

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор Института  
высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
доктор химических наук  
Ананьев М.В.

«19» марта 2019 г.



### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу Заварзина Семена Витальевича  
«ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ  
ДЛЯ ЗАДАЧ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО  
ТОПЛИВА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических  
наук по специальности 02.00.14 – радиохимия

**Актуальность** диссертации обусловлена тем, что в последнее время расплавы хлоридов щелочных металлов рассматриваются в качестве одной из перспективных технологических сред, способных заменить водные растворы в процессе переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Интерес радиохимиков к этим электролитам вызван тем, что их расплавы являются высокотемпературными ионными жидкостями, обладающими высокой устойчивостью к радиационным полям, а также к действию окислителей и восстановителей. Для переработки плотного топлива реакторов на быстрых нейтронах (РБН), например смешанного нитридного уран-плутониевого топлива (СНУП) ОЯТ РБН, перспективным считается использование пирохимической технологии, основанной на электрорафинировании делящихся материалов в солевом расплаве. В настоящее время нерешенными проблемами данного метода считаются низкие коэффициенты разделения и невозможность полного возврата делящихся материалов, то есть создания замкнутого ядерного топливного цикла. Основными преимуществами гидрометаллургического метода являются его промышленное использование, высокие степени очистки и разделения, а основным недостатком – невозможность переработки высокоактивного топлива с малым временем выдержки.

Среди продуктов деления, образующихся при выгорании плотного топлива, существенный вклад в общую радиоактивность и остаточное тепловыделение ОЯТ, вносят благородные металлы, которые образуют с ураном и плутонием интерметаллические соединения (ИМС). Это приводит к тому, что в процессе электрорафинирования СНУП ОЯТ часть делящегося материала может удерживаться в анодном шламе.

Таким образом, диссертационная работа Заварзина С.В. посвящена разработке эффективных методов количественного извлечения урана и плутония из ИМС в ходе переработки СНУП ОЯТ методами пироэлектрохимии и гидрометаллургии.

**Общая характеристика работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 17 таблиц, список цитируемой литературы включает 115 наименований.

**Научная новизна.** В работе впервые экспериментально изучены электрохимические свойства  $PuPd_3$  в расплавленной смеси  $3LiCl-2KCl$ . Определены основные характеристики полного анодного растворения сплава. Установлено влияние температуры на процессы анодного окисления. Проведено исследование физико-химических свойств  $PuPd_3$  и установлены параметры выщелачивания плутония из сплава.

Впервые получены данные об электрохимических свойствах интерметаллических соединений  $UPd_3$ ,  $URh_3$  и  $URu_3$  в растворах  $0,5-8$  моль/дм<sup>3</sup>  $HNO_3$ . Методом линейной вольтамперометрии получены кривые анодного окисления исследованных ИМС. С помощью уравнения Тафеля вычислены электрохимические характеристики интерметаллидов в растворах азотной кислоты: потенциал нулевого тока и ток обмена. Экспериментально проверена эффективность предложенных методов извлечения ядерных материалов (ЯМ) из ИМС.

Полученные данные могут быть использованы при разработке пироэлектрохимической технологии переработки ОЯТ в солевых расплавах, а также могут внести ряд уточнений в промышленную гидрометаллургическую

технологии переработки ОЯТ, что обеспечивает **практическую значимость** диссертационной работы.

**Обоснованность и достоверность результатов научного исследования** обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования, аттестованных методик выполнения экспериментов, а также согласованностью данных, полученных с помощью разных методов исследования.

**Рекомендации по использованию результатов диссертации.** Полученные в диссертационной работе Заварзина С.В. экспериментальные результаты представляют несомненный интерес и могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Физико-технологическом институте Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, при разработке инновационных технологий переработки ОЯТ пироэлектрохимическим способом в ОАО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград), РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина (г. Снежинск), НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва).

