

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.09 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА
РОССИИ Б.Н.ЕЛЬЦИНА», МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 января 2016 г. № 1

О присуждении Мальцеву Дмитрию Сергеевичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы процессов с участием урана в системе «эвтектический расплав LiCl–KCl–CsCl – жидкий металл (сплав)» по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов принята к защите 13 ноября 2015 г., протокол № 17, диссертационным советом Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; созданного приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Мальцев Дмитрий Сергеевич, 1988 года рождения.

В 2011 г. окончил ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики», в 2014 г. окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных

элементов; работает в должности инженера-исследователя кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент, Волкович Владимир Анатольевич, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», кафедра редких металлов и наноматериалов, доцент.

Официальные оппоненты:

Закирьянова Ирина Дмитриевна, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), лаборатория расплавленных солей, ведущий научный сотрудник;

Шубин Алексей Борисович, доктор химических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), лаборатория физической химии металлургических расплавов, заведующий лабораторией, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск – в своем положительном заключении, подписанном Крайденко Романом Ивановичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, и Жериным Иваном Игнатьевичем, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, указала, что диссертация Мальцева Д.С. является научно-квалификационной работой, в которой получены сведения о поведении и термодинамических свойствах соединений урана в эвтектическом расплаве

хлоридов лития, калия и цезия, а также о поведении и термодинамических свойствах урана в жидкометаллических системах на основе галлия с индием, алюминием и оловом, имеющие значение, как в качестве фундаментальных справочных величин, так и для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Работа обладает внутренним единством и отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней (пункт 9, абзац 2), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Соискатель имеет 58 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 36 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 10.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 5 статей, и 21 тезисе докладов, опубликованных в материалах международных (15), российских (7) и российских с международным участием (4) научных конференций. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ 6,85 п.л., авторский вклад – 2,75 п.л.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. Мальцев Д.С. Исследование методом ЭДС растворимости урана в эвтектическом сплаве галлий–индий / В. А. Волкович, **Д. С. Мальцев**, Л. Ф. Ямщиков, А. Г. Осипенко, С. П. Распопин, М. В. Кормилицын // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 80–87.

2. Maltsev D. S. Thermodynamic properties of uranium in Ga–In based alloys / V. A. Volkovich, **D. S. Maltsev**, L. F. Yamshchikov, S. Yu. Melchakov, A. V. Shchetinskiy, A. G. Osipenko, M. V. Kormilitsyn // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 438. – P. 94–98.

3. Мальцев Д. С. Электродные потенциалы урана в расплаве эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl / Д. С. Мальцев, В. А. Волкович, Е. Н. Владыкин, Б. Д. Васин // Расплавы. – 2015. – №4. – С. 63–69.

4. Maltsev D. S. Thermodynamic properties of uranium in liquid gallium, indium and their alloys / V. A. Volkovich, D. S. Maltsev, L. F. Yamshchikov, A. G. Osipenko // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 464. – P. 263–26.

5. Maltsev D. S. Thermodynamic properties of uranium in gallium–aluminium based alloys / V. A. Volkovich, D. S. Maltsev, L. F. Yamshchikov, A. V. Chukin, V. V. Smolenski, A. V. Novoselova, A. G. Osipenko // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 153–160.

На автореферат поступили положительные отзывы от:

1. **Масленникова Александра Глебовича**, д-ра хим. наук, ведущего эксперта АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», г. Москва. В отзыве имеются замечания:

– в автореферате автор не приводит четкого определения того, что он понимает под растворимостью одного металла в другом, что несколько затрудняет понимание результатов, приведенных в последующих главах;

– в автореферате измерение спектров растворов U(III) в эвтектике LiCl–KCl–CsCl ограничивается констатацией регистрации спектров и их идентичности с данными литературы, которое было бы неплохо подтвердить рисунком. Очевидно, что отличие эвтектики LiCl–KCl–CsCl от других хлоридных эвтектик не столь велико, чтобы ожидать значительных изменений симметрии первой координационной сферы иона U(III). Поэтому, из текста реферата трудно понять, какую цель преследовал этот раздел работы;

– понимание результатов работы в тексте автореферата значительно затрудняется отсутствием в тексте хотя бы намека на физические основы и использованный автором математический аппарат для вывода эмпирических линейных (4-54,58-63) и полиномиальных (55-57) уравнений для определения

коэффициентов диффузии $U(III)$, зависимостей растворимости урана в чистых индии и галлии, их сплавах и т.д.;

