

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Якимова Сергея Михайловича

на тему «Хлорирование оксидов и образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения используются в различных отраслях промышленности. Получение РЗЭ возможно несколькими способами, в том числе и электрохимическими в среде солевых расплавов. С другой стороны, в настоящее время в ряде стран, в том числе и в Российской Федерации, большое внимание уделяется разработке пирохимических способов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащего редкоземельные продукты деления. Очевидно, что для разработки оптимальных технологических процессов необходима информация о свойствах и поведении РЗЭ в солевых расплавах, а также о протекающих процессах, включающих реакции хлорирования оксидов и образования малорастворимых соединений, например фосфатов. В этой связи **тема работы**, выполненной Сергеем Михайловичем Якимовым, является **актуальной**. Процессы хлорирования представляют интерес как возможный способ растворения оксидного ОЯТ, а осаждение фосфатов может быть использовано для очистки рабочих электролитов от данной группы продуктов деления. Тема диссертационного исследования, таким образом, представляет интерес с точки зрения технологического использования.

Автором представлен обзор имеющихся в открытой литературе публикаций по способам получения и свойствам хлоридов и фосфатов РЗЭ, результатам измерения электронных спектров поглощения ионов РЗЭ в солевых расплавах, использованию метода высокотемпературной спектроскопии для исследования процессов, протекающих в среде высокотемпературных расплавленных электролитов.

Для решения поставленных задач автором работы вполне **обоснованно выбран** и использован комплекс экспериментальных **методов исследования**, удачно дополняющих друг друга. Основное внимание уделено использованию высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, как для

идентификации ионов РЗЭ, так и для контроля процессов, протекающих с участием соединений РЗЭ в расплавах. Для анализа состава и структуры образующихся соединений был использован химический и рентгеноструктурный анализ, колебательная спектроскопия (инфракрасная и комбинационного рассеяния света). В главе 2 работы достаточно подробно описаны способы подготовки исходных веществ, методики проведения экспериментов и анализа полученных результатов, конструкции экспериментальных ячеек. Используемые методики и оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и надежные экспериментальные результаты. Достоверность полученных результатов также подтверждается выполненным автором сравнением с имеющимися в литературе данными для аналогичных систем.

Основные результаты, полученные автором в ходе выполнения работы, представлены в главах 3, 4 и 5 диссертации. Автором выбрана логичная последовательность проведения работы. Вначале выполнены измерения электронных спектров поглощения ионов РЗЭ в степени окисления 3+ в расплавах на основе эвтектической смеси $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и $\text{NaCl}-\text{KCl}$, проведен анализ спектральных кривых. Для всех РЗЭ выполнено отнесение электронных переходов, рассчитаны коэффициенты экстинкции. Показано, что с увеличением температуры или среднего радиуса катиона соли-растворителя происходит уменьшение величины коэффициента экстинкции. Продемонстрирована возможность использования электронной спектроскопии поглощения для контроля процессов с участием РЗЭ. Далее метод электронной спектроскопии был использован для исследования процессов хлорирования оксидов РЗЭ хлором и хлороводородом в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов, а также процесса образования фосфатов РЗЭ. Эксперименты выполнены в трех хлоридных системах ($3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$), представляющих наибольший интерес с точки зрения технологического использования.

Большое внимание автор уделил исследованию реакций, приводящих к образованию малорастворимых в хлоридных расплавах фосфатов редкоземельных элементов. В работе выполнено детальное исследование реакций, протекающих в расплавах на основе эвтектических смесей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$, с участием иттрия, лантана и всех лантанидов за исключением прометия. Установлены основные закономерности

реакций, влияние температуры, природы фосфата-осадителя, соли-растворителя и редкоземельного элемента на химический состав и структуру образующихся фосфатов. Автору удалось определить условия, необходимые для практически количественного осаждения РЗЭ из расплавов.

В диссертационной работе Якимовым С.М. получены **новые научные результаты** исследования хлоридных расплавов, содержащих соединения РЗЭ, и реакций с их участием. Определены коэффициенты экстинкции ионов РЗЭ в расплавах NaCl–KCl и NaCl–2CsCl в широком интервале длин волн. Установлено влияние катионного состава соли-растворителя на состав и структуру фосфатов РЗЭ, образующихся в результате фосфатного осаждения, а также сделаны предположения о вероятном механизме процессов хлорирования оксидов РЗЭ в расплавах.

