



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ
"МАЯК"**

ФГУП «ПО «МАЯК»

пр. Ленина, д.31, г. Озерск, Челябинская обл., 456780
тел. (35130) 2 50 11, факс (35130) 2 38 26,
e-mail: mayak@po-mayak.ru
ОКПО 07622740, ОГРН 1027401177209,
ИНН/КПП 7422000795/741301001

20.02.2017 № 193-1-5.8/828

На № 066/104-03 от 18.01.2017

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

М.И. Похлебаев

2017



Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 501.001.42
Северину А.В.

Московский государственный
университет имени
М.В. Ломоносова

119991, Россия, Москва,
Ленинские горы, д.1, стр. 10

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

Бойцовой Татьяны Александровны

**Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы,
полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов
железа(II) и меди(II),**

представленную на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»

Диссертация Бойцовой Татьяны Александровны на тему «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)» посвящена локализации технеция в сплавы, полученные на основе новых, ранее не исследованных малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II).

Известен один из вариантов технологических схем переработки ОЯТ, где в рамках первого экстракционного цикла предусмотрен блок барьерной промывки, куда планируется выводить большую часть технеция. Из блока барьерной промывки локализованный технеций выводится в виде раствора пертехнетат-иона в 0,8 – 1,0 моль/л HNO_3 . Извлечение технеция из растворов ОЯТ возможно с использованием таких методов как экстракция, сорбция, осаждение и электрохимическое выделение. Однако для последующего захоронения технеция в соответствии с Федеральным законом №190 об обращении с РАО его необходимо перевести в твердую форму. Для этого технеций может быть либо переведен в малорастворимую форму, такую как металл, сульфид, оксид и т.п., или включен в состав различных матриц.

Вследствие сложности химических свойств и поведения технеция большинство применяемых для его извлечения способов выделения либо не позволяют полностью выделять технеций из растворов переработки ОЯТ, либо его извлекают в форме не пригодной для длительного хранения. В связи с этим особый интерес представляют прямые осадительные методы выделения технеция, простые в своем аппаратурном оформлении и позволяющие эффективно выделять технеций в твердой форме.

Все выше сказанное делает поиск универсального осадительного агента, позволяющего максимально полно выделять технеций из азотнокислых растворов с последующим переводом его в устойчивую металлическую форму, *актуальной научной и практической задачей.*

Научная новизна представленной диссертации обусловлена не только получением новых трехкомпонентных сплавов технеция, но и тем, что впервые

для осаждения технеция использовались азотнокислые о-фенантролиновые комплексы железа(II) и меди(II).

В литературном обзоре описано поведение Tc-99 при переработке ОЯТ. Из-за способности координироваться с четырех валентными металлами, такими как U, Pu, Zr, технеций распределяется по всем технологическим потокам, что существенно затрудняет выделение целевых компонентов.

Далее представлены различные способы выделения технеция из растворов переработки ОЯТ от экстракции до осаждения. Однако большинство представленных способов либо не позволяют выделить технеций полностью, либо извлекают его в форме не пригодной для длительного хранения.

Отдельное внимание уделено осадительным методам. Отмечена особая склонность технеция к образованию малорастворимых соединений с органическими катионами и основаниями, такими как тетрафенилпиридиний, тетрапропиламмоний, трифенилгуанидиний, хинолиний, нитрон и т.д. При этом растворимость образующихся малорастворимых солей пертехнетатов напрямую зависит от размера катиона.

В литературном обзоре диссертации также представлены матрицы, разрабатываемые для локализации технеция на длительный период. В большинстве случаев технеций локализуют, включая его в структуру матрицы посредством взаимодействия с компонентами матрицы. Другой путь удержания технеция внутри матрицы – это образование в порах матрицы малорастворимых соединений технеция, например таких, как TcO_2 или TcS_2 . Выщелачиваемость данных соединений из матриц достаточно высока, вследствие чего особое внимание было уделено получению металлического технеция как наиболее устойчивой формы хранения. Показано, что ранее уже были получены двухкомпонентные сплавы технеция с железом, трехкомпонентные - технеций-железо-молибден, а также многокомпонентные, в которые в качестве макрокомпонентов входят цирконий и сталь, а как микрокомпоненты могут присутствовать такие металлы, как Tc(Re), Ru, Rh и Pd.

В данной диссертации описано получение новых трехкомпонентных сплавов Tc-Fe-Sn и Tc-Cu-Sn. Фазовый состав данных сплавов изучался методами мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. При этом полученные разными методами данные о фазовом составе сплавов дополняли друг друга или же повторялись, что доказывает их *достоверность*.

Возможность практического применения данных сплавов в качестве матриц для локализации технеция на длительный период проверялась в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003, предназначенного для определения химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Растворы после выдерживания матриц были оценены с точки зрения предельно допустимого содержания технеция в воде, указанного в ОСПОРБ – 99/2010.

Сплавы технеция были получены на основе малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II). Важно отметить, что при получении сплавов из этих комплексов не требуется дополнительной операции по смешению Fe и Cu с Tc, так как эти металлы уже входят в состав соединения. Так, получение сплава из пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) привело к полному сплавлению металлов с образованием одной фазы Fe-Tc.

Для получения сплавов технеция на основе пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) было применено оригинальное технологическое решение по введению в состав осадка перед прокаливанием олова в форме оксида олова(IV).

Пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), используемые в качестве основы для получения металл-технециевых сплавов, также были получены впервые. В связи с этим часть диссертационной работы посвящена изучению их структуры и состава. Для этого использовались методы элементного анализа, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии. На основе полученных данных выдвинуто предположение об образовании соединений переменного состава и возможной замены одного из трех о-фенантролинов, входящих в состав комплекса в качестве лигандов, на

NO группу. Предложена схема процесса образования NO, основанная на возможности технеция в азотнокислых растворах проявлять автокаталитические свойства в присутствии восстановителей, которым в данном случае является железо(II), входящее в состав о-фенантролинового комплекса. Все выдвинутые предположения научно обоснованы, а так же представлен анализ литературных источников, показывающий логичность и уместность данных предположений.

В диссертации представлен способ локализации технеция из азотнокислых растворов азотнокислыми о-фенантролиновыми комплексами Fe(II) и Cu(II), оригинальность которого подтверждена патентом. В процессе осаждения с использованием данных комплексов образуются ранее упомянутые малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II). Данные комплексы представляют собой большие катионы, и впервые использовались в качестве осадительных агентов для выделения технеция. Использование азотнокислых о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) для осаждения технеция позволяет выделять до 98 % технеция в осадок, что говорит об эффективности применения данного способа. А возможность посредством прокаливанию образующихся малорастворимых соединений получать устойчивые сплавы технеция сразу без промежуточных стадий показывает возможность практического применения данного инновационного метода.

Содержание диссертации изложено в последовательной и логичной форме на 118 страницах печатного текста, состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, заключения и списка цитируемой литературы из 206 наименований, содержит 28 рисунков и 28 таблиц.

Достоверность результатов диссертации Татьяны Александровны Бойцовой подтверждается опубликованными статьями в широко известном и пользующемся уважением в научных кругах периодическом издании, таком как Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Публикации соискателя в полной мере отражают наиболее значимые положения и выводы диссертации. Материалы диссертации доложены на 6 научных конференциях, в том числе на

3 международных. Диссертация вносит не только определенный научный вклад в изучение химии технеция, но и обладает *практической значимостью*. Однако, что касается ФГУП «ПО «Маяк», то в технологии переработки ОЯТ на радиохимическом заводе не предусмотрено использование процессов с выделением (фракционированием) технеция, а в радиохимической технологии в обозримом будущем на вряд ли будут использоваться процессы иммобилизации компонентов с получение металлических сплавов, поэтому вопрос о практическом применении результатов диссертации Т.А. Бойцовой на конкретном радиохимическом производстве ФГУП «ПО «Маяк» остается открытым.

Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации, полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

Представленные результаты и выводы диссертационной работы можно использовать для дальнейших исследований структуры и свойств пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) и сплавов, полученных на их основе. Также возможно проводить исследования по получению других трехкомпонентных сплавов на основе указанных малорастворимых соединений технеция.

В целом диссертация заслуживает высокой оценки, и **особых замечаний по результатам работы высказать не можем**. Однако следует указать автору, что при оформлении как автореферата, так и диссертации, им были допущены многочисленные ошибки (особенно при расстановке запятых), описки, недочеты, небрежности в оформлении.

Указанные недостатки имеют второстепенный характер, и не влияют на общую положительную оценку диссертации. Выполнено большое по объему и ценное по содержанию исследование. Представленные результаты получены впервые, они имеют как теоретический, так и практический интерес.

Диссертация Бойцовой Т.А. на тему «Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II)», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по

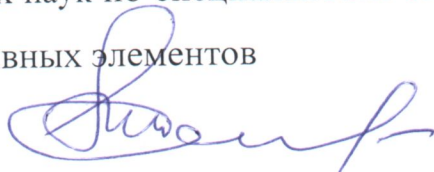
специальности 02.00.14 - «Радиохимия», соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения №842 о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ 24 сентября 2013 г.

Автор работы, **Бойцова Татьяна Александровна**, заслуживает присуждения степени **кандидата химических наук** по специальности 02.00.14 - «Радиохимия».

Отзыв на диссертацию Бойцовой Т.А. заслушан и одобрен 15 февраля 2017 г. на заседании химической секции НТС ФГУП «ПО «Маяк», **протокол № 193-5.8/782 от 17.02.2017.**

Отзыв составил:

Начальник технологической лаборатории ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк», кандидат химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов



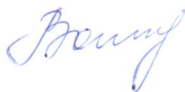
Машкин Александр Николаевич

456780, Челябинская область, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31.

Телефон раб. (35130) 2 89 81, телефон моб. +7 922 722 28 07

e-mail: cp1@po-mayak.ru, man34@po-mayak.ru

Подпись Машкина Александра Николаевича
заверяю, секретарь химической секции научно-технического совета
предприятия, кандидат химических наук



Волкова Татьяна Сергеевна

СОГЛАСОВАНО:

Начальник центральной
заводской лаборатории



М.А. Семёнов

Машкин Александр Николаевич
(35130) 2 89 81

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе **Бойцовой Т.А.**

Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II),

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»

Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	456780, Челябинская область, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31. http://www.po-mayak.ru/ , mayak@po-mayak.ru .
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»
Сокращенное название организации	ФГУП «ПО «Маяк»
Наименование подразделения	Центральная заводская лаборатория
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации Т.А. Бойцовой	
Статьи	
1 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Мишарин В.А., Бирюкова М.А., Ананьев А.В., Шилов В.П., Герман К.Э., Тананаев И.Г. Свойства и условия образования технеций- и палладий-содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония // Вопросы радиационной безопасности, 2011. - №1. - С. 51-66.	
2 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Герман К.Э., Тананаев И.Г. Влияние комплексообразующих реагентов (ДТПА и щавелевой кислоты) на экстракционное поведение технеция в системе «ТБФ - HNO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ » // Радиохимия, 2011. - Т.53, № 2. - С. 150-154.	
3 Герман К.Э., Мелентьев А.Б., Зубавичус Я.В., Калмыков С.Н., Ширяев А.А., Тананаев И.Г. Синтез, исследование структуры и свойств новых малорастворимых комплексных соединений технеция с	

диэтиленetriаминпентауксусной кислотой // Радиохимия, 2011. - Т.53, № 2. - С. 155-161.
4 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Зильберман Б.Я., Тананаев И.Г., Влияние некоторых восстановительных и комплексообразующих реагентов на экстракционное поведение технеция в системе «ТБФ - HNO ₃ » // Радиохимия, 2011. - Т.53, № 3. - С. 219-224.
5 Обручникова Я.А., Герман К.Э., Перетрухин В.Ф., Логунов М.В., Машкин А.Н., Тананаев И.Г. Поведение технеция в азотнокислом растворе, содержащем гидразинитрат и многозарядные катионы металлов (Th и Zr) // «Вопросы радиационной безопасности», 2014, № 2, С.15-19.
6 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Герман К.Э. Влияние отклонений параметров технологического процесса на очистку урана от различных радионуклидов // Химическая технология, 2015, том 16, №1, С. 46-53.
7 Kolupaev D., Logunov M., Mashkin A., Bugrov K., Korchenkin K., Shadrin A., Dvoeglazov K. Used mixed oxide fuel reprocessing at RT-1 plant // Elsevier. Procedia Chemistry 21, 2016, P. 198 – 202.
8 Bugrov K.V., Korotaev V.G., Korchenkin K.K., Logunov M.V., Mashkin A.N., Lukin S.A., Melentev A.B., Samarina N.S. The development and testing of the new flowsheets for the plutonium purification cycle of the Purex process // Elsevier. Procedia Chemistry 21, 2016, P.162 – 166.
Доклады
1 Kolupaev D.N., Melentev A.B., Mashkin A.N., Misharin V.A., Ananyev A.V., Shilov V.P., German K.E., Tananaev I.G. Composition and Catalytic Properties of Technetium-based Sediments and Interphase Substances Found in the Uranium-plutonium Separation Stage of the Purex Process // Book of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 - 8 July, 2011. - P. 64.
2 German K.E., Melentev A.B., Zubavichus Ya. V., Kalmykov S.N., Shiryayev A.A., Tananaev I.G. Structure and Properties of Insoluble Technetium Compounds Formed In Technetium-Hydrazine-DTPA-Nitric Acid Solutions // Book

of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 - 8 July, 2011. - P. 85.

3 **Melentev A.B., Mashkin A.N., Tugarina O.V.,** German K.E., Tananaev I.G. The Behavior of the Technetium-Hydrazine-Nitric Acid-TBP System in Presence of the Complexing Agents // Book of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 - 8 July, 2011. - P. 86.

4 German K.E., **Melentev A.A.,** Zubavichus Ya., V., Kalmykov S.N., Shiryayev A.A., Tananaev I.G. The Study of structure and properties of novel technetium compound with diethylenetriaminepentaacetate // Book of Abstracts, XVII International Conference "Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals". Saint Petersburg, Russia. 20-24 June, 2011. - P. 129-130.

5 Двоеглазов К.Н., **Логунов М.В.,** Подрезова Л.Н., Волк В.И., **Машкин А.Н., Ворошилов Ю.А., Ермолин В.С.,** Алыпов И.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИФОРМИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Pu(IV) В ВОДНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ. Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 122.

6 **Ермолин В.С., Логунов М.В., Машкин А.Н., Ворошилов Ю.А., Бугров К.В., Лукин С.А.** ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫВЕДЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ В РАФИНАТ ПЕРВОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ЦИКЛА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТВОРОВ ОЯТ ВВЭР-440 ЗАВОДА РТ-1. Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 123.

7 **Колупаев Д.Н., Макаров Е.П., Бугров К.В., Патока Д.Б., Кортаев В.Г., Логунов М.В., Машкин А.Н., Пронь И.А., Баторшин Г.Ш.** ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО МОХ-ТОПЛИВА НА ФГУП «ПО «МАЯК». Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 135.

8 **Колупаев Д.Н., Машкин А.Н., Мелентьев А.Б., Лукин С.А.** ПОЛУЧЕНИЕ

ПЛАВА УРАНИЛ-НИТРАТА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ОЧИСТКИ ОТ ^{228}Th И ^{99}Tc ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ НА ЗАВОДЕ РТ-1 ФГУП «ПО «МАЯК». Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 136.

9 **Колупаев Д.Н., Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Кузнецова Н.А.** ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УДАЛЕНИЕ ОСАДКОВ И МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА ИЗ АППАРАТА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕЭКСТРАКЦИИ ПЛУТОНИЯ НА ЗАВОДЕ РТ-1 ФГУП «ПО «МАЯК». Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Тезисы докладов, г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012 – С. 137.

10 **Melentev A.B., Mashkin A.N.** TECHNETIUM BEHAVIOR IN THE REPROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL ON THE RADIOCHEMICAL FACTORY OF FSUE «РО «МАЯК». Международная конференция «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». Сборник материалов международной научно-практической конференции – М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2013, С. 129-130.

11 **Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Герман К.Э.** КОЭФФИЦИЕНТЫ ОЧИСТКИ УРАНА ОТ РАЗЛИЧНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ПЕРЕАБОТКЕ ОЯТ НА РАДИОХИМИЧЕСКОМ ЗАВОДЕ ФГУП «ПО «МАЯК». Первый Российско-североевропейский симпозиум по радиохимии (First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry). 21-24 октября 2013 г., Москва.

14 **Самарина Н.С., Мелентьев А.Б., Машкин А.Н.** и др. Исследование условий стабилизации валентных пар Pu(IV)-Np(IV) и Pu(IV)-Np(V) применительно к разработке технологии упрощенного (одноциклического) аффинажа плутония на заводе РТ-1. Вторая международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии». Екатеринбург, 10-14 ноября 2014.

15 **Лукин С.А., Машкин А.Н., Мелентьев А.Б., Самарина Н.С., Логунов М.В.** Стабилизация валентных пар Pu(IV)-Np(IV) и Pu(IV)-Np(V) применительно к разработке схем упрощенного аффинажа плутония и нептуния на заводе РТ-1. Восьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015». Тезисы

докладов. Железногорск, 28 сентября – 2 октября, 2015. – Железногорск. - С. 185.

16 **Кадочигов К.А., Самарина Н.С., Машкин А.Н., Логунов М.В.** Исследование бессолевого восстановителя плутония применительно к процессу реэкстракции плутония на этапе аффинажа. Восьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015». Тезисы докладов. Железногорск, 28 сентября – 2 октября, 2015. – Железногорск. - С. 172.

17 **Бугров К.В., Коротаев В.Г., Корченкин К.К., Логунов М.В., Лукин С.А., Машкин А.Н., Мелентьев А.Б., Самарина Н.С.** Результаты опытно-промышленной проверки различных схем упрощенного аффинажа плутония на заводе РТ-1. Восьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015». Тезисы докладов. Железногорск, 28 сентября – 2 октября, 2015. – Железногорск. - С. 144.

18 **Машкин А.Н., Мелентьев А.Б.** Влияние отклонений параметров технологического процесса на очистку урана от различных радионуклидов на заводе РТ-1. Восьмая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015». Тезисы докладов. Железногорск, 28 сентября – 2 октября, 2015. – Железногорск. - С. 192.

19 **Шереметьева А.Л., Мелентьев А.Б., Машкин А.Н.** Исследование эффективности ацетгидроксамовой кислоты для промывки от Pu на аффинажном урановом цикле ПУРЕКС-схемы. Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям. Тезисы докладов. Озёрск, 12 – 16 сентября, 2016. С. 148-150.

Генеральный директор ФГУП «ПО «Маяк»



М. И. Похлебаев

Машкин Александр Николаевич

(35130) 2 89 81