

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Якимова Сергея Михайловича** «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

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Якимова С.М. посвящена изучению процессов в солевых расплавах хлоридов щелочных металлов с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), включающих растворение оксидных компонентов в присутствии хлорирующих агентов и образование простых и двойных фосфатов РЗЭ, с целью использования результатов при разработке способа очистки расплавов солевых электролитов, получаемых при пирохимической переработке отработанного ядерного топлива.

Исследование построено на детальном изучении химического поведения ряда РЗЭ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) на основе получения данных об их ионно-координационном состоянии в хлоридных расплавах эвтектического состава $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и легкоплавкой эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$. Рассматриваемые объекты исследования – содержащие РЗЭ солевые расплавы – являются перспективными рабочими средами для синтеза неорганических материалов, получения особо чистых металлов и сплавов электролизом, для проведения электрохимических измерений и изучения фундаментальных термодинамических характеристик. Проведенные диссертантом **исследования** несут не только методическую нагрузку и **актуальны** при разработке новых перспективных технологических решений, но и **дополняют фундаментальные научные знания** о состоянии ионов металлов и их превращениях при переходе из одних сред в другие.

В качестве основного инструмента для получения информации о протекающих процессах и состоянии ионов РЗЭ диссертантом был выбран метод высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения в сочетании со спектроскопией координационного рассеяния и другими современными аналитическими методиками.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002); 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 и Н.976.42Г.041/14).

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». Работа включает введение; основную часть, состоящую из пяти глав, в которых приведен литературный обзор, методология и методы экспериментальных работ, изложены результаты и их обсуждение; заключение; список сокращений и условных обозначений и список литературы. Материал изложен на 158 листах, включает 58 рисунков, 14 таблиц, список цитируемой литературы содержит 194 источника.

По объему выполненных исследований и полученных результатов, по представленной структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и объектов исследования, сформулирована цель работы, научная новизна, практическая значимость, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по изучению ионно-координационного состояния лантаноидов в расплавах методами высокотемпературной спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, по способам получения хлоридных расплавов щелочных металлов, содержащих РЗЭ, и осаждения фосфатов РЗЭ при введении фосфатов щелочных металлов.

Анализ литературных источников показал, что работа в среде солевых расплавов перспективна при создании неводных способов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с разделением компонентов и выделением редкоземельных продуктов деления для последующего захоронения. Используемое в ядерных реакторах оксидное топливо растворяют посредством хлорирования газообразным хлором, получая в результате технологический расплав хлоридов. Для контроля и изучения процессов с участием РЗЭ в таких системах диссертант предлагает методы высокотемпературной спектроскопии. В этой главе также показана необходимость пополнения данных об ионно-координационном состоянии РЗЭ в расплавах разного солевого состава и влиянии температурных и концентрационных параметров на аналитический сигнал и характер спектров.

Во второй главе приведены сведения об используемых реактивах, прописаны методы подготовки и очистки исходных солей и их смесей, газов, условия хранения и дополнительных приспособлениях. Описаны методология ведения экспериментов в расплавах и используемые аналитические методы. Для измерения электронных спектров поглощения (ЭСП) сконструирована и собрана автоматизированная высокотемпературная спектроскопическая установка базе волоконно-оптического спектрофотометра, оснащенная высокотемпературной оптической печью с помещаемой внутрь кварцевой ячейкой.

Анализ этой главы позволяет утверждать, что квалификация реактивов и используемая аппаратура отвечают требованиям и обеспечивают требуемое **качество исследований и достоверность полученных результатов.**

В третьей главе исследованы ЭСП ионов РЗЭ (иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в диапазоне длин волн 190–1350 и 1450–1700

нм) в расплавах NaCl–KCl (при 750 °С) и NaCl–2CsCl (при 7550 °С), в которых ранее систематические исследования не проводились. Проведено отнесение наблюдаемых в определенных интервалах длин волн полос поглощения соответствующим электронным переходам, показаны сложность и противоречивость в некоторых случаях интерпретации полученных данных, например, для Sm, Dy, Ho. ЭСП приведены в координатах $\varepsilon = f(\lambda)$, где ε – коэффициент молярного поглощения соответствующего иона, рассчитанный на основании аналитически определенной концентрации РЗЭ в расплаве.