– если принять, что значения погрешностей логарифмов ($\pm \Delta a$) определяемых в уравнениях (4-54 и 58-63) верны, то погрешности самих определяемых величин (ΔX) должны определяться в соответствии с уравнением $D_X = 10^{\Delta a}$. Принимая во внимание, значения коэффициентов диффузии ионов $U(III)$ (5) от $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, значение погрешности, рассчитанное по тому же уравнению будет равно 2, а это сводит на нет все полученные результаты. По-видимому, для расчета погрешностей следует применять более совершенные статистические методы, в частности «закон накопления погрешностей»;

– хотелось бы порекомендовать автору провести в дальнейшем детальное сравнительное исследование термодинамической устойчивости двойных и тройных ИМС в системах $U-Al-Ga$ и $U-Ga-In$, и в особенности, аналогичных систем, в которых уран замещается на плутоний.

2. Орловой Альбины Ивановны, д-ра хим. наук, профессора кафедры химии твердого тела ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород. В отзыве имеются вопросы и замечание:

– Необходимо было объяснить, почему для исследования в качестве хлоридного расплава выбрана эвтектическая система $LiCl-KCl-CsCl$. Известно, что во многих НИР, проводимых в рамках ФЦП «Ядерные технологии нового поколения» - проект «Прорыв», используется эвтектический расплав $LiCl-KCl$. Введение цезия в состав расплава может осложнить последующие стадии: 1) регенерации расплава – при выведении радионуклидов цезия, присутствующего в малых концентрациях, потребуется учитывать и присутствие цезия как компонента расплава. Его выведение совместно с цезием радиоактивным изменит состав расплава, и, следовательно, возникнет необходимость вводить его дополнительно. А объем отходов при этом возрастает и 2) утилизации отработанного расплава с

целью изоляции от биосферы – придется стабильный цезий переводить в устойчивую форму для последующей изоляции от биосферы совместно с радиоактивным – тоже увеличится объем отходов;

– автор, называя организации в России, развивающие фундаментальные основы пирохимических технологий, не отмечает Нижегородский государственный университет, где научные исследования в этой области проводились в течение более 35 лет;

– стр. 3. 2-я строка сверху и на стр. 8, 3-й абзац снизу, 3-я строка сверху – вместо «так же» должно быть «также» (наречие);

– стр. 4, 4-я строка сверху. Убрать запятую после слова «цезия»;

– стр. 7, п. 4. Потеряна буква «l» в формуле $LiCl$ (дважды);

– стр. 18, 1-й абзац сверху. Неудачное выражение «... достичь при задании урана в металлическую фазу..». задании?

– п.1. (внизу) (также на стр. 18) речь идет о хлоридных ионах урана. Каких хлоридных ионах?

3. **Новоженова Владимира Антоновича**, д-ра хим. наук, профессора кафедры физической и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул. В отзыве имеется замечание: в научной новизне работы автор указал, что им впервые определена температурная зависимость условного стандартного электродного потенциала серебра в расплаве $LiCl-KCl-CsCl$, но не понятно как это связано с целями и задачами работы.

4. **Кузнецова Сергея Александровича**, д-ра хим. наук, профессора, заведующего лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии, и **Орлова Вениамина Моисеевича**, д-ра техн. наук, профессора, заведующего лабораторией металлургии редких металлов ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты Мурманской области. В отзыве имеются замечания:

– необходимо представить данные подтверждающие, что обменная реакция (3) (стр. 10 автореферата) протекает с образованием Nd(III), а не Nd(II).

– при расчете числа электронов для процесса $U(III) + 3e^- = U$ по данным метода хронопотенциометрии ошибочно использовалось уравнение для обратимого процесса с образованием растворимого продукта (стр. 77 диссертации). Для расчета числа электронов в случае обратимого процесса с образованием нерастворимого продукта необходимо использовать зависимость: $E - \ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/\tau^{1/2}]$, а не $E - \ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$.

– Автором установлено, что энергия активации процесса диффузии по данным метода линейной вольтамперометрии для комплексов U(III) и U(IV) составляет 76 и 39 кДж/моль, соответственно (стр.11 автореферата, уравнения (5) и (6)). Заметим, что из многочисленных экспериментальных данных следует, что энергия активации процесса диффузии уменьшается с уменьшением степени окисления. Энергия активации 76 кДж/моль для U(III) представляется сильно завышенной.

