

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 99.1.056.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ им.
А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»
ГОСУДАРСТВЕННОЙ КОРПОРАЦИИ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»,
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ «ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПО
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ РАО И ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ» ГОСУДАРСТВЕННОЙ
КОРПОРАЦИИ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ» И, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело

№ _____
решение диссертационного совета
от «19» марта 2024 года № 2

О присуждении Кощеевой Александре Михайловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Экстракционное извлечение цезия и стронция макроциклическими полиэфирами из растворов применительно к высокоактивным радиоактивным отходам от переработки ОЯТ, сточных и промышленных вод» по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов принята к защите 26 декабря 2023 года (протокол № 1) диссертационным советом 99.1.056.03, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», Федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», (123098, Москва, улица Рогова, 5а, приказ о создании диссертационного совета от «02» ноября 2012 года №714/нк).

Соискатель Кощеева Александра Михайловна, 17 декабря 1988 года рождения, в 2012 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Работает старшим научным сотрудником отдела безопасности предприятий топливного цикла Федерального государственного учреждения «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности».

Диссертация выполнена в отделе радиохимических технологий П-221 отделения П-220 акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

Научный руководитель – Ананьев Алексей Владиленович, доктор химических наук, главный научный сотрудник отделения П-220 акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара».

Официальные оппоненты:

- Аляпышев Михаил Юрьевич, доктор химических наук, заместитель начальника управления гидрометаллургии акционерного общества «Полиметалл Инжиниринг»;
- Винокуров Сергей Евгеньевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией радиохимии, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (тех-

нический университет)» (Санкт-Петербург) в своем **положительном** отзыве, составленным Блохиным Александром Андреевичем, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, и Афониним Михаилом Александровичем, кандидатом химических наук, доцентом той же кафедры, указала, что диссертация Кошечевой А.М. выполнена на актуальную тему, фракционирование высокоактивных радиоактивных отходов от переработки ОЯТ на отдельные группы, в том числе выделение короткоживущей цезий-стронциевой фракции, является новым этапом развития атомной промышленности в России и в мире. Для решения данной задачи предлагается использовать экстракционные технологии с применением новых перспективных материалов - макроциклических полиэфиров, которые позволяют количественно и избирательно извлекать металлы из водных сред различного химического состава. Диссертация удовлетворяет требованиям пп. 9, 10 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Кошечева Александра Михайловна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (отзыв рассмотрен и обсужден на расширенном заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе от «07» февраля 2024 года №6).

Соискатель имеет 47 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликована 21 работа, из них в рецензируемых научных изданиях опубликованы 4 работы. Общий объем опубликованных статей составляет 23 страницы. **В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.** 16 работ опубликовано с соавторами. Личный вклад в работы, опубликованные в соавторстве, составляет более 70 % и заключается в постановке целей и задач проведения экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученных результатов в ходе проведения исследований, математическом описании происходящих процессов, формулировке выводов. Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на 17 международных и всероссийских научных конференциях; монографий и депонированных рукописей соискатель не имеет.

Научные работы по теме диссертации:

1. Yakshin, V.V. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / V.V. Yakshin, A.Y. Tsivadze, N.A. Tsarenko, A.M. Koshcheev, A.M. **Strelnikova (Koscheeva)** // Doklady Chemistry. – 2013. – Vol. 450. – № 2. – P. 173–175 (**Web of Science, Scopus**).

2. Ananyev, A.V. Extraction of cesium by crown ethers in the presence of activating additives / A.V. Ananyev, N.A. Tsarenko, A.M. **Strelnikova (Koscheeva)**, A.M. Koshcheev, A.Yu. Tsivadze // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63. – № 6. – P. 1308 – 1311 (**Web of Science, Scopus**). -

3. **Koscheeva, A.M.** Recovery of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW with a Mixture of Extractants: 18-Crown-6 and 21-Crown-7 Derivatives in Organic Solvents / A.M. **Koscheeva**, A.V. Rodin, A.V. Ananiev // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – №. 4. – P. 397 – 403 (**Web of Science, Scopus**).

4. **Кошечева, А.М.** Влияние солей – активаторов на экстракцию цезия и стронция из нейтральных и кислых растворов производными -18-краун-6 в бис(2-хлорэтиловом) эфире / **А.М. Кошечева**, А.М. Кошечев, А.В. Родин, А.В. Ананьев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 3 (119). – С. 65 – 74 (**№ 776 Перечня ВАК от «31» января 2022 года**).

На диссертацию и автореферат поступило 16 отзывов, все **положительные**. В отзывах указывается, что представленная к защите диссертационная работа характеризуется высокой актуальностью, научной ценностью и имеет большое значение для переработки отработавшего ядерного топлива.

Отзывы написали:

Карелин Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор Отделения ядерного топливного цикла Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

Павшук Владимир Александрович, кандидат технических наук, руководитель Отделения изотопных реакторов Курчатовского комплекса перспективной атомной энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»;

Алексеевко Владимир Николаевич, кандидат технических наук, начальник отделения инновационных и кластерных разработок научно-производственного Международного центра инженерных компетенций Федерального государственного унитарного предприятия «Горно-химический комбинат»;

Момотов Владимир Николаевич, кандидат химических наук, заместитель начальника Отделения радиохимических технологий Акционерного общества «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»;

Ткаченко Людмила Игоревна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории технологии обращения с радиоактивными отходами Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»;

Барчуков Валерий Гаврилович, доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна»;

Юдинцев Сергей Владимирович, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией «Радиогеологии и радиогеоэкологии» Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук;

Муслимова Александра Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»;

Савкин Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог Федерального государственного унитарного предприятия «РАДОН»;

Степанов Сергей Илларионович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

Конников Андрей Валерьевич, кандидат технических наук, начальник исследовательской лаборатории Центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк»;

Бамборин Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, директор департамента лицензирования и разрешительной деятельности Федерального государственного унитарного предприятия «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами»;

Ишунин Владимир Станиславович, кандидат технических наук, главный специалист Акционерного общества «ТВЭЛ»;

Велешко Александр Николаевич, доктор химических наук, лаборант-исследователь лаборатории радионуклидов и радиофармпрепаратов Федерального государственного бюджетного учреждения «Национально-исследовательский центр «Курчатовский институт»;

Хлытин Александр Леонидович, кандидат химических наук, начальник Центральной научно-исследовательской лаборатории – заместитель главного инженера по развитию, инновациям и технологическому обеспечению производства Публичного акционерного общества «Новосибирский завод химконцентратов»;

Тимофеев Дмитрий Васильевич, кандидат технических наук, начальник цеха по производству изотопов Акционерного общества «Производственное объединение «Электрохимический завод».

В отзывах были сделаны следующие замечания (далее страницы указаны по автореферату):

- В названии диссертации говорится об использовании в качестве экстрагентов макроциклических полиэфиров, а в тесте автореферата везде говорится о краун эфирах. Чем объясняется такое расхождение?
- В последней из задач работы говорится о том, что «предложены и обоснованы способы извлечения цезия и стронция из кислых технологических растворов», а в заключении о том, какие это способы ничего не говорится.
- Отсутствуют сведения о радиационной стойкости КЭ как в части посвященной литературному обзору, так и в качестве результатов исследования. Нуклиды цезий-137 и особенно стронций-90 испускают β -частицы при своём распаде, которые могут нанести существенное радиационное повреждение структуре КЭ и привести к снижению эффективности извлечения в следствии уменьшения концентрации КЭ и загрязнению основной массы экстрагента продуктами радиоллиза;

- При обсуждении результата эксперимента по влиянию примесей компонентов реального раствора на экстракционное извлечение цезия и стронция рассмотрено поведение лишь добавок щелочных и щёлочноземельных металлов. Про воздействие *p*-, *d*- и *f*-элементов есть лишь упоминание о том, что их присутствие не влияет на степень извлечения целевых нуклидов, однако не приведены никакие подтверждающие этот факт результаты.
- На стр. 10 (рис.2) на оси X приведен параметр D_m без расшифровки, по логике изложения это коэффициент распределения элемента.
- На стр. 12 абзац 1 (после табл. 2) автор указывает на наличие неких ограничений использования ХЭ в технологии переработки ОЯТ без пояснений. Вероятно, в тексте диссертации этот тезис обоснован.
- На стр. 18 (рис. 6) в подписи к графикам указано, что это данные экспериментов при использовании одиночного и смеси разбавителей, но все три линии, видимо, относятся к смесям разбавителей.
- Стр. 17 (глава 5) В описании экспериментов по экстракции Cs и Sr из сложносолевого имитационного раствора ОЯТ автор не упоминает об использовании активирующих добавок, которым была посвящена глава 4. С учетом положительных результатов этих экспериментов представляется целесообразным проверить эффективность активирующих добавок на растворах ОЯТ.
- На стр. 4 автореферата одна из задач исследования сформулирована следующим образом: «экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения цезия и стронция при их селективном извлечении краун-эфирами из кислых сред». Вместе с тем в тексте автореферата не приведено ни одного значения коэффициентов разделения цезия и стронция.
- На стр. 10 автореферата, приводится следующее заключение «На основании полученных данных были выбраны и обоснованы экстракционные системы для изучения совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов: 0,1 моль/л ДБ21К7 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6; 0,1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0,1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, ДХЭ, ХЛ». Почему в обеих системах в качестве экстрагента для стронция выбран ДЦГ18К6? Ранее на стр. 8 автореферата автор констатирует, что экстрагирующая способность ДЦГ18К6 по отношению к стронцию во всех исследованных разбавителях меньше, чем у ДТБДЦГ18К6.
- На странице 8 автореферата указано, что зависимости коэффициентов распределения стронция от концентрации азотной кислоты для исследуемых систем экстрагентов и разбавителей носят экстремальный характер. Аналогичный характер изменений коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты получен и для цезия. При экстракции цезия в присутствии активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$ для всех рассмотренных краун-эфиров наблюдается резкое снижение коэффициентов распределения цезия с ростом концентрации азотной кислоты, а экстракция стронция не наблюдается (стр 14 автореферата, рис.4). Каков механизм действия активирующей добавки $(CF_3SO_2)_2NLi$? В чем причина существенных отличий в закономерностях изменений коэффициентов распределения цезия и стронция от концентрации азотной кислоты без активирующей добавки и в её присутствии?
- На странице 8 автореферата автор сообщает: «Изложенные результаты исследований позволяют обосновать условия селективного извлечения Cs из слабокислых и нейтральных растворов (промышленных и сточных вод) в присутствии бис(трифторсульфомил)имида лития». Однако в тексте автореферата нигде компактно эти условия не сформулированы. Для удобства восприятия материала следовало бы указать обоснованные оптимальные условия: концентрация кислоты, концентрации цезия, стронция, краун-эфиров, активирующей добавки и т.д. Кроме того, в автореферате отсутствует информация о таких параметрах процесса как соотношение водной и органической фазы, температура процесса, наличие или отсутствие перемешивания, время расслаивания и т.д.
- Стр. 11. Утверждается, что при использовании смеси растворителей ФГ и ХЭ с индивидуальным краун-эфиром проявляется синергетный эффект по сравнению с экстракцией в одиночных разбавителях. Однако, представленные в таблице 2 значения коэффициентов распределения цезия и стронция при экстракции краун-эфирами в одном растворителе и их смеси различаются не более, чем на 10%, что укладывается в погрешность определения.
- Стр. 12. Для оценки составов экстрагируемых комплексов методом сдвига равновесия в автореферате приводится логарифмическая зависимость только для ДЦГ18К6 (рисунок 3). При этом ни в тексте, ни в подписи к рисунку не указан растворитель. Из текста диссертационной работы стало понятно, что использовался ДХЭ. Были получены зависимости для одного краун-эфира в одном

растворителе, а далее сделано допущение, что для остальных краун-эфиров и растворителей состав комплексов будет аналогичен. Это допущение абсолютно ничем не обосновывается. Кроме того, в автореферате представлены зависимости только для стронция, но выводы распространяются на состав комплексов как со стронцием, так и с цезием.

– Стр. 13. Формулировка «Полученные данные позволяют селективно извлекать металлы из растворов при разной его кислотности» очень некорректно составлена. Данные могут позволять, например, сделать вывод, но не извлекать. Кроме того, предложение не согласовано.

– В автореферате диссертации не представлены свойства нового предлагаемого растворителя - бис(2-хлорэтилового) эфира. Это не является недостатком, т.к. таблица со свойствами приводится в тексте диссертации (таблица 16). Однако не могу не отметить, что представленное в этой таблице значение растворимости бис(2-хлорэтилового) эфира в воде - 0,7 г/100 мл (т.е. 7 г/л), вызывает сомнения. Такая высокая растворимость соединения, предлагаемого в качестве растворителя для жидкостной экстракции, затрудняет его практическое применение. В связи с чем автору рекомендуется более внимательно и критично подходить к выбору источников справочной информации.

– Стр. 11-12: «изучено применение не используемого ранее в процессах экстракции краун-эфирами, бис(2-хлорэтилового) эфира (ХЭ) - дезинфицирующего средства и обнаружен синергетный эффект по сравнению с экстракцией в одиночных разбавителях. Несмотря на некоторые физико-химические характеристики ХЭ применение данного разбавителя может быть ограничено в технологиях переработки ОЯТ. Однако полученные результаты позволяют рекомендовать его использование для решения задач в аналитической химии». Зачем уделять в работе столько внимания веществу ограниченного применения, что такое «некоторые физико-химические характеристики ХЭ» и «задачи в аналитической химии»?

– Стр. 13-14: «высокая экстракционная способность по цезию достигается при концентрации соли - активатора, равной 0,01 моль/л и при низкой концентрации краун-эфиров (0,01 моль/л). Данное обстоятельство позволяет существенно сократить затраты на реагенты и материалы при практическом применении в технологиях или для решения задач в аналитической химии по выделению/разделению цезия из сточных, промышленных или природных вод».

– Стр. 16-17: «результаты применимы к переработке сточных, промышленных или природных вод, а также для разработки аналитических методик количественного выделения цезия экстракцией краун-эфирами из слабокислых и нейтральных растворов. Для изучения экстракции состав имитационного раствора определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой с погрешностью не более 2 отн. %». Для «решения задач в аналитической химии по выделению/разделению цезия из сточных, промышленных или природных вод» имеются эффективные, более экономичные и давно известные приемы, например сорбционный метод выделения (диссертация М.В. Логунова 2002 года, множество других работ), радиометрические методы и ICP-MS в аналитике и т.д. Высокая цена краун-эфиров при огромных объемах таких вод не позволяет считать метод экономичным. Сама диссертант состав имитационных растворов определяет путем ICP-MS, не используя разработанный ею метод экстракции. В целом, слова «сточных, промышленных или природных вод», в том числе в названии диссертации, представляются излишними.

– Стр. 20: «показана высокая эффективность выделения цезия и стронция в отдельную фракцию из технологического раствора с возможной последующей реэкстракцией металлов. Полученные результаты могут быть применимы для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции с целью ее дальнейшего контролируемого хранения». Для вывода о применимости данной экстракционной технологии в реальном процессе не хватает данных: 1) о возможности синтеза этих краун-эфиров в необходимых объемах и по приемлемой цене на отечественных производствах. Судя по данным в Интернете цена таких материалов пока очень высока - несколько десятков тысяч рублей за грамм. Нужно также учитывать их потери в процессах и огромные объемы жидких ВАО. 2) Необходимы сведения о радиационной и термической устойчивости указанных экстрагентов.

– В диссертации (стр. 13) сказано: «К экстрагентам предъявляются особые требования, поскольку предполагается их использование с растворами, содержащими тепловыделяющие радионуклиды, например цезия и стронция: они должны быть гидрофобны, что способствует снижению потерь с водной фазой, хорошо растворимы в доступных органических растворителях, химически и радиологически устойчивыми, доступными для производства в промышленном масштабе. Кроме того, краун-эфиры должны быть совместимыми с реагентами других типов, желателен с появлением синергетического эффекта, быть малотоксичными и способными к полной утилизации». Это верное

утверждение не получило обсуждения в работе. Все исследования выполнены на имитационных растворах. Так что пока сделан только первый шаг в нужном направлении.

– Стр. 21: По теме работы опубликованы 4 статьи в журналах перечня ВАК, названия трех даны на английском языке. Лучше ссылаться на оригинальные русскоязычные статьи в отечественных журналах.

– Возможно ли в условиях импортозамещения приобрести активирующую добавку бис(трифторсульфомил)имида лития, которая показала высокую экстракционную способность по отношению к цезию из слабокислых и нейтральных сред?

– В главе 3 представлены результаты по определению состава экстрагируемых комплексов (стр. 12, стр. 13 рис. 3). Для построения данных графиков должны были использовать равновесные концентрации (активности) свободных нитрат ионов в растворе после экстракции и равновесную концентрацию свободного экстрагента, однако по тексту автореферата не указано какими методами проводили данные измерения. Так же автором не отмечено, что, используя предложенный метод можно определить константу равновесия реакции экстракции, что на наш взгляд так же представляет научную ценность работы.

– В главе 4 в качестве рекомендации указана возможность применения полученных результатов к переработке сточных, промышленных или природных вод, но в изложенных в автореферате результатах исследований не указан исследованный диапазон pH (дана только качественная характеристика «нейтральные растворы»).

– Автор предлагает использование рассмотренных экстракционных систем применительно к высокоактивным радиоактивным отходам от переработки ОЯТ, однако в тексте автореферата не сказано о радиационной стойкости выбранных экстрагентов и активирующей добавки.

– Стр. 3. «В настоящее время для их выделения и концентрирования из жидких сред предлагаются методы экстракции и сорбции с использованием макроциклических соединений (краун-эфиров), включающие в состав 5 и более атомов кислорода». Непонятно, что проводят сорбцию или экстракцию краун- эфирами.

– В практической значимости работы не четко указан положительный эффект, который достигается при использовании предложенных автором экстрагентов, разбавителей и активирующих добавок.

– Не определена радиационная стойкость предложенных экстракционных смесей, что является важным.

– В тексте автореферата утверждается о проявлении синергетного эффекта в случае экстракции цезия и стронция индивидуальными краун-эфирами в смесь разбавителей ФГ и ХЭ. Однако данные табл. 2 не подтверждают этого, так как коэффициенты распределения металлов краун-эфирами в смесь разбавителей не превышают их сумму в индивидуальные разбавители, а зачастую и существенно ниже. Синергетная экстракция определяется как сверхаддитивная экстракция смесью компонентов, по сравнению с их суммой при той же концентрации компонентов, что и в их смеси.

– В автореферате отсутствует информация о термической и радиационной стойкости нового предложенного растворителя и активирующей добавки.

– Судя по автореферату, влияние разбавителей на экстракцию цезия и стронция рассмотрено только с эмпирической точки зрения по отклику коэффициентов распределения экстрагируемых элементов. То есть констатируется факт – лучше или хуже идет экстракция в том или ином разбавителе. Причины того или иного влияния не установлены, никаких экспериментов для выявления причин не проведено. Для работы на соискание ученой степени по химическим наукам это странно.

– Автор усматривает синергетический эффект по отношению к извлечению цезия и стронция при экстракции соответствующими краун-эфирами, растворенными в смеси фторгептанола и хлорэкса. Однако приведенные коэффициенты распределения, наблюдаемые при использовании смеси разбавителей или одного из разбавителей, составляющих смесь, как правило, весьма близки. Например, цезий экстрагируется дитретбутилдибензо-18-краун-6 во фторгептаноле из 2 или 3 М азотной кислоты с коэффициентами распределения 28 и 18 соответственно, а в смеси разбавителей коэффициенты распределения составляют 29 и 20 (разница 1-2 единицы). Стронций экстрагируется дициклогексил-18-краун-6 в хлорэксе из 2 или 3 М азотной кислоты с коэффициентами распределения 29 и 43 соответственно, а в смеси разбавителей коэффициенты распределения составляют 30 и 46 (разница 1-3 единицы). Поскольку коэффициент распределения не является константой, а зависит от

многих факторов, в том числе, деталей проведения эксперимента, спрашивается, насколько статистически достоверны приведенные значения коэффициентов распределения, чтобы утверждать о наличии синергетического эффекта? С точки зрения технологии приведенные значения практически идентичны.

– Из литературы известно, что краун-эфиры образуют с экстрагируемыми ионами металлов комплексы типа «гость-хозяин», как правило в соотношении 1:1, либо сэндвичевую структуру, когда две молекулы макроцикла координируются около иона металла. Автор делает вывод, что в сложной системе, где в органической фазе присутствуют два краун-эфира, каждый из которых селективно к одному из извлекаемых элементов, а по отношению к другому элементу достаточно инертен, дициклогексил-18-краун-6 образует со стронцием полуторный сольват. Как автор представляет себе такой комплекс? Сложно предположить, что в органической фазе образуются некие упорядоченные слоистые структуры, когда сразу три молекулы макроцикла координируются с двумя ионами стронция.

– В нейтральной среде в отсутствие предложенной автором активирующей добавки бис(трифторсульфомил)имида лития цезий бензокраунами не экстрагируется. Появление активирующей добавки в системе по не установленной, к сожалению, в диссертационной работе причине существенно увеличивает экстракцию цезия в нейтральной среде. Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к постепенному снижению коэффициентов распределения цезия. Иными словами, при увеличении концентрации активатора экстракционная эффективность в нейтральной среде смещается в сторону, как если бы активирующая добавка отсутствовала. На этом фоне утверждение автора, что при увеличении концентрации активирующей добавки снижение коэффициента распределения цезия обусловлено конкуренцией между краун-эфиром и активирующей добавкой, представляется странным. Данные свидетельствуют, что, наоборот, при увеличении концентрации добавки, краун-эфир каким-то образом освобождается от её влияния, а не конкурирует с ней.

– Предложенный механизм комплексообразования цезия с краун-эфиром в присутствии бис(трифторсульфомил)имида лития, судя по автореферату, ничем не обоснован. Если, как предполагает автор, бис(трифторсульфомил)имидный фрагмент ионной жидкости выступает в роли классического противоиона в образующемся комплексе, то абсолютно непонятно, почему так кардинально изменяется вид зависимости экстракции цезия от концентрации азотной кислоты. И как при таком механизме объясняется полное подавление экстракции стронция?

– Способы селективного извлечения цезия и стронция из сложных азотнокислых растворов рассмотренными экстракционными системами в работе предложены, но практически не обоснованы. Обоснование вариантов извлечения из ВАО цезий-стронциевой фракции только на основании статистических коэффициентов распределения невозможно и неприемлемо. В этой связи задача обоснования систем, поставленная в работе, выполнена лишь частично.

– Почему экстракционная технология для извлечения цезия и стронция, на основе хлорированного дикарболлида кобальта, не рассматривается как основная технология?

– Какие виды вторичных отходов могут образовываться при практическом применении предложенных экстракционных систем на основе краун-эфиров?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что они являются признанными специалистами в области химической технологии извлечения редких металлов, переработке отработавшего ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами, что подтверждается наличием большого числа публикаций в ведущих научных рецензируемых изданиях, а также спецификой и профилем диссертационной работы, и выполнен в соответствии с пп. 22 и 24 «Положения о присуждении научных степеней» «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842 (в действующей редакции).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: экспериментально определены коэффициенты распределения и разделения цезия и стронция при их селективном извлечении краун-эфирами из кислых сред. Исследовано влияние органических разбавителей на процессы экстракционного извлечения цезия и стронция краун-эфирами. Изучено влияние активирующих добавок на процессы экстракции цезия и стронция краун-эфирами из кислых и нейтральных сред. Предложены экстракционные системы на основе селективных краун-эфиров по отношению к цезию и стронцию и обоснованы способы извлечения данных металлов из азотнокислых технологических растворов, позволяющие извлекать до 90 % металлов за одну ступень экстракции.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучено влияние природы органических разбавителей, структуры краун-эфиров, концентрации противоиона (нитрат-иона, хлорид -иона, сульфат-иона) и величины заряда катиона на процессы экстракционного извлечения металлов из кислых и нейтральных растворов. Определены составы образующихся комплексов между катионом и отрицательно заряженными атомами кислородного полиэфирного кольца исследуемых ароматических и алициклических краун-эфиров в органических разбавителях;

изложены новые зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция в присутствии активирующих добавок, в которых анион представляет собой фрагмент ионной жидкости, от концентрации кислот;

применительно к проблематике диссертации результативно использованы методы анализа такие как атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, потенциометрическое титрование, в том числе с использованием стандартных методик.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: определены условия селективного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов, в том числе и растворов сложносолевого состава. **Разработан** способ экстракционного извлечения цезий-стронциевой фракции из раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ. Проведены испытания данного способа в лабораторном масштабе на имитационном сложносоловом растворе и показана перспективность внедрения данной технологии на радиохимических предприятиях. **Предложен** коммерчески доступный разбавитель бис(2-хлорэтиловый) эфир для селективного извлечения цезия и стронция краун-эфирами. **Предложена** для использования новая активирующая добавка бис(трифторметилсульфонил)имид лития, позволяющая эффективно извлекать цезий для последующей его очистки от радионуклидов с целью практического его применения, например, в источниках ионизирующего излучения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании, обоснованы калибровки, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях;

рабочая гипотеза исследования построена на известных проверяемых данных, фактах, в т.ч. для предельных случаев, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации или по смежным отраслям;

достоверность полученных результатов обеспечена применением нескольких независимых методов анализа для каждого раствора, использованием современного технологического оборудования для определения содержания металлов в растворах, соответствием полученных экспериментальных данных литературным значениям в части общих закономерностей экстракционного извлечения цезия и стронция из азотнокислых сред;

выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о закономерностях экстракционного извлечения щелочных и щелочноземельных металлов макроциклическими полиэфирами (краун-эфирами).

Личный вклад соискателя заключался в постановке целей и задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и систематизации полученных результатов в ходе проведения исследований, научных объяснениях происходящих процессов, формулировке выводов, подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты были заданы **следующие вопросы и критические замечания:**

1. Добавляли ли в имитационный раствор технеций и нептуний?
2. Определяли ли растворимость краун-эфиров при многократной экстракции?
3. Каков объем исследований?
4. Какая радиационная стойкость у краун-эфиров и их смесей? Какие виды вторичных отходов могут образовываться?
5. Зачем в таблицах приведены 4 значащих числа?

Соискатель Коцеева А.М. ответила на заданные ей в ходе защиты диссертации вопросы и привела собственную аргументацию:

На первый вопрос соискатель ответила, что данные элементы не присутствовали в составе раствора. При приготовлении использовали только стабильные формы.

На второй вопрос соискатель пояснила, что вымываемость селективных краун-эфиров проверяли

по экстракционно-хроматографической методике после восьми – девяти степеней экстракции. В результате было отмечено, что потери ДЦГ18К8 составили 10 %, а ДБ21К7 и ДТБДБ18К6 – 2-3 %.

На третий вопрос соискатель ответила, что в диссертационной работе исследовали системы, состоящие из 6 краун-эфиров в 5 органических разбавителях из кислых (концентрация кислоты 0,1 моль/л – 5 моль/л) и нейтральных растворов в присутствии 7 активирующих добавок.

По четвертому вопросу соискатель пояснила, что из литературных источников известно, что КЭ и экстракционные системы на их основе проявляют высокую радиационную и химическую стойкость, как алициклические краун-эфира, так и ароматические в органических разбавителях. В данной работе этот аспект не рассматривался, поскольку не являлся целью и задачей исследования. Однако можно отметить, что деструкция комплекса КЭ и неорганической соли во фторированных и галогенпроизводных разбавителях протекает по многостадийному механизму, в котором лимитирующей стадией является отщепление атомов хлора или фтора под действием ионизирующего излучения. Органические растворы, содержащие краун-эфиры и разбавители; азотнокислые растворы; промывные растворы, для которых необходимо в технологической схеме предусмотреть возможность их регенерации, упаривания, растворения и другие операции для повторного использования.

С пятым замечанием соискатель согласилась, отметив, что, действительно в части таблиц не следовало указывать значения после запятой, где коэффициенты распределения/разделения и степень извлечения металлов превышают десятки.

На заседании 19 марта 2024 года диссертационный совет за решение научной задачи по развитию и совершенствованию научных подходов к экстракционному извлечению цезия и стронция макроциклическими полиэфирами (краун-эфирами) в органических разбавителях из кислых и нейтральных сред, в том числе в присутствии дополнительно вводимых активирующих добавок, имеющей значение для развития химической промышленности, аналитической химии и радиохимии, принял решение присудить Кошечевой Александре Михайловне ученую степень кандидата химических наук.

Диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от «24» сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции). По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов по направлениям исследования: 8 «... использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности»; 10 «Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты». Результаты выполненной диссертационной работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения организациями и предприятиями, где ведутся исследования и разработки в области селективного экстракционного извлечения цезия и стронция из водных сред различного состава и кислотности, в том числе для разработки аналитических методик определения качественного и количественного содержания металлов и для решения задач в радиохимии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 12 докторов наук по научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 12 (двенадцать), против – нет, недействительных бюллетеней – 1 (один).

Заместитель председателя
диссертационного совета,
доктор химических наук

Сергей Алексеевич Кулюхин

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Ирина Геннадьевна Лесина

«19» марта 2024 года