

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Конникова Андрея Валерьевича «Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия

Совершенствование экстракционных методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является важной научно-технической задачей. Трибутилфосфат (ТБФ), широко используемый для экстракции актинидов из азотнокислых растворов, требует применения разбавителей. Используемые в настоящее время органические разбавители не лишены недостатков, связанных с их взрыво- и пожароопасностью или токсичностью. Поэтому тема диссертационной работы А.В. Конникова, посвященной исследованию возможности применения производных фторированных спиртов в качестве разбавителей ТБФ в процессе экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов и разработке технологического процесса извлечения и очистки урана является весьма **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении возможности использования формаль-октафторамилового спирта (формаль- n_2) в качестве разбавителя ТБФ, исследовании физико-химических и экстракционных свойств раствора ТБФ в формале n_2 , определении состава экстрагируемого комплекса урана, исследовании влияния ионизирующего излучения на гидродинамические и экстракционные свойства раствора ТБФ в формале n_2 , определении порога поглощенной дозы, ведущей к возможному коррозионному воздействию продуктов радиолиза на оборудование из нержавеющей стали.

Практическая значимость работы заключается в разработке современной экстракционной технологии извлечения урана из азотнокислых растворов, основанной на использовании растворов ТБФ в формале n_2 , которая удовлетворяет основным требованиям радиохимической промышленности. Внедрение разработанной технологии на ФГУП «ПО «Маяк» позволило отказаться от экологически опасного разбавителя гексахлорбутадиена, что улучшило санитарную обстановку в производственных помещениях при сохранении качества получаемого продукта.

Достоверность полученных экспериментальных данных и **обоснованность** сделанных выводов и рекомендаций определяется использова-

нием современных физико-химических методов исследования (межфазного распределения, ИК - спектроскопии, жидкостной хроматографии и др.), взаимно подтверждающих полученные данные, статистической обработкой результатов экспериментов.

Структура диссертационной работы А.В. Конникова соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитированной литературы. Она изложена на 130 страницах, включая 17 рисунков и 38 таблиц, список литературы включает 110 наименований.

Во введении автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, формулирует цель и задачи исследования.

Литературный обзор содержит сведения о классификации экстракционных систем, о влиянии разбавителей на экстракционные равновесия. Отмечены преимущества ТБФ как экстрагента при переработке ОЯТ. Приведен обзор разбавителей ТБФ, испытанных и используемых в промышленных масштабах, в частности, на ФГУП «ПО «Маяк». Рассмотрены вопросы образования на границе раздела фаз стабилизированных эмульсий, поведение воды в экстракционных системах ТБФ – органический разбавитель. Значительное внимание уделено радиохимической устойчивости экстракционных систем. Рассмотрены способы очистки растворов ТБФ от продуктов гидролиза и радиолиза. Приведены данные по использованию фторорганических соединений в качестве разбавителей.

Собранный и проанализированный в обзоре литературы материал позволил автору выбрать направления для своего исследования и подойти к научному объяснению результатов, полученных в работе.

В методической части работы (глава 2) приведено описание объектов исследования, материалов и реагентов, методики проведения экстракционных экспериментов, анализа водных растворов. Приведены описания лабораторных экстракционных установок и установки «Исследователь» с гамма-источником ^{60}Co для изучения радиационной устойчивости экстрагента.

В третьей главе представлены результаты определения гидродинамических характеристик фторорганических разбавителей и растворов ТБФ в них. Исследована экстракция урана, плутония, тория и азотной кислоты растворами ТБФ в формале n2 в зависимости от концентрации ТБФ в органической фазе и концентрации азотной кислоты и ионов металлов в вод-

ной. Найдены условия разделения урана и тория на стадии экстракции. Отмечено отсутствие образования осадков или третьей фазы при насыщении экстрагента извлекаемым радионуклидом. Методом насыщения определена стехиометрия экстрагируемого комплекса урана. Рассмотрено влияние температуры на эффективность экстракции урана. Показана возможность эффективной реэкстракции урана разбавленными растворами азотной кислоты.

В четвертой главе представлены результаты исследования радиационной устойчивости растворов ТБФ формале n2. Обнаружено превышение отрицательного воздействия α -излучения на гидродинамические и экстракционные характеристики системы по сравнению с γ -излучением. Обнаружен эффект ингибирования процесса радиолиза ТБФ под воздействием γ -излучения в присутствии формала n2. Оценен радиационный выход и концентрация фторид-ионов в зависимости от поглощенных доз излучения. Показана возможность эффективного удаления этого коррозионно-опасного продукта путем межциклового регенерации экстрагента растворами карбоната натрия. В ходе исследований не обнаружено образования осадков или третьей фазы при экстракции урана и тория облученным экстрагентом. Установлено, что облучение не оказывает влияния на эффективность реэкстракции урана, тория и плутония. На основе проведенных исследований автором диссертации предложена технологическая схема процесса извлечения урана из азотнокислых растворов с использованием раствора ТБФ в формале n2.

В пятой главе представлены результаты лабораторной проверки реализации экстракционного процесса извлечения и очистки урана с использованием 40% раствора ТБФ в формале n2 в динамическом режиме. Приведено детальное описание лабораторной установки и проведения испытаний. Показана возможность сохранения в течении длительного времени стабильного состава экстракционной смеси. За 440 ч не произошло заметного изменения объемной доли ТБФ в экстракционной смеси. Был отмечен повышенный унос водной фазы с органической фазой. Этот недостаток был устранен при использовании в качестве «нулевой» 12 ступени аппарата реэкстракции урана и дополнительной задержки в отстойниках экстракта урана и экстрагента после регенерации.

Получено заключение НТЦ ЯРБ по взрывопожаробезопасности процессов с использованием формала n2 в качестве разбавителя ТБФ. После этого экстракционная система 40% ТБФ - формаль n2 была внедрена в

2011 г. на ФГУП «ПО «Маяк» для извлечения урана из азотнокислых растворов и эксплуатируется в штатном режиме.

Диссертационная работа А.В. Конникова оформлена качественно, ее построение логично и вытекает из поставленной цели. В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (3 статьи в рецензируемых журналах перечня ВАК), патент РФ, а также участие в отечественных и международных конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

По результатам работы следует сделать ряд замечаний и пожеланий.

1. Приводя данные по растворимости воды в органической фазе (рис. 3.9), автор отмечает, что формаль n2 занимает промежуточное положение между хлороформом и керосином, связывая это с различием в полярности органических разбавителей. Между тем, значение диэлектрической проницаемости формали n2 ($\epsilon = 7.17$ [M. Alyapyshev et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016, Vol. 310, P. 785-792]) выше, чем для хлороформа. Следовало бы прокомментировать такое поведение формали n2 как разбавителя.

2. Следовало бы более подробно остановиться на том, какие стерические факторы оказывают влияние на экстракцию урана и плутония растворами ТБФ в формале n2 (с. 90).

3. Не совсем понятно, что имел в виду автор, отмечая, что введение в систему полярного разбавителя может оказывать влияние на состав экстрагируемого комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ (с. 81).

4. Автором получен большой массив данных по экстракции урана и азотной кислоты растворами ТБФ в формале n2. Было бы интересно рассчитать константы экстракции урана и азотной кислоты трибутилфосфатом в этом разбавителе и сравнить их с литературными данными для других разбавителей. Исходя из этого, можно было бы попытаться оценить величину параметра влияния растворителя (ВР) для формали n2.

5. Данные по влиянию температуры на экстракцию урана растворами ТБФ в формале n2 и гексахлорбутадиене (табл. 3.10) можно было бы использовать для определения термодинамических параметров процесса экстракции с использованием этих разбавителей.

6. Следовало бы привести в диссертации список условных сокращений упоминаемых в работе экстрагентов и химических соединений.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация А.В. Конникова представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая диссертационная работа Конникова Андрея Валерьевича отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Автор работы – Конников Андрей Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории спектроскопии дефектных структур
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физики твердого тела
Российской академии наук
Туранов Александр Николаевич

142432 Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Акад. Осипьяна, д. 2.
Телефон: 8(496)5228207
E-mail: turanov@issp.ac.ru

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника А.Н. Туранова удостоверяю.
И.о. ученого секретаря Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физики твердого тела
Российской академии наук
кандидат физ-мат. наук

Терещенко А.Н.

29 мая 2018 г.