В случае неодимсодержащих расплавов прослежена зависимость интенсивности поглощения от температуры и от катионного состава расплава хлоридов. Показано, что при увеличении температуры расплава интенсивность пиков снижается, кроме пиков, соответствующих сверхчувствительным переходам, на которые температура оказывает слабое влияние. Это объяснено тем, что с увеличением температуры возрастает заселенность возбужденных орбиталей. На основе обобщения собственных результатов работы, а так же полученных ранее данных, сделан вывод, что интенсивность пиков поглощения ионов РЗЭ в хлоридных расплавах снижается в соответствии с рядом 3LiCl–2KCl – NaCl–KCl – NaCl–2CsCl.

Построены примеры зависимостей оптической плотности от концентрации РЗЭ в расплаве 3LiCl–2KCl: для Er при 523 и 528 нм, для Nd при 517, 533, 580, 588, 605 нм, показано выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в определенном концентрационном интервале РЗЭ в расплаве, применимом для контроля процессов методом высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения.

В четвертой главе изучены процессы взаимодействия оксидов РЗЭ с хлором и хлороводородом в среде хлоридных расплавов. Приведены ЭСП расплава 3LiCl–2KCl в зависимости от продолжительности хлорирования Pr₆O₁₁ хлором при 400 °С. Прослежено изменение концентрации ионов Pr(III), Sm(III), Nd(III) в расплаве NaCl–2CsCl в процессе хлорирования хлороводородом при 550 °С. Приведены результаты расчета скоростей процессов хлорирования оксидов в зависимости от соотношения массы загружаемого оксида к массе расплава, солевого состава расплава и температуры.

Установлено, что природа оксида РЗЭ, за исключением Pr и Tb, не оказывает влияния на скорость процесса, а снижение скорости хлорирования на завершающей стадии связано с диффузионными затруднениями и уменьшением поверхности оксидных частиц при растворении.

Отмечено, что скорость хлорирования оксидов возрастает с повышением температуры и увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя, а также при замене хлора на хлороводород.

В пятой главе изучено образование фосфатов в хлоридных расплавах, содержащих хлориды РЗЭ (иттрия, лантана и Ln, кроме Pm), имеющих характерные ЭСП. Построены кинетические кривые осаждения фосфатов при варьировании количества и типа осадителя (Li₃PO₄, Na₃PO₄). Установлено, что для завершения реакции требуется 2-3 часа, а перемешивание ускоряет процесс, поскольку образование фосфатов является гетерогенной реакцией. Показано, что необходимый для полного осаждения избыток фосфата щелочного металла

зависит от типа РЗЭ и составляет от 1,5 до 5-кратного по сравнению со стехиометрически необходимым.

Выявлено, что в зависимости от катионного состава расплава существенно различаются состав и структура осаждаемых фосфатов РЗЭ. Так на основе сплавов NaCl–KCl и NaCl–2CsCl при введении ортофосфата натрия состав осадка меняется при увеличении мольного отношения $\text{PO}_4^{3-} : \text{РЗЭ}^{3+}$ в последовательности $\text{РЗЭРО}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{РЗЭ}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{РЗЭ}(\text{PO}_4)_2$. В системе эвтектического состава 3LiCl–2KCl в зависимости от типа РЗЭ образуются нормальные ортофосфаты РЗЭРО₄ моноклинной (монацит) или тетрагональной (ксенотима) структур.

Отработка условий фосфатного осаждения с целью полного выделения редкоземельных продуктов деления из технологических хлоридных электролитов при переработке ОЯТ требует введение 5-7 кратного избытка фосфата-осадителя независимо от его типа.

Научная новизна работы заключена в следующих результатах:

- Систематизированы впервые полученные данные ЭСП ионов РЗЭ (III) в расплавах на основе эвтектических составов 3LiCl–2KCl и NaCl–2CsCl и эквимольной смеси NaCl–KCl в интервале длин волн (200-1600 нм), выполнено отнесение полос электронным переходам, рассчитаны коэффициенты экстинкции.
- Установлены закономерности протекания процессов хлорирования оксидов РЗЭ в расплавах 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl, NaCl–2CsCl хлором и хлороводородом, скорости реакций, энергии активации процессов и др.
- Впервые установлен химический и фазовый состав фосфатов иттрия, лантана и Ln (кроме Pm), образующихся в среде солевых расплавов.
- Установлено влияние солевого состава расплава хлоридов на фазовый состав фосфатов РЗЭ, температуры и концентрационных режимов на процесс осаждения.

Таким образом, диссертантом получен обширный массив важных фундаментальных экспериментальных и расчетных результатов, объединенных поставленной целью.

Практическая значимость диссертационной работы несомненна. Проведено комплексное исследование поведения соединений РЗЭ (оксидов) при переводе их через хлоридные системы в фосфатные. Полученные в данные использованы для контроля химических процессов с участием комплексных хлоридных ионов РЗЭCl_6^{3-} и далее при моделировании осаждения суммы РЗЭ из расплава, имитирующего их относительное содержание технологическом растворе пирохимической переработки ОЯТ.

