



МАЯК
РОСАТОМ

**Федеральное государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк»
(ФГУП «ПО «Маяк»)**

пр. Ленина, д. 31, г. Озерск,
Челябинская обл., 456784
Телефон (35130) 3-70-11, 3-31-05,
факс (35130) 3-38-26
E-mail: mayak@po-mayak.ru
ОКПО 07622740, ОГРН 1027401177209,
ИНН 7422000795, КПП 741301001

25.03.2024 № 193-5-5.8/9538

На № 13110-18-6613 от 11.03.2024

О направлении отзыва на
автореферат диссертации
Караван М.Д.

Ученому секретарю
диссертационного совета
24.1.195.01 при
ГЕОХИ РАН
канд. хим. наук
Захарченко Е.А.

119991, ГСП-1, г. Москва,
ул. Косыгина, д. 19

elena.zakharchenko@gmail.com

Уважаемая Елена Александровна!

Направляю Вам отзыв на автореферат кандидатской диссертации Караван Марии Дмитриевны на тему: «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов», представленной к защите на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия», подготовленный кандидатом технических наук, советником генерального директора ФГУП «ПО «Маяк» Логуновым Михаилом Васильевичем.

Приложение: отзыв на автореферат на 6 л. в 2 экз.

Главный инженер

Ю.Т. Юлдашев

Лызлова Евгения Викторовна
(35130) 3-71-87

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 представленной диссертационной работы определяется необходимостью дальнейшего развития технологий экстракционного фракционирования ВАО, как от текущей деятельности радиохимических производств по переработке ОЯТ, так и накопленных на ряде площадок в результате реализации оборонных программ. Накопленные отходы зачастую имеют сложный состав и нередко представляют собой концентрированные щелочные растворы, для которых классические известные схемы фракционирования неприменимы. В этой связи весьма актуален поиск новых эффективных и избирательных по отношению к конкретным радионуклидам или группам радионуклидов, экстрагентов, в ходе которого необходимо развивать и научную составляющую, то есть исследовать механизмы и основные закономерности выделения радионуклидов.

Основной целью работы является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Научная новизна диссертации определяется тем, что для каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде впервые получены экспериментальные данные по комплексообразованию,

включающие ряд термодинамических характеристик процесса ($-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$), определены константы устойчивости образующихся комплексов, установлена их стехиометрия. Впервые получены экспериментальные данные (значения коэффициентов распределения радионуклидов, предполагаемый состав сольватов) по экстракции актинидов и осколочных элементов каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред и карбонатно-щелочных сред; установлена взаимосвязь между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию и технецию; обнаружена и изучена способность к мицеллообразованию в растворах для фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов и её связь с эффективностью экстракции радионуклидов.

Практическая значимость работы определяется фактом предложенного и проверенного автором варианта экстракционной переработки щелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк». Потенциальная схема выделения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью функционализированных гидроксикаликс[6, 8]аренов проверена на имитационных растворах в динамических условиях на экстракционном стенде. Возможность такого решения подтверждена на реальных высокоактивных растворах в статических условиях. Положительные результаты проведённых испытаний подтверждают принципиальную возможность использования предложенного автором экстрагента на основе гидросикаликс[6]арена ИН6 для очистки щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк» до категории НАО. Реэкстракция при этом может быть проведена как раствором азотной, так и раствором фосфорной кислоты – в зависимости требуемого состава стекла для отверждения получаемого концентрата. Оригинальность предложенных технических решений подтверждена двумя патентами РФ.

Достоверность полученных данных обеспечена проведением экспериментов на современном уровне, использованные варианты

исследования и расчёты, проведённые при обработке результатов, представляются корректными. Экспериментальные данные имеют систематический характер, демонстрируют хорошую воспроизводимость при применении различных методик и оборудования.

Автореферат хорошо структурирован и оформлен.

Содержание работы полно отражено в 17 приведенных публикациях, результаты были апробированы на 15 российских и международных конференциях.

Вместе с тем по содержанию автореферата есть ряд вопросов и замечаний:

1 На стр.17 автореферата автор, рассматривая влияние степени конденсации лиганда на эффективность извлечения радионуклидов, упоминает, что экстракционная способность тетрамеров из кислых сред выше, чем гексамеров. При этом последние, по мнению автора, обладают большей структурной подвижностью. Возникает вопрос – нет ли здесь противоречия. Как правило, лиганды, в том числе, например, макроциклы, обладающие большей конформационной свободой, демонстрируют более высокую экстракционную эффективность.

2 На стр. 18-19 автореферата автор констатирует наличие систематического «кооперативного» (синергетного) эффекта для лигандов с функциональными группами в верхнем ободе и его отсутствие, или даже антисинергию, для лигандов с аналогичными функциональными группами в нижнем ободе, но никак не объясняет и не комментирует это различие. Не связан ли данный эффект с тем, что группы в верхнем ободе соединены с каликс-группой простым углеводородным мостиком, а в нижнем координируются с ней через фенольный атом кислорода? Здесь было бы целесообразным проведение соответствующих квантово-химических расчетов.

3 Упоминание автором на стр. 22 автореферата о том, что формы зависимостей коэффициентов распределения европия (а, судя по рис.5, и

америция тоже) от концентрации азотной кислоты при жидкостной и мицеллярной экстракции схожи, а также о том, что максимум соответствует такой концентрации кислоты, при которой лиганд из экстракционной смеси перестает вымываться в водную фазу, а механизм образования собственной фазы лиганда при мицеллярной экстракции меняется (коллоид на осадок) позволяет предположить, что жидкостная экстракция с исследованными лигандами является вариантом мицеллярной экстракции. То есть извлечение нуклидов в варианте «жидкостной» экстракции происходит в результате вымывания лиганда в водную фазу, образования мицеллы, захвата мицеллой иона металла и последующего поглощения мицеллы органической фазой. Такой механизм объяснил бы более низкую эффективность экстракции в «жидкостном» варианте с разбавителем и в варианте мицеллярной экстракции без разбавителя, поскольку в варианте мицеллярной экстракции в процессе участвует весь введенный в систему лиганд, а в «жидкостном» только та часть лиганда, которая временно перераспределилась в водную фазу за счет вымывания. Как автор может это прокомментировать?

4 На стр. 25 автореферата автор связывает более низкую эффективность извлечения америция после превышения соответствующей пограничной концентрации азотной кислоты при мицеллярной экстракции и агрегации мицелл в осадок исключительно с уменьшением удельной поверхности фазы лиганда. По мнению рецензента, если бы это было так, то пострадала бы кинетика процесса, но со временем степень извлечения, что с мицеллами, что с осадком, выравнилась бы. В связи с отсутствием такого эффекта можно предположить более фатальный процесс – экранирование функциональных центров на химическом уровне. Эту гипотезу подтверждают данные, приведенные в табл.1 на стр.36.

5 На стр. 30 автореферата автор выстраивает ряд элементов по их эффективности извлечения из карбонатно-щелочных сред при помощи ТКА (Am(III) , Eu(III)) > (U(VI) , Np(V)) > Pu(IV) . Чем объясняется такая зависимость – исключительно спецификой экстракционных свойств ТКА или

большей/меньшей устойчивостью гидроксидных/карбонатных комплексов указанных элементов, то есть более или менее затруднительной перекомплексацией?

6 На стр. 35 автореферата обращает на себя внимание исключительно высокая степень извлечения технеция. Поскольку в азотнокислых растворах технеций, как правило, находится в анионной форме, как автор объясняет эффект извлечения аниона наряду с катионами актинидов, лантанидов и палладия?

7 На стр. 39 автореферата упоминается, что суммарный коэффициент очистки щелочных ВАО от α -излучателей при экстракции ИН6 в многостадийном варианте составил около 100. Ниже приведены коэффициенты распределения α -нуклидов на первых трех контактах экстрагента с раствором, составляющие 5,7 / 0,5 / 0,4 соответственно. Как при таких значениях коэффициента распределения и явном тренде на их уменьшение от контакта к контакту итоговый коэффициент очистки составил около 100 – непонятно.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не снижают научной ценности и общей положительной оценки работы.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне, её актуальность, новизна и научно-практическая значимость работы, также как результаты и выводы являются обоснованными и не вызывают сомнений.

Знакомство с авторефератом и публикациями позволяет заключить, что представленная работа – «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» – 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), и паспорту специальности 1.4.13 –

Радиохимия (химические науки), а её автор, **Караван Мария Дмитриевна**, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Рецензент

Логунов Михаил Васильевич

кандидат технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов,

советник генерального директора, дирекция,

ФГУП «ПО «Маяк»

пр. Ленина, д. 31, г. Озерск, Челябинская обл., 456784

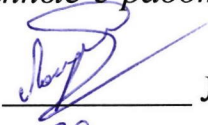
po-mayak.ru

ул. Космонавтов, д. 38, кв. 14, г. Озерск, Челябинская обл., 456783

E-mail: MVLogunov@po-mayak.ru,

Телефон (35130) 3 31 00

Я, Логунов Михаил Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



« 20 » март 2024 г.

Подпись М.В. Логунова удостоверяю:
Секретарь научно-технического совета
ФГУП «ПО «Маяк», канд. техн. наук



« 20 » март 2024 г.

Советник генерального директора
ФГУП «ПО «Маяк» по науке и
экологии, заместитель председателя
НТС предприятия, доктор техн. наук



« 20 » март 2024 г.

