых средах чрезвычайно актуально.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения» - проект «Прорыв» в рамках государственных контрактов Н.4х.46.90.11.1158, Н.4х.45.90.11.1097 и Н.4х.44.90.13.1096; ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», а также при финансовой поддержке фонда молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Обоснованность выбора методов исследования

Для выполнения диссертационной работы автор использовал широкий комплекс современных методов исследования: метод электродвижущих сил (ЭДС), метод изотермического насыщения в комбинации с методом высокотемпературной фильтрации. Исследование шлифов кристаллов интерметаллических соединений (ИМС) осуществляли на оптическом микроскопе Olympus GX71, рентгенофазовый анализ ИМС – на дифрактометре PANanalytical X'PERT PRO MPD, химический анализ – на масс-спектрометре ELAN 9000. Использование современной аппаратуры позволило диссертанту получить надежные данные и рассчитать основные термодинамические характеристики протекающих обменных процессов. Используемый соискателем методологический подход к анализу полученных экспериментальных результатов позволил установить общие тенденции и различия при изменении температуры и состава металлических сплавов, а также прогнозировать коэффициенты разделения лантаноидов и актиноидов в системе «солевой расплав – жидкий металл».

Научная новизна

В диссертации излагаются результаты исследований основных термодинамических характеристик и коэффициентов разделения лантаноидов и актиноидов на бинарных жидких сплавах в системе «солевой расплав – жидкий металл».

К наиболее значимым новым научным результатам относятся:

- установление температурных зависимостей активности, коэффициентов активности и растворимости празеодима и неодима в расплавах Ga-In и Ga-Sn эвтектического состава в интервале 573-1073 К;
- нахождение изменений парциальных и избыточных парциальных энтальпии, энтропии, энергии Гиббса празеодима и неодима в двухфазных и гомогенных эвтектических сплавах Ga-In и Ga-Sn;
- изучение влияния концентрации индия в сплавах Ga-In разного состава на растворимость лантаноидов (на примере неодима) в интервале 427-973 К. Установление отклонения от линейности зависимости $\lg X = f(1/T)$;
- обнаружение факта преимущественного межчастичного взаимодействия редкоземельных металлов (Pr, Nd) с галлием в двойных сплавах Ga-In и Ga-Sn;
- расчет и экспериментальное подтверждение значений коэффициентов разделения пар элементов Nd/Pr и Nd/U.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, подтверждается согласованностью между собой экспериментальных данных, полученных с использованием разных методов исследования. Приведенные в диссертации температурные зависимости термодинамических характеристик празеодима и неодима в сплавах с легкоплавкими металлами хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами в узких интервалах температур.

Надежность измеренных электрохимических характеристик подтверждена их воспроизводимостью в многочисленных сериях экспериментов. Исследования проводили с использованием современного сертифицированного лабораторного оборудования.

Новые результаты диссертанта не противоречат известным физико-химическим закономерностям и не являются простыми следствиями из них, а основаны на совокупном анализе большого экспериментального материала, полученного с использованием широкого спектра современных методов электрохимического анализа.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Полученные диссертантом данные по фундаментальным термодинамическим свойствам лантаноидов цериевой подгруппы (Pr, Nd) в бинарных сплавах Ga-In и Ga-Sn позволяют формировать модель поведения некоторых компонентов ОЯТ в хлоридных расплавах на жидкометаллических подложках. Диссертационная работа С.Ю. Мельчакова может служить основой для совершенствования и повышения эффективности процессов селективного разделения продуктов деления ядерных материалов

в расплавах солей и металлов. Результаты исследований представляют практическую ценность, поскольку направлены на разработку перспективной пироэлектрохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива, которая позволит замкнуть ядерный топливный цикл.

Внутреннее единство структуры работы

В диссертации Мельчакова С.Ю. прослеживается единство структуры работы: главы диссертации логически связаны общностью поставленной задачи и общим методологическим подходом к анализу и обсуждению полученных результатов. Выводы по отдельным главам взаимно дополняют друг друга, структурирование работы облегчает восприятие материала.

Публикации

Результаты работы достаточно полно представлены в печатных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы цитирования РИНЦ, Scopus и Web of Science: в журналах *Расплавы* (4); *Известия вузов. Цветная металлургия* (1); *ECS Transactions* (2); *Journal of Nuclear Materials* (2); *Russian Metallurgy* (1); *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* (1); а также обсуждены на Международных и Российских конференциях: “222nd Meeting of the Electrochemical Society”, 2012, Гонолулу, США; “NuMat 2012: The Nuclear Materials Conference”, 2012, Осака, Япония; XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 2013, Екатеринбург, Россия; “44th Journées des Actinides”, 2014, Эйв-Геди, Израиль; II Международной конференции «Исследования основных направлений технических и физико-математических наук», 2014, Волгоград, Россия; “226th Meeting of the Electrochemical Society”, 2014, Канкун, Мексика; “NuMat 2014: The Nuclear Materials Conference”, 2014, Клеаруотер Бич, США; “1st SACSESS International Workshop”, 2015, Варшава, Польша.

Всего по теме диссертации опубликовано 15 работ.

Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам.

Предложения по расширенному использованию

Результаты исследования могут найти применение при постановке фундаментальных исследований в ИХТТ УрО РАН, ИМет УрО РАН, ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, а также при разработке инновационных технологий переработки отработавшего ядерного топлива пироэлектрохимическим способом в АО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград), РФЯЦ-ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск), ФГУП ПО «Маяк» (г. Озерск).

Замечания по содержанию и оформлению работы

1. Методика приготовления хлорида лития для экспериментов (с. 51 диссертации), включающая обработку расплава хлороводородом, неспособна полностью очистить расплав от кислородсодержащих примесей. Для получения расплава без следов кислорода и влаги необходимо проведение дополнительной операции – направленной кристаллизации: [Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18. – № 11. – С. 1917-1918]. Проводился ли перед опытом анализ растворителя на содержание следов кислорода и влаги?
2. При получении зависимостей $E = f(T)$ методом ЭДС (с. 55 диссертации) необходимо учитывать, что неодим в хлоридных расплавах имеет две степени окисления: [Mottot Y. Propriétés chimiques et électrochimiques des chlorures de lanthanides ceriques en milieux chlorures fondus. Stabilité thermodynamique des alliages La-Ni et Nd-Fe à haute température: Ph.D. Thesis. – Université P. et M. Curie. Paris VI, 1986. – 169 p.; Hayashi H., Akabori M., Ogawa T., Minato K. Spectrophotometric study of Nd^{2+} ions in LiCl-KCl eutectic melt // Z. Naturforsch. – 2004. – Vol. 59a. – P. 705-710; Novoselova A., Smolenski V. Electrochemical behavior of neodymium compounds in molten chlorides // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 87. – P. 657-662]. Как учитывался этот факт и какова будет ошибка измерений в этом случае?
3. Обработка оксидов лантаноидов газообразным хлороводородом (с. 71 диссертации) приводит, как правило, к присутствию в расплаве наряду с трихлоридами лантаноидов их оксихлоридов. Для получения расплавов без кислородсодержащих соединений рекомендуют применять метод карбохлорирования: [Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. – М.: ИРЕА, 1967. – вып. 16. – С. 124-129; Лаптев Д.М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $LnCl_3$ - $LnCl_2$: дис. ... докт. хим. наук. – Новокузнецк, 1996. – 394 с.]. Проводился ли анализ на содержание оксихлоридов?
4. На зависимости $\lg X = f(1/T)$ (рис. 3.16 на с. 93 диссертации) четко фиксируется излом. Связан ли он со сменой механизма процесса растворения неодима или имеет место другая причина?
5. В чем заключается преимущественное взаимодействие неодима с галлием, а не с индием (с. 95 диссертации)?
6. На рис. 3.20 на с. 98 диссертации приведены зависимости $E = f(T)$ для празеодима в галлии, олове и сплаве Ga-Sn, при этом зависимость для сплава Ga-Sn лежит в более электроположительной области, а не между линиями для галлия и олова. С чем это может быть связано?

7. Почему на рис. 3.24 на с. 103 диссертации температурная зависимость ЭДС насыщенного неодимом сплава Ga-Sn лежит ниже, чем зависимости Nd-Sn и Nd-Ga?
8. Из таблицы 3.5 на с. 108 диссертации видно, что избыточные термодинамические характеристики для α -празеодима в галлий-индиевом и в галлий-оловянном сплавах совпадают в пределах погрешностей измерений. Как это можно объяснить?
9. На рис. 4.6 и 4.7 на с. 118 и с. 120 диссертации (рис. 1 на с. 16 автореферата) на зависимостях $\lg X = f(1/T)$ наблюдается излом. Происходит ли при этом изменение механизма растворения неодима в двойном сплаве Ga-In разного состава?

Кроме того, в тексте встречаются неудачные выражения, например, на с. 8 диссертации (с. 5 автореферата): “Для достижения *поставленной* цели были *поставлены* и реализованы следующие задачи...” и др., а также опечатки. На с. 38 диссертации температура приведена в разных шкалах: К и °С. На рис. 2.6 на с. 62 диссертации подпись к рисунку приведена некорректно. С моей точки зрения, излишне употребление кавычек для обозначения пар «Ln/An» в тексте. В списке сокращений и условных обозначений на с. 154 диссертации приведены не все используемые сокращения, например, отсутствуют ФЦП, ВПЯМ, ЦМ.

Заключение

Диссертация написана грамотным научным языком. Удачно выбрана логическая последовательность изложения результатов экспериментальных исследований, представляющая собой сопоставление результатов, полученных с использованием разных методов исследований.

Сделанные замечания не могут изменить общую положительную оценку работы. Диссертация представляет собой серьезное фундаментальное исследование, в которой содержится решение задачи, связанной с разделением лантаноидов и актиноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов на жидкометаллических сплавах, имеющей существенное значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Диссертантом получен богатый экспериментальный материал, отличающийся существенной научной новизной и большими перспективами в части их практического использования для разработки инновационной технологии переработки отработавшего ядерного топлива как составной части замкнутого топливного цикла.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на различных Международных и Российских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным в работе целям и задачам. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Мельчаков Станислав Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент

Новоселова Алена Владимировна

доктор химических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник лаборатории расплавленных солей

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

E-mail: alena_novoselova@list.ru; тел. +7(343)362-34-71

04 сентября 2015 года.

Подпись А.В. Новоселовой удостоверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, К.Х.н.



А.О. Кодинцева