Все **научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации **обоснованы** при обсуждении полученных экспериментальных и расчетных данных в сравнении с литературными. Выводы по работе отражают основные достижения автора. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Основное **содержание работы опробовано** и отражено в 24 публикациях, в том числе в 11 статьях (реферируемых в системах РИНЦ, Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и проч.), 1 главе в коллективной монографии, представлено в

виде 12 тезисов докладов на научных российских и международных конференциях.

Работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ, написана научным языком в соответствии с логикой решаемых задач.

При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. В поставленной диссертантом цели исследования на первом месте сформулировано следующее положение: «...получение данных об ионно-координационном состоянии РЗЭ в солевых расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов...».

В научной новизне работы также озвучены результаты работы: «...впервые получены данные об электронных спектрах поглощения..., выполнено отнесение и определены энергии электронных переходов и т.д. ...»

В выводах автореферата полученный диссертантом фундаментальный результат оказался заключен фразой: «...данные не противоречат существованию шестикоординированных хлоридных ионов РЗЭ... и согласуются с литературными данными по уже изученной системе».

Таким образом, оказалось, что полученный фундаментальный результат по большому количеству экспериментальных данных электронных спектров поглощения и отнесения полос поглощения электронным переходам с описанием состояния ионов в расплавах, подробно обсужденный в тексте диссертационной работы на 14 страницах, не отражен значимым выводом в тексте автореферата. Коэффициенты экстинкции комплексных ионов в расплавах не приведены в виде, удобном для использования в аналитических целях.

2. Установлена зависимость коэффициента экстинкции расплавов с участием РЗЭ от температуры (стр. 53-54 и 130 диссертации), но не уточнены рабочие режимы для количественной оценки или ограничить данным исследованием.

3. Чем определялся выбор температуры перегрева солевых расплавов эвтектических составов: 50 °С для NaCl–2CsCl (36% NaCl 495 °С) и 100 °С для NaCl–KCl (645 °С 50%), 200 °С для 3LiCl–2KCl (58% LiCl 348 °С)?

4. На рис. 16 и 17 построены градуировочные кривые – зависимости оптической плотности от концентрации РЗЭ при нескольких длинах волн. Поскольку измерения оптической плотности для одного рисунка были проведены на одних и тех же системах, тогда закон логично должен выполняться при всех длинах волн, но выбор для аналитических целей должен быть обоснован. Какой сделан выбор? Не показано нарушение закона Бугера-Ламберта-Бера при повышении концентрации для разных длин волн.

5. В подрисуночных подписях или по тексту диссертации (и автореферата) недостаточно данных для интерпретации экспериментальных результатов и их последующего применения в других исследованиях. Например, по данным рис. 28, 29, 30 не сформулировано, какая длина волны принята за «аналитическую» для построения кинетических кривых? Какое соотношение массы оксида к массе расплава было взято для сопоставления скоростей хлорирования оксидов РЗЭ?

6. В чем сложность экспериментальной работы с соблюдением точного соотношения массы оксида к массе расплава, почему соотношение варьируется?

7. Диссертант говорит о величинах растворимости фосфатов и делает выводы об их устойчивости, преимущественном образовании и разложении. Поскольку значения растворимости или устойчивости двойных соединений в литературе не обнаружены, то для простых фосфатов, в том числе и щелочных металлов, следовало бы привести такие данные для доказательства своих выводов.

8. Неудачно использованы некоторые выражения, например, «...систематические данные...», «...кинетика исследована методом спектроскопии...», вводятся понятия, но нет численных величин: «коэффициент диффузии», «коэффициент экстинкции», «энергия перехода», «растворимость» и др. В тексте диссертации орфографические и пунктуационные ошибки практически отсутствуют, материал представлен логично и последовательно.

Сделанные замечания и поставленные вопросы являются частными и не снижают высокий уровень, научную и практическую значимость результатов проведенных исследований.

Считаю, что диссертационная работа «Хлорирование оксидов и образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ », представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Якимов Сергей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

Пасечник Лилия Александровна,

Старший научный сотрудник
лаборатории химии гетерогенных процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук,
кандидат химических наук

Л.А. Пасечник

05.12.2016г.

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Тел.: (343) 362-31-08

Электронная почта: pasesn

Подпись Пасечник Л.А. за

ученый секретарь ИХТТ



Т.А. Денисова