

ОТЗЫВ

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»

Актуальность темы исследований. В работе предпринята удачная попытка решения некоторых аспектов одной из важнейших проблем современной радиохимической промышленности – обращением с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и образующимися при этом радиоактивными отходами.

Важной составляющей проблемы обращения с радиоактивными отходами являются вопросы обращения со щелочными средами: такие отходы либо уже накоплены предприятиями атомной отрасли (например, ФГУП ПО «Маяк»), либо их потенциальное накопление возможно в скором будущем - в виде высокоактивных рафинатов карбонатного варианта переработки ОЯТ.

Цель работы - разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов, а также поставленные при этом научные задачи весьма актуальны.

Все сформулированные задачи охватывают как научные направления работ, такие как выявление закономерностей комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в гомогенной среде или установление корреляций «структура-свойство» при экстракции радионуклидов из кислых и карбонатно-щелочных сред, так и прикладные – разработку и проверку методов извлечения радионуклидов в аналитических целях и для переработки высокоактивных отходов.

Защищаемые автором положения чётко сформулированы и доказаны большим количеством экспериментальных данных. Достоверность представленных результатов подтверждается использованием современных методов анализа и удовлетворительной сходимостью данных, полученных разными методами.

В автореферате и тексте диссертации представлен экспериментальный материал, полученный и проанализированный при последовательном изучении свойств новых макроциклических лигандов, представлявших интерес для процессов извлечения радионуклидов из различных сред.

Научная новизна работы. Автором впервые проведён анализ комплексообразующей и экстракционной способности большого количества отличающихся по своей структуре функционализированных каликсаренов. С помощью такого подхода, как микрокалориметрическое титрование, впервые определены термодинамические характеристики процесса комплексообразования, рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов, а также предложена возможная их стехиометрия для каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе и каликсарен-дифосфонатов. Автором впервые проведён скрининг экстракционной способности каликс- и тиакаликсаренов по отношению к актинидам и продуктам деления в азотнокислых средах, а также гидроксикаликс- и тиакаликсаренов по отношению к актинидам и цезию из карбонатно-щелочных сред, установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами. Для фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов впервые обнаружена и исследована способность образовывать мицеллы, и установлены корреляции между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Наибольший интерес с точки зрения применения полученных автором результатов представляет та часть работы, где описана проверка на реальных объектах предложенных автором методов извлечения радионуклидов с помощью экстракционных систем на основе функционализированных каликсаренов. В первую очередь, это касается принципиальной возможности применения экстрагентов на основе каликсаренов для переработки кислых ВАО (с экстрагентом каликс[4]арен-дипропилфосфиноксидом С67). В качестве наиболее эффективного экстрагента альфа-излучателей и цезия из карбонатно-щелочных сред автором выбран гидроксикаликс[6]арен ИН6, показавший в ходе динамических испытаний, что на 10 ступенях экстракции способен обеспечить коэффициент очистки модельных ВАО от ^{137}Cs более 500 при его 10-кратном концентрировании в реэкстракте. Предложенный метод интересен ещё и тем, что при его реализации не потребуется регенерации обратного экстрагента, поскольку его самоочищение от продуктов радиолиза будет происходить, при контакте со свежей порцией сильнощелочных ВАО. На основании экспериментальных данных автором сделан вывод, что полученные коэффициенты очистки щелочных ВАО от радионуклидов могут позволить перевести отходы в категорию низкоактивных, что даст возможность размещать их в поверхностных пунктах захоронения радиоактивных отходов.

Работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к докторским диссертациям, и автореферат корректно отражает содержание диссертации. Основные результаты диссертационной работы неоднократно были представлены в виде тезисов докладов на российских и международных конференциях, а также опубликованы в 17 статьях в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации. Работа выполнена на современном уровне, отличается методическим обоснованием экспериментальных исследований, обширным и качественным экспериментом. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Выводы диссертационной работы обоснованы. Текст автореферата изложен в научном стиле и в полной мере отражает текст диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В автореферате на рисунке 5 следует указать доверительные интервалы коэффициентов распределения америция-241 и европия-152, на рисунке 6 коэффициентов распределения урана-233, на рисунке 7 коэффициентов распределения америция-241 и европия-152, на рисунке 9 коэффициентов распределения европия-152. А также в таблице 1 следует указать доверительные интервалы величин извлечения радионуклидов.

2. В тексте диссертации также в большинстве таблиц и на рисунках отсутствуют доверительные интервалы экспериментальных значений коэффициентов распределения, коэффициентов массопередачи, содержания радионуклидов в продуктах, удельной активности радионуклидов, степени извлечения радионуклидов

Заключение. Высказанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на её положительную оценку. Представленная диссертационная работа Караван Марии Дмитриевны является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком научном уровне, и отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Считаю, что диссертация **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»**, представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия» по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных экспериментальных исследований, а также практической значимости 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, Караван Мария Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Согласен на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Кандидат химических наук, доцент
кафедры технологии редких элементов и
наноматериалов на их основе

Подпись Афонина М.А. заверяю
Начальник отдела кадров



Афонин Михаил Александрович
(полностью)



Дата подписания отзыва: 21 марта 2024 г.

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Почтовый адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литер А.

тел/факс: +7 (812) 494-92-56

e-mail: afonin18111956@yandex.ru

тел +7 (921) 936-43-61