



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог, факс: ректор
(812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

11.12.2014 № 2697

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Санкт-Петербургского
государственного технологического
института
(технического университета)

Шевчик
А.П. Шевчик



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Камачева Владислава Анатольевича

«Извлечение соединений актинидов растворами экстрагентов в озон-
дружественных фреонах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 02.00.14 – радиохимия

Актуальность избранной темы

Основным способом переработки отработавшего оксидного ядерного топлива (ОЯТ) в настоящее время является PUREX-процесс, включающий растворение ОЯТ в растворе азотной кислоты и последующее экстракционное выделение из полученных азотнокислых растворов урана, плутония и других компонентов раствором трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородных разбавителях. Существенным недостатком PUREX-процесса является большой объем образующихся жидких высокоактивных отходов (ВАО), в свою очередь, требующих переработки. В то же время известно, что для переработки ОЯТ может быть применен принципиально иной метод, а именно, метод сверхкритической флюидной экстракции, который основан на совмещении операций растворения ОЯТ и экстракционного выделения актинидов и заключается в применении для

растворения ОЯТ растворов экстрагента, например, того же ТБФ, в легко испаряемом растворителе, насыщенных азотной кислотой. Реализация этого метода позволила бы резко сократить объём жидких РАО. В подавляющем большинстве исследований, проведенных в этом направлении, в качестве растворителя использовался сверхкритический или сжиженный диоксид углерода. Однако при использовании диоксида углерода как разбавителя экстрагента необходимо поддерживать весьма высокое давление в системе и, кроме того, возникает проблема отделения присутствующего в ОЯТ радионуклида ^{14}C от диоксида углерода. В принципе, в качестве разбавителя ТБФ вместо диоксида углерода могут быть использованы и другие вещества, в частности, некоторые фреоны, из числа тех, которые не взаимодействуют с озоном и, таким образом, не вызывают истощение озонового слоя Земли, т.н. дружественные фреоны. Применение сжиженных фреонов позволило бы существенно снизить диапазон рабочих давлений

В связи с этим тема диссертационной работы Камачева В.А., посвященной разработке нового способа переработки ОЯТ с помощью метода сверхкритической флюидной экстракции, основанного на применении растворов экстрагентов в озон-дружественных фреонах, насыщенных азотной кислотой, является весьма **актуальной**.

Материал диссертации изложен на 107 страницах, включая 34 рисунка и 20 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованных источников (106 наименований).

Во введении автор приводит обоснование актуальности работы и выбора объектов исследования, постановку цели и задач исследования.

В первой главе (обзор литературы) представлена краткая характеристика существующих методов переработки ОЯТ, а также материалы публикаций, посвящённых основным принципам флюидной экстракции, истории развития её технологии применительно к экстракции металлов и переработке ОЯТ с использованием сверхкритического диоксида углерода. Приведены основные характеристики озон-дружественных фреонов как альтернативы предлагаемому диоксиду углерода..

Во второй главе описаны материалы и реактивы, использованные в работе, а также лабораторные комплексы для наработки продуктов газовой конверсии, проведения процессов волоксидации и непосредственно флюидной экстракции целевых элементов. Дано описание методик

определения содержания целевых элементов (америция, европия, цезия, стронция и плутония) в пробах с использованием методов радиометрии, оксидометрического титрования, лазерной люминесценции и спектрофотометрии. Подробно описаны синтез и анализ имитаторов ОЯТ ВВЭР-1000 и ОЯТ БН. Особое внимание уделено получению аддуктов «экстрагент-азотная кислота», разработке метода поддержания постоянной концентрации ТБФ и азотной кислоты.

В третьей главе представлены результаты флюидной экстракции актинидов и РЗЭ из исследуемых объектов с использованием аддуктов «ТБФ- HNO_3 » и «дибутиловый эфир (ДБЭ)- HNO_3 » во фреоне HFC-134a и фреоне-22. Рассмотрено растворение диоксида урана при одновременной экстракции урана в растворах аддуктов «ТБФ – азотная кислота» и «ДБЭ – азотная кислота» во фреонах. Продемонстрирована возможность эффективного извлечения урана из плава уранилнитрата трибутилфосфатом в среде жидких фреонов при давлении 12 атм. Рассмотрено растворение модельного ОЯТ с последующим извлечением целевых элементов растворами аддуктов экстрагентов с азотной кислотой в среде фреона. Продемонстрирована проверка выбранных систем экстрагентов на реальных ОЯТ.

В завершение представлены выводы по работе и список использованных источников.

Научная новизна и ее теоретическое значение

Основными результатами диссертационной работы, определяющими ее новизну и теоретическое значение являются:

- доказательство принципиальной возможности низкотемпературного маловодного процесса переработки оксидного ОЯТ в среде фреона HFC-134a и фреона-22;
- разработка методики получения в среде озон-дружественных фреонов аддукта «ТБФ - HNO_3 » с заданным мольным соотношением компонентов, а также поддержания постоянной концентрации HNO_3 и ТБФ в динамическом режиме;
- подтверждение возможности селективного отделения актинидов от основной массы продуктов деления с помощью разработанного процесса;

- результаты систематических исследований процессов растворения весовых количеств (до 5 г) UO_2 , UO_3 и U_3O_8 в растворах, содержащих аддукты «ТБФ - HNO_3 » или «ДБЭ - HNO_3 », в озон-дружественных фреонах.

Новизна предложенных автором технических решений подтверждена двумя патентами РФ на изобретение.

Практическая значимость

Практическое значение работы заключается в том, что в результате ее выполнения:

- предложена принципиальная технологическая схема процесса прямого растворения облучённого оксидного уранового или смешанного U-Pu топлива во фреонах с разделением урана и плутония и отделением их от продуктов деления;

- создана оригинальная стендовая установка для радиохимических исследований с применением сверхкритической экстракции в полунепрерывном режиме;

- по результатам проведенных исследований разработаны исходные данные на проектирование установки для исследований по переработке ОЯТ с использованием флюидов в строившихся исследовательских горячих камерах опытно-демонстрационного центра ФГУП Горно-химического комбината ОДЦ ГХК (г. Железногорск, Красноярский край).

Достоверность результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований, использованием надежных классических и современных методов анализа, хорошей сходимостью данных, полученных при работе с имитаторами, с данными, полученными на реальном отработавшем ОЯТ.

Сделанные по работе выводы и рекомендации вполне *обоснованы*.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 3 Российских и 7 международных конференциях и симпозиумах. По тематике работы опубликовано 15 печатных работ, включая 3 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ. В список публикаций автора по теме диссертации входят и упомянутые выше

патенты РФ на изобретение. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Результаты представленной диссертационной работы могут представить интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними следует ознакомить Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ФГУП «Горно-химический комбинат», ФГУП «Производственное объединение «МАЯК», АО «Сибирский химический комбинат», АО «СвердНИИхиммаш», АО «Атомпроект», АО ГНЦ НИИАР, АО ВНИИНМ имени А.А. Бочвара.

При рассмотрении диссертации возникли следующие *вопросы и замечания*.

1. В работе не приведено сравнение состава твердой фазы, остающейся после растворения имитаторов ОЯТ при использовании метода сверхкритической флюидной экстракции с использованием фреонов, и твердой фазы, остающейся после растворения имитаторов того же состава в азотной кислоте, т. е. при использовании классических способов переработки ОЯТ.

2. В главе 2 (стр. 49) автором применена некорректная формулировка: с помощью вакуумной установки α -излучение не определяют.

3. В главе 3 автором приведены технологические схемы, но при этом не совсем четко раскрыто, какие из них реально проверены.

4. Вызывает сомнение возможность использования дибутилового эфира в качестве экстрагента в предложенных процессах, поскольку он относится к числу легковоспламеняющихся жидкостей (температура вспышки 25 °С), и, к тому же, легко образует пероксосоединия и нитросоединия при контакте с азотной кислотой.

5. К сожалению, при выполнении работы не были проведены эксперименты по реэкстракции целевых компонентов из органической фазы.

5. В диссертации отсутствует список многочисленных сокращений с их расшифровкой, что вызывает затруднения при ее чтении.

Высказанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на ее общую положительную оценку.

В целом, диссертационная работа Камачева В.А. является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости она соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Камачев Владислав Анатольевич, достоин присуждения степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

Материалы диссертации и отзыв были обсуждены на совместном заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе и кафедры инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии 7 декабря 2017 г., протокол № 4.

Зав. кафедрой технологии редких
элементов и наноматериалов на их
основе, д-р. техн. наук, профессор



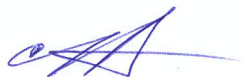
А.А. Блохин

Зав. кафедрой инженерной
радиоэкологии и радиохимической
технологии, канд. хим. наук, доцент



В.А. Доильницын

Секретарь, канд. хим. наук, доцент



М.А. Афонин

Почтовый адрес института: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

Блохин Александр Андреевич: e-mail: blokhin@list.ru, т. (812)494-92-56

Доильницын Валерий Афанасьевич: e-mail: doilnitsyn@mail.ru, т.(812)494-93-58

Афонин Михаил Александрович, e-mail: afonin18111956@yandex.ru, т. (812)494-92-56