

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)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертационная работа посвящена вопросам взаимодействия в системах «жидкий р-металл – хлоридный солевой расплав», содержащих уран и/или редкоземельный элемент (РЗМ). Подобные системы могут быть использованы в технологических схемах переработки радиоактивных отходов с целью разделения 4f- и 5f- элементов. Различие термодинамических характеристик урана и РЗМ позволяет также применить легкоплавкие металлы и хлоридные расплавы в топливном цикле жидкосолевых реакторов. В связи с этим, исследование термодинамических свойств урана и РЗМ как в солевой, так и в металлической фазе (условные стандартные потенциалы, энергии Гиббса образования интерметаллидов) является весьма важной задачей. То же можно сказать об изучении растворимости активных компонентов в металлических сплавах – это позволяет найти коэффициенты активности и, далее, произвести расчеты коэффициентов разделения урана и РЗМ в рассмотренных системах жидкий металл – хлоридный расплав. При этом важно обеспечить сравнительно низкую температуру рабочих сред, применить возможно более легкоплавкие реагенты с целью снижения летучести и коррозионной активности расплавов. Изложенное определяет высокую актуальность темы представленной диссертации.

Автор диссертационной работы представил весьма обстоятельный литературный обзор проблемы, определил поставленные цели и задачи и квалифицированно решил их. Им был получен большой объем экспериментальной информации, касающейся электрохимии урана (в различных валентных состояниях) в наиболее легкоплавком хлоридном расплаве LiCl-KCl-CsCl. Далее, им были получены данные по

термодинамической активности и растворимости урана в легкоплавких бинарных сплавах на основе галлия, содержащих также индий, олово или алюминий. Кроме того, автор исследовал валентное состояние урана, получил спектры поглощения, изучил различные кинетические и транспортные характеристики уран-содержащих солевых систем (в том числе, коэффициенты диффузии), определил окислительно-восстановительные потенциалы $U(IV)/U(III)$.

Использованные методики измерений подробно описаны в отдельной главе. Результаты опытов и их обработка, проведенные расчеты являются достоверными и не вызывают сомнений.

Научная новизна работы состоит, главным образом, в следующем:

1. В широком температурном интервале (573-1073 К) определены условные стандартные потенциалы U^{3+} в расплаве $LiCl-KCl-CsCl$.

2. В этом же расплаве найдена температурная зависимость условного стандартного потенциала серебра в широком диапазоне температур (серебряный электрод сравнения использовался наряду с хлорным).

3. В обширном температурном интервале найдена растворимость урана в галлии, индии, а также бинарных сплавах $Ga-In$, $Ga-Sn$ и $Ga-Al$ различного состава.

4. Определен состав интерметаллических соединений (ИМС) в сплавах урана с упомянутых легкоплавкими системами.

5. На основании оригинальных экспериментальных данных о термодинамических свойствах U в исследованных системах и литературных данных о свойствах РЗМ (на примере Nd) рассчитаны коэффициенты разделения (KP) для пары U/Nd . Показана возможность эффективного разделения указанных элементов в системе «хлоридный расплав на основе $LiCl-KCl-CsCl$ – жидкий галлийсодержащий сплав».

Таким образом, автором был получен обширный массив важных фундаментальных экспериментальных и расчетных результатов по

актуальной тематике, достоверность и научная новизна которых не вызывают сомнений.

Практическая ценность результатов диссертационной работы заключается в экспериментальной проверке и подтверждении целесообразности извлечения делящихся материалов галлийсодержащими жидкометаллическими сплавами из хлоридных солевых расплавов. Достигнутые значения КР порядка 10^5 - 10^6 позволяют обеспечить практически полное межгрупповое разделение ряда 4f и 5f-элементов в одностадийном процессе. При этом температурный интервал «работы» системы «металл-солевой расплав» существенно расширен благодаря использованию автором одной из наиболее низкоплавких хлоридных систем.

Результаты представленной работы в достаточном объеме опубликованы в рекомендуемых журналах перечня ВАК (3 статьи), зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts (7 статей), прочих научных изданиях (5 статей), а также обсуждены на конференциях различного уровня (тезисы 21 доклада).

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Она изложена на 166 страницах, содержит 81 рисунок, 11 таблиц. Библиографический список включает 199 наименований.

Один из наиболее важных результатов, полученных автором – температурная зависимость условного стандартного потенциала U^{3+} в хлоридном расплаве LiCl-KCl-CsCl. Сравнение его значений с потенциалами U^{3+}/U в других хлоридных расплавах (с.70 диссертации) показывает, что они лежат практически посередине между графиками для хлорида лития и хлорида цезия. Это согласуется с общими представлениями о закономерностях изменения условных стандартных потенциалов с изменением среднего радиуса катиона соли-растворителя, развитыми М.В. Смирновым.

Другой очень существенный результат работы – это большой объем экспериментальных данных по термодинамике и растворимости урана в

сплавах Ga-In, Ga-Sn, Ga-Al различного состава. Эти данные позволяют определить коэффициенты активности урана и рассчитать КР для пары U/Nd, которые (при определенных условиях) хорошо согласуются с опытными данными, полученными автором.

При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. Условный стандартный потенциал входит в уравнение Нернста не всегда, а лишь при использовании известных приближений (с. 23).
2. На с. 33 непонятен термин «острая очистка азота». Видимо, следовало использовать формулировку «тонкая очистка». Возможно, азот вообще не следовало здесь упоминать, особенно в сочетании с литием.
3. Что выделялось на хлорном электроде, используемом как катод (с.35)? Корректна ли такая техника эксперимента (м.б., следовало использовать «щелочной катод» - например, молибденовую проволоку за диафрагмой)?
4. Являются ли методики анализа содержания урана на фотоколориметре аттестованными, или содержащимися в ГОСТ?
5. Изменение энтальпии при смешении – это не условная, а вполне реальная величина (с.71).
6. Согласно с. 103 диссертации, в равновесии с насыщенным (по урану) сплавом присутствует твердый раствор $U(Ga, In)_3$. Действительно, по данным рентгенофазового анализа параметр решетки получаемого ИМС слабо зависит от содержания индия в жидком сплаве. Здесь, видимо, следовало написать не «твердый раствор», а «интерметаллид состава $U(Ga_xIn_{(1-x)})_3$ ». То же относится к с. 118 (сплавы с галлием и алюминием).
7. В таблице экспериментальных значений КР (с.144) значение, близкое к теоретическому, получено только при определенных условиях – когда изначально сплав Ga-In содержал только уран, а солевой расплав – только неодим. Как объяснить это и тот факт, что в остальных рассмотренных случаях величина опытного коэффициента разделения различается столь существенно?

Указанные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность диссертации Д.С. Мальцева, выполненной на важную и актуальную тему.

Содержание диссертации соответствует специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, связанной с концентрированием и разделением лантаноидов и актиноидов на жидкометаллических сплавах в хлоридных расплавах, имеющей существенное значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор Мальцев Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – Физическая химия),
Заведующий лабораторией физической химии
металлургических расплавов
ФГБУН Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук

 Шубин Алексей Борисович

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
Тел. +7-(343)-232-91-38
e-mail: fortran@list.ru

09 декабря 2015

Подпись Шубина А.Б. заверяю,
Ученый секретарь ФГБУН ИМЕТ
кандидат химических наук





Пономарев В.И.

09 декабря 2015