– При экстракции урана на жидкометаллических сплавах образуются интерметаллические соединения, например, интерметаллид UGa_3 , имеющий температуру плавления 1250 °С. Образование твердой корки интерметаллического соединения на жидких сплавах будет препятствовать процессу экстракции, что существенно усложняет использование этого процесса на практике.

5. **Гаспаряна Микаэла Давидовича**, канд. техн. наук, ведущего научного сотрудника кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва. Без замечаний.

6. **Чуба Александра Васильевича**, д-ра техн. наук, заместителя начальника опытного цеха №3, руководителя группы перспективных направлений, и **Цурика Андрея Анатольевича**, канд. техн. наук, старшего

мастера опытного цеха №3 ОАО «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск, Пермский край. В отзыве имеются вопросы и замечания:

– стр. 3. Как влияет введение добавки солей урана на температуру плавления эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия?

– стр. 12. Почему для исследований выбраны сплавы Ga–In с содержанием индия 21.8; 40 и 70 %?

– стр. 13-15. Чем автор объясняет наличие интерметаллидов урана с галлием и алюминием и отсутствие таковых с индием?

7. Трифонова Константина Ивановича, д-ра хим. наук, Заслуженного деятеля науки РФ, профессора кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии ФГБОУ ВПО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева», г. Ковров Владимирской обл. В отзыве имеются вопросы и замечания:

– Прямолинейные отрезки, представляющие термическую зависимость логарифма растворимости урана в сплаве Ga–21.8 масс.% In для разных интервалов температур, пересекается в точке 530 К. Однако, значения растворимости урана при этой температуре, вычисленные по уравнениям (11) и (12) и описывающие эти отрезки, существенно различаются, что указывает на неточность в определении коэффициентов уравнений или опечатку.

– Для расчета коэффициента разделения пары U/Nd использовали величины мольных долей элементов в металлическом сплаве и солевом расплаве. Каким образом осуществляли пересчет экспериментальных массовых концентраций элементов в сплаве и солевом расплаве (табл. на С. 18) на мольнодолевые.

8. Смоленского Валерия Владимировича, д-ра хим. наук, старшего научного сотрудника, главного научного сотрудника лаборатории расплавленных солей ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. В отзыве имеется вопрос: какова природа излома зависимости условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала урана от температуры, приведенного на рис.1 (справа) на с. 11.

9. **Кушхова Хасби Биляловича**, д-ра хим. наук, профессора, заведующего кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик. В отзыве имеются вопросы и замечания:

– Не влияла ли кислородсодержащая мембрана хлорсеребряного электрода сравнения на результаты измерений? Ведь ионы урана (IV) обладают высокой склонностью к образованию оксидно-хлоридных комплексов урана;

– В автореферате, к сожалению, мало внимания уделено процессу электровосстановления ионов урана в хлоридном расплаве;

– Из текста автореферата непонятно, с чем связаны различные наклоны зависимости $E_{U(IV)/U(III)}$ от температуры.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области технологии, металлургии и электрохимии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, что подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **разработаны** физико-химические основы процессов выделения урана из расплавов LiCl–KCl–CsCl с использованием индифферентных и жидких металлических электродов на основе сплавов галлия и сформулирована научная идея использования бинарных галлийсодержащих сплавов для разделения делящихся материалов и продуктов деления в системе «хлоридный солевой расплав – жидкий металл (сплав)», развивающие научную концепцию селекции компонентов в пироэлектрохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах;

– **предложена** гипотеза о преимущественном межчастичном взаимодействии урана с галлием в сплавах U–Ga–In и об образовании твердых растворов $U(Ga_xMe_{1-x})_3$ в сплавах U–Ga–Me, Me = Al, Sn;

– **доказано**, что на величину коэффициента разделения урана и неодима в системе «хлоридный солевой расплав – жидкий металл (сплав)» существенное влияние оказывает состав жидкометаллической фазы, наиболее эффективными являются сплавы на основе смесей Ga–In и Ga–Sn;

– теоретические выкладки и трактовки результатов исследования проводили в рамках принятых в науке **понятий и терминов**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **впервые получены** данные о величинах электродных потенциалов урана и серебра, окислительно-восстановительных потенциалов $E_{U(IV)/U(III)}^*$, коэффициентах диффузии ионов урана в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl в широком температурном интервале 573–1073 К;

– **впервые получены** температурные зависимости активности, коэффициентов активности и растворимости урана в сплавах на основе двойных смесей Ga с In, Al и Sn различного состава, уточнены линии ликвидуса в двойных фазовых диаграммах U–Ga, U–In;