Научная и практическая **значимость** работы подтверждена публикациями в отечественных и зарубежных научных изданиях. Полученные результаты могут послужить основой для разработки процессов получения хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗЭ, в технологиях электролитического получения данных металлов, а также процессов фосфатной очистки технологических расплавов от редкоземельных продуктов деления в пирохимических технологиях переработки ОЯТ.

Материал в диссертационной работе представлен в логичной последовательности, полученные автором результаты достоверны. Их объяснение проведено с позиций современных представлений о структуре ионных расплавов. **Выводы и заключения**, сделанные автором по работе, **обоснованы** и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Было ли замечено взаимодействие трихлоридов РЗЭ с кварцем? Во многих работах указано, что при этом наблюдается помутнение кварца.
2. Поясните, каким образом удаляли избыток хлорирующего агента из объема электролита после завершения операции хлорирования?
3. Образуются ли при хлорировании оксидов РЗЭ оксихлориды в качестве промежуточного продукта?
4. Почему в работе не использовали в качестве хлорирующего агента CCl_4 , который является наиболее эффективным из всех известных?

5. В диссертации предложен следующий механизм реакции хлорирования оксидов РЗЭ. Первая стадия – насыщение расплава хлорирующим агентом, вторая стадия – взаимодействие растворенного хлора или хлороводорода с исследуемыми оксидами. Исходя из предложенной схемы непонятно, почему природа РЗЭ не влияет на реакцию взаимодействия, поскольку величина изменения свободной энергии Гиббса будет существенно отличаться для разных элементов?
6. С. 72 диссертации. Как измеряли удельные поверхности оксидов РЗЭ?
7. В таблицах 1 и 3 на с. 70 и 76 диссертации (таблицы 1 и 2 на с. 12 и 13 автореферата) некорректно приведены единицы измерения для четвертого, пятого и шестого столбцов.
8. Почему для полного выделения из электролита трихлоридов РЗЭ необходим двух–пятикратный избыток фосфат-ионов и почему он зависит от природы редкоземельных элементов? Каков механизм реакции взаимодействия трихлоридов РЗЭ с фосфатами щелочных металлов?
9. С. 80 диссертации, таблица 4. Как объяснить влияние избытка концентрации ортофосфата натрия на степень осаждения церия(III) из расплава?
10. Поясните смысл фразы на с. 68 диссертации «Таким образом, до достижения некоторого соотношения массы загруженного оксида РЗЭ к массе расплава (0,05 г/г для оксида неодима при температуре 550°C) *продолжительность процесса не зависит от массы загруженного оксида и скорость процесса определяется* массой загруженного оксида».

Кроме того, в тексте работы встречаются неудачные выражения и многочисленные опечатки, например, на с. 7 диссертации (с. 5 автореферата) «Для достижения *поставленной* цели были *поставлены* и...», с. 25 «...выделенных из расплавов *с различным с различным* содержанием...», «Хлорирование процесса хлорирования было...», с. 58, 79 «Основные результаты, ... данной части *работы*, изложены в *работах*...»; сокращения ОЯТ и ЭСП приводятся несколько раз: с. 5, 15 (дважды) и с. 11, 18, 38, соответственно; с. 86 «Степень осаждения при этом достигает некоторого значения, рисунки 42 (а надо указать рис. 38) и 39» и др.

Указанные вопросы в своём большинстве имеют дискуссионный характер, а замечания – редакционный, и поэтому не снижают **общей положительной оценки** диссертационной работы.


Общее заключение

Диссертация Якимова С.М. является законченной научно-квалификационной работой, содержит результаты, направленные на решение актуальных научных задач – установление механизмов процессов хлорирования оксидов редкоземельных элементов и образования фосфатов редкоземельных элементов в расплавах хлоридов щелочных металлов, а также обоснование способов выделения РЗЭ из хлоридных расплавов методом фосфатного осаждения, имеющих существенное значение для технологии редких и редкоземельных элементов и переработки отработавшего ядерного топлива.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральной научной печати и обсуждено на всероссийских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Якимов Сергей Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

Новоселова Алена Владимировна 
ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
доцент, профессор РАН, доктор химических наук

Адрес: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
Тел.: (343) 362-34-71; e-mail: alena_novoselova@list.ru

«12» декабря 2016 г.

Подпись А.В. Новоселовой заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.



Кодинцева А.О.