При ознакомлении с работой возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Какой метод более предпочтителен для полного извлечения U и Pu из ИМС: гидрометаллургия или пироэлектрохимия?
2. Почему не были исследованы физико-химические свойства и электрохимическое поведение  $\text{PuPd}_3$  в водных средах, а свойства и поведение  $\text{UPd}_3$ ,  $\text{URh}_3$  и  $\text{URu}_3$  в солевых расплавах? Это позволило бы сделать прямое сопоставление эффективности применения пироэлектрохимии и гидрометаллургии.
3. На фазовой диаграмме Pu-Pd отсутствует область существования как нестехиометрии для соединения  $\text{PuPd}_3$ , так и твердых растворов Pu-Pd. Поясните, на каком основании использовали в расчетах закон Вегарда для установления состава фаз Pu-Pd с более богатым содержанием плутония?
4. С чем может быть связано наличие пиков  $E_{p1}$  и  $E_{p2}$  на анодной ветви кривой растворения интерметаллида  $\text{PuPd}_3$  в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при скорости сканирования 20 мВ/с, рис. 1 с. 9 автореферата и рис. 20 с. 70 диссертации? В работе это объясняется наличием других фаз, входящих в состав сплава  $\text{PuPd}_3$  и имеющих различное обогащение по плутонию. При

этом возникают дополнительные вопросы: Как происходит электрохимическое образование других фаз состава  $PuPd_3$ ? Какими методами это подтверждается? Почему на катодной ветви кривой отсутствуют пики их образования? Каким в этом случае может быть механизм растворения  $Pu$  из смеси фаз в случае эквипотенциальности поверхности рабочего электрода?

5. Поясните, какие процессы протекают на катоде при электролизе расплава  $3LiCl-2KCl$  с использованием ИМС анода?

6. На с. 72 диссертации утверждается, что при увеличении температуры происходит изменение структуры  $PuPd_3$ . Как это было доказано? Меняется ли при этом механизм реакции растворения ИМС с ростом температуры?

7. В таблице 8 на с. 76 диссертации при плотности тока  $15,7 \text{ mA/cm}^2$  выход по току составляет 4,1% для  $Pd$  и 88% для  $Pu$ , а при плотности тока  $35,3 \text{ mA/cm}^2$  он составляет 77% для  $Pd$  и 91% для  $Pu$ . Уточните, какие побочные процессы протекают при электролизе? С чем связано превышение суммарного выхода по току 100% для  $Pd$  и  $Pu$ ?

8. Утверждение соискателя на с. 84 диссертации об амфотерности азотистой кислоты ошибочно. Помимо этого фраза «В нейтральных и щелочных растворах азотистая кислота ...» является не корректной.

9. Реакция анодного окисления  $UPd_3$  до  $U^{3+}$  и  $Pd^{2+}$  в растворе  $HNO_3$  не отражает сути электрохимического процесса. Кроме того, протекание реакции с участием 9 электронов (уравнение 17 на с. 95 диссертации) маловероятно.

10. Уточните, какие реакции протекали на катоде при исследованиях ИМС в растворах  $HNO_3$  (рис. 33 на с. 101 диссертации и рис. 4 на с. 15 автореферата)?

Кроме того, в тексте диссертации встречаются опечатки, например, на с. 90 азотная «киста»; используется устаревшая терминология, например, «азотнокислый раствор»; значения потенциалов приведены не по ГОСТ 8.417, например, с. 138  $E_{Pd(II)/Pd}^* = + 636 \text{ мВ}$ ; некоторые структурные элементы диссертации оформлены не по требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 (выводы и список литературы).

Перечисленные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертации. Работа представляет собой законченное исследование по актуальной тематике, выполненное на высоком научном уровне. Полученные автором результаты могут быть рекомендованы для использования при разработке как «сухих», так и «водных» технологий регенерации ОЯТ. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Основное содержание диссертации полностью отражены в автореферате и научных публикациях.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.14 – «Радиохимия». Согласно формуле специальности в работе исследