

Озерский технологический институт –

филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

(ОТИ НИЯУ МИФИ)

просп. Победы, д. 48, г. Озерск, Челябинская область, 456783

Тел./факс (35130) 7-01-44 E-mail: oti@mephi.ru

12.03.2024 № 251/1-159
На № _____ от _____

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Караван Марии Дмитриевны
**«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные
свойства и применение для фракционирования высокоактивных
отходов»**, представленной на соискание учёной степени доктора химических
наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия»

Диссертация Караван Марии Дмитриевны связана с актуальной задачей совершенствования технологий обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и высокоактивными отходами (ВАО). Наиболее экономичным вариантом обращения с радиоактивными отходами, образующимися при переработке ОЯТ, считается фракционирование, поскольку данный подход позволяет разделить радионуклиды по группам, основываясь на уровне их радиотоксичности или вариантах дальнейшего обращения.

Основной промышленной технологией переработки ОЯТ является экстракционная, и в научной литературе к настоящему времени имеется достаточно информации о прикладных аспектах такого способа дальнейшего фракционирования ВАО, в том числе, о разнообразных классах, предложенных в качестве экстрагентов радионуклидов соединений, в первую очередь, моно- и бифункциональных лигандов. Возможность повышения эффективности и избирательности таких соединений путём перехода к трёхмерным структурам на основе макроциклических лигандов, таких, как каликсарены, представляется в этой связи актуальной научной задачей. В то же время, для поиска наиболее эффективных и безопасных методов извлечения радионуклидов из различных сред, интересны, в первую очередь, химические задачи, такие как установление механизмов и основных закономерностей выделения радионуклидов. Этим определяется цель работы - разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и

долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов. Актуальность и важность решения поставленных в работе задач не вызывает сомнений.

В рассматриваемой работе проведено последовательное изучение свойств разнообразных по своим структурным особенностям каликсаренов как комплексообразователей для f -элементов в гомогенных средах, а также как перспективных экстрагентов радионуклидов из азотнокислых и из карбонатно-щелочных сред. Автором экспериментально показано, что термодинамические параметры процессов комплексообразования f -элементов позволяют получить важную информацию о стехиометрии, устойчивости образующихся комплексов, движущей силе их образования в различных по свойствам растворителях (таких, как метанол и ацетонитрил), но при этом не обладают предсказательной силой в отношении потенциальной эффективности каликсаренов в процессах экстракции.

Экспериментально установлено, что в процессах экстракции влияние на эффективность извлечения радионуклидов оказывает структура каликсарена. Эффект наличия каликсареновой платформы наиболее выражен при экстракции трёхвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов и отсутствует при экстракции технеция. Вместе с тем, расширение размера макроцикла при переходе от каликсарена к тиакаликсарену при сохранении его стабилизации в конусной конформации ведёт к увеличению экстракционной способности соединения по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам. Показано, что для экстракции радионуклидов из азотнокислых сред среди изученных соединений наиболее эффективны каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе.

Среди пяти групп функционализированных каликсаренов, синтезированных с целью изучения их экстракционных свойств применительно к карбонатно-щелочным средам, наиболее перспективными автору представляются:

- гидроксикаликс[8]арен с соотношением *трет*-бутильных и изонильных групп в верхнем ободе 6:2 и гидроксикаликс[6]арен с изонильными заместителями в верхнем ободе - для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs ,

- производные тиакаликс[4]аренов - для разделения РЗЭ и ТПЭ, с максимальными значениями коэффициента разделения пары $\text{Am}/\text{Eu} > 40$ и пары Am/Cm 3 – 8.

С точки зрения практической значимости следует отметить, во-первых,

выявленную и изученную автором мицеллярную природу водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл. Благодаря такому свойству автором разработан и проверен метод выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях. Вторым важным практическим результатом работы является проверка предложенных методов выделения радионуклидов из щелочных ВАО ПО «Маяк», которая показала, что в статических условиях гидроксикаликс[6]арен ИН6 за 8 ступеней экстракции позволяет достичь коэффициента очистки ВАО от цезия-137 ~15 000, от α -излучателей ~100. Экспериментально показано, что в динамических условиях этот же экстрагент на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции обеспечивает коэффициент очистки от цезия-137 > 500 при 10-кратном концентрировании в реэкстракте.

Диссертация является законченным научным исследованием и выполнена на высоком научном уровне. Актуальность, новизна и научно-практическая значимость работы, результаты и выводы обоснованы автором и не вызывают сомнений.

Работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к докторским диссертациям. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научных журналах, входящих в список ВАК, а также в виде тезисов и докладов на российских и международных конференциях. Автореферат аутентично отражает содержание диссертации.

По объему, актуальности и практической значимости диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» является самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствует критериям и требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в пп. 9 - 14 Постановления Правительства России «О порядке присуждения учёных степеней» от 24.09.2013 года № 842 (вместе с «Положением о присуждении учёных степеней, в текущей редакции»), а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Рецензент:

Иванов Иван Александрович

Кандидат технических наук

Директор Озерского технологического института – филиала ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ОТИ
НИЯУ МИФИ)

456780, Челябинская область, город Озерск, проспект Победы, дом 48

<https://oti.mephi.ru/>

IAIvanov@mephi.ru

телефон автора отзыва +7 922 631 9494

Я, Иванов Иван Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«12» марта 2024 года



И.А. Иванов

Подпись автора отзыва директора ОТИ НИАУ МИФИ Иванова Ивана Александровича заверяю.

Начальник отдела кадров
ОТИ НИАУ МИФИ



Н.С. Осипова