– **показано**, что в системе «хлоридный расплав – жидкий галлийсодержащий сплав» максимальный коэффициент разделения неодима и урана достигается при использовании сплава в котором различие коэффициентов активности неодима и урана минимально;

– **применительно к проблематике диссертационной работы результативно использован** комплекс различных методов исследований, современной аппаратуры и методов статистической обработки результатов экспериментов;

– **изложены** доказательства факта преимущественного взаимодействия урана с галлием в сплавах на основе Ga–In и образования твердых растворов UGa_3 – UAl_3 (USn_3) в сплавах на основе Ga–Al и Ga–Sn. Получены фундаментальные справочные данные об изменениях парциальных энтальпии, энтропии, энергии Гиббса γ -урана в указанных сплавах;

– **подтверждены** существенные проявления закономерностей: значения электродного потенциала урана и окислительно-восстановительного

потенциала $E_{U(IV)U(III)}^*$ смещаются в отрицательную область с увеличением эффективного радиуса катиона соли-растворителя и понижением температуры;

– **изучена** связь между термодинамическими характеристиками урана в жидкометаллических сплавах и составом жидкометаллической фазы, и установлено, что увеличение доли второго легкоплавкого компонента (In, Al) в бинарных сплавах на основе галлия приводит к закономерному уменьшению растворимости урана в сплавах Ga–In и увеличению растворимости урана в сплавах Ga–Al; добавка олова не влияет на растворимость урана в сплавах Ga–Sn;

– **проведена модернизация** методов определения растворимости урана методом отстаивания в жидкометаллических сплавах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– **разработаны** способы селективного извлечения урана жидкометаллическими сплавами Ga–In из эвтектического расплава LiCl–KCl–CsCl;

– **подтверждена** целесообразность и возможность селективного извлечения урана жидкометаллическими сплавами Ga–In из эвтектического расплава LiCl–KCl–CsCl;

– **определены** коэффициенты диффузии ионов U(III) и U(IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов, растворимость, активность и коэффициенты активности урана в жидкометаллических сплавах на основе бинарных смесей галлия с индием, алюминием и оловом, коэффициенты разделения урана и неодима в эвтектической смеси LiCl–KCl–CsCl на сплавах Ga–In эвтектического состава;

– **рассчитаны** на основании экспериментальных данных условные стандартные электродные потенциалы урана и условные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы урана $E_{U(IV)U(III)}^*$ в расплаве LiCl–KCl–CsCl;

– **уточнены** линии ликвидуса фазовых диаграмм двойных систем U–Ga, U–In со стороны более легкоплавкого металла;

– **создана** система практических рекомендаций по определению растворимости урана в жидких сплавах в широком интервале температур;

– **представлены доказательства** возможности селективного извлечения урана жидкометаллическими сплавами Ga–In из эвтектического расплава LiCl–KCl–CsCl.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

– **достоверность** обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования. Измерения проводили с использованием современного оборудования в инертной атмосфере. Результаты измерений хорошо воспроизводимы и статистически достоверны;

– **теория** построена на известных фактах, согласуется с экспериментальными данными, полученными соискателем, а также с опубликованными работами отечественных и зарубежных авторов;

– **идея базируется** как на анализе экспериментальных данных, так и на обобщении передового опыта в области пирохимических технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в системах «солевой расплав – жидкий металл»;

– **использовано** сравнение экспериментальных данных соискателя с результатами исследований других авторов;

– **установлено**, что полученные автором электрохимические и термодинамические характеристики урана и его соединений в эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl и в жидкометаллических сплавах на основе смесей галлия с индием, алюминием и оловом хорошо согласуются и дополняют опубликованные ранее данные;

– **использованы** современные методики сбора и обработки информации в базах данных eLIBRARY, Scopus, Web of Science, SciFinder, ICDD, ASME, а также социальной сети Research Gate.

Личный вклад соискателя состоит в получении, обработке и систематизации экспериментальных данных, подготовке основных публикаций по теме диссертации. Постановка цели и задач исследования, а также обсуждение и интерпретация полученных экспериментальных данных были проведены совместно с научным руководителем – канд. хим. наук, доцентом В.А. Волковичем.

На заседании 18 января 2016 года диссертационный совет принял решение присудить Мальцеву Д.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвующих в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24, против – нет, недействительных бюллетеней – нет

Председатель
диссертационного совета



Бекетов Аскольд Рафаилович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

18.01.2016 г.