

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Мальцева Дмитрия Сергеевича
«Физико-химические основы процессов с участием урана в системе
«эвтектический расплав LiCl–KCl–CsCl–жидкий металл (сплав)», представленной 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». Она состоит из введения; основной части, включающей пять глав, посвященных общим вопросам строения, термодинамики и транспортным свойствам хлоридных расплавов, содержащих соли урана, методике экспериментов, изложению результатов и их обсуждению, заключению по работе и списка литературы. Материал изложен на 166 страницах, включая 81 рисунок, 11 таблиц и список литературы из 199 наименований.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационная работа Мальцева Д.С. представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование, посвященное изучению электрохимических и термодинамических свойств урана и его соединений в расплаве хлоридной эвтектики LiCl–KCl–CsCl и жидкометаллических сплавах бинарных смесей галлия с индием, алюминием или оловом.

Актуальность темы

В настоящее время одной из наиболее важных экологических проблем является извлечение, утилизация и промышленная переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных реакторов. Исследования последних лет показали перспективность применения пирохимических методов переработки ОЯТ, позволяющих минимизировать технологические трудности, связанные с традиционными водными технологическими схемами. Применение солевых расплавов в качестве перспективного топлива, теплоносителей и сред для регенерации ОЯТ позволит создать реакторы с замкнутым ядерным топливным циклом для атомных электростанций, обеспечивая потребности в энергоресурсах и повышая эффективность использования природного урана и ОЯТ.

Перспективным направлением усовершенствования пироэлектрохимических технологий является переход на хлоридные расплавы, которые позволят проводить более

глубокую селекцию компонентов ОЯТ и повысить выход целевых компонентов. В этом случае с целью разделения компонентов ОЯТ помимо электрохимических процессов возможно использование и окислительно-восстановительных обменных реакций. Легкоплавкие металлы могут быть эффективно использованы как жидкометаллические электроды при избирательном электрохимическом выделении компонентов ОЯТ из солевых расплавов. Однако для развития и внедрения данных методов переработки облученного топлива необходима информация о фундаментальных электрохимических и термодинамических свойствах компонентов ОЯТ в расплавленных солевых и жидкометаллических системах.

Работа Мальцева Д.С. развивает и дополняет имеющиеся сведения в этой области и посвящена изучению электрохимических и термодинамических свойств урана и его соединений в расплаве хлоридной эвтектики LiCl-KCl-CsCl и жидкометаллических сплавах бинарных смесей галлия с индием, алюминием или оловом, необходимых для разработки новых технологических процессов по регенерации ОЯТ.

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 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт № 14.740.11.0387), базовой части государственных заданий Минобрнауки РФ высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности (темы Н.976.42Б.007/12 (номер госрегистрации 01201276704) и Н.976.42Г.041/14 проект № 2393 по заданию 2014/236 (номер госрегистрации 114042940017)); в рамках реализации гранта РФФИ НК 14-03-31329, а так же при финансовой поддержке фонда молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Обоснованность выбора методов и объектов исследования

В качестве рабочей среды автором была выбрана эвтектика на основе хлоридов лития, калия и цезия, имеющая низкую температуру плавления, что позволило провести электрохимические исследования урана в широком температурном диапазоне. Термодинамические параметры урана в легкоплавких бинарных металлических системах Ga-In, Ga-Sn и Ga-Al изучены в связи с их перспективностью для организации процессов разделения урана и продуктов деления.

Для выполнения поставленных задач привлечен комплекс современных методов: потенциометрия, циклическая вольтамперометрия и хронопотенциометрия; для определения ионно-координационного состояния урана в расплавленном электролите

LiCl–KCl–CsCl использован метод высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, реализованный с помощью оригинальной установки; активность урана в жидкометаллических сплавах определена методом электродвижущих сил; его растворимость в жидкометаллических сплавах - методами отстаивания, фильтрации и центрифугирования, а также электрохимическими измерениями. Для аналитических целей привлечены РФА, спектрофотометрия, оксидиметрия, а также масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионный анализ.

Использование современной приборной базы, независимых, взаимодополняющих методов исследования позволило получить надежные сведения по электрохимическим и термодинамическим свойствам урана и его соединений в расплаве хлоридной эвтектики LiCl–KCl–CsCl и жидкометаллических сплавах бинарных смесей галлия с индием, алюминием или оловом.

Научная новизна

Наиболее важными результатами, полученным в диссертационной работе Мальцева Д.С., отличающимся существенной новизной являются, на наш взгляд, следующие:

1. Установлены температурные зависимости условного стандартного электродного и условного стандартного окислительно-восстановительного потенциалов урана, коэффициентов диффузии ионов U(III) и U(IV) в расплаве хлоридной эвтектики LiCl–KCl–CsCl в широком температурном интервале (573–1073 К).
2. Определено влияние добавок индия, алюминия или олова на растворимость и термодинамические характеристики урана в сплавах U–Ga–Me (Me = In, Al, Sn).
3. Проведен расчет и экспериментально показана возможность эффективного разделения пары U/Nd в системе расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкометаллический галлийсодержащий сплав.

Внутренне единство структуры работы

В диссертационной работе Мальцева Д.С. прослеживается единство структуры работы, все главы диссертации логически взаимосвязаны.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, подтверждается большим количеством согласующихся между собой экспериментальных данных по электрохимическим и термодинамическим характеристикам урана и его соединений в изученных системах в широком интервале температур;

полученные сведения о температурных зависимостях электродного потенциала урана, окислительно-восстановительного потенциала U(III)/U(IV), коэффициентам диффузии ионов

U(III) и U(IV) в расплаве хлоридной эвтектики LiCl–KCl–CsCl, растворимости и термодинамическим характеристикам урана в изученных металлических сплавах согласуются с имеющимися литературными данными;

в диссертации эффективно использован комплекс электрохимических, оптических, аналитических методов исследования; экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании;

высокотемпературные электронные спектры поглощения урана в хлоридном расплаве LiCl–KCl–CsCl зарегистрированы с использованием оригинальной высокотемпературной установки, созданной на базе оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-204FT и прошедшей ранее успешное апробирование на других подобных объектах – расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы редкоземельных элементов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте металлургии УрО РАН, Институте химии КНЦ РАН при изучении поведения и ионно-координационного состояния металлов в ионных средах; в научно-исследовательской работе и учебном процессе в химико-технологическом и физико-технологическом институтах Уральского федерального университета, на химических факультетах Кабардино-Балкарского государственного университета, Дагестанского государственного университета, Вятского государственного университета в курсах по технологии редких элементов, переработке облученного ядерного топлива; а также при разработке и оптимизации процессов пирохимической переработки ОЯТ в Научно-исследовательском институте атомных реакторов (г. Димитровград), РФЯЦ-ВНИИТФ имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск).

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Полученные в результате работы сведения и выводы, сделанные на их основе, о закономерностях изменения электрохимических и термодинамических свойств урана и его соединений в расплаве хлоридной эвтектики LiCl–KCl–CsCl и жидкометаллических бинарных сплавах галлия с индием, алюминием или оловом вносят вклад в развитие представлений о механизме взаимодействия f-элементов с ионными жидкостями и металлическими системами.

Проведенные исследования по разделению урана и неодима, присутствующих в облучённом ядерном топливе, с использованием жидкометаллических сред и хлоридных

расплавов показали принципиальную возможность селекции компонентов ОЯТ при его пироэлектрохимической переработке.

Публикации

Результаты работы достаточно полно представлены в печати: основное содержание диссертации отражено в 36 печатных работах, в том числе в 15 статьях (включая 3 статьи в российских научных изданиях, рекомендованных ВАК, 7 статей в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и 5 статей в прочих научных изданиях), тезисах 21 доклада (включая 4 в изданиях, реферируемых в базе данных Chemical Abstracts).

Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В качестве научной новизны работы указана температурная зависимость условного стандартного электродного потенциала серебра в расплаве LiCl-KCl-CsCl , которая, на наш взгляд, непосредственного отношения к заявленной теме диссертации не имеет и может рассматриваться как вспомогательная задача.

2. Раздел «степень достоверности и апробация результатов» заканчивается фразой: «...достоверность полученных в работе данных...сомнений не вызывает». Такое заключение может делать эксперт работы, но не сам соискатель.

3. В разделе «теоретическая и практическая значимость» указано, что полученные «данные...имеют самостоятельное значение в качестве справочных величин». На наш взгляд, полученные оригинальные данные могут стать справочными, если они будут подтверждены другими независимыми исследователями.

4. Неудачно сформулировано название диссертации, можно было не использовать знаки пунктуации, но уточнить, о каких процессах идет речь.

5. В главе 5 приведены важные результаты исследования разделения урана и неодима, но в актуальности и цели работы это не отражено.

6. Неудачно сформулирован пункт 5 «научной новизны»: «Методом рентгеновского дифракционного анализа определен состав интерметаллических соединений...». На наш взгляд, в данном случае необходимо акцентировать внимание на сведениях об установлении образования интерметаллических соединений в сплавах на основе урана, галлия, индия и т.д.

7. Целесообразно было бы включить в научную новизну работы сведения о

селективном взаимодействии урана с галлием в сплавах галлий-индий и образовании интерметаллидов в системах уран-галлий-алюминий и уран-галлий-олово.

8. Рекомендую автору рассмотреть вопрос об оформлении патентов на способ получения интерметаллидов уран – бинарная смесь легкоплавких металлов и способ разделения урана и неодима.

9. Какова предполагаемая технология дальнейшей переработки полученных урансодержащих интерметаллических соединений?

10. Почему изменяются растворимость и термодинамические свойства урана в галлийсодержащих сплавах при замене индия на алюминий или олово?

11. Список публикаций по теме диссертации приведен в автореферате частично.

Заключение

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных положений новизны и практической значимости и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Мальцева Д.С.

Диссертация написана грамотным научным языком, рисунки оформлены с использованием компьютерной графики. Ссылки на литературу приведены с учетом последних достижений в области электрохимических и термодинамических исследований лантаноидов и актиноидов в высокотемпературных ионных расплавах. Удачно выбрана логическая последовательность объектов исследования: от растворов соединений урана в хлоридном расплаве, урана в бинарных жидкометаллических сплавах и системе хлоридный расплав – жидкометаллический сплав. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты исследования доложены и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам, а содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ. Таким образом, диссертация Мальцева Дмитрия Сергеевича «Физико-химические основы процессов с участием урана в системе «эвтектический расплав LiCl-KCl-CsCl –жидкий металл (сплав)», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по выявлению закономерностей изменения электрохимических и термодинамических свойств урана и его соединений в расплаве хлоридной эвтектики LiCl-KCl-CsCl и жидкометаллических бинарных сплавах галлия с индием, алюминием или оловом, имеющей существенное значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от

24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Мальцев Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент

Закирьянова Ирина Дмитриевна

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: optica96@ihte.uran.ru

25.12.2015

Подпись Закирьяновой И.Д. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИВТЭ УрО РАН
к.х.н.



Кодинцева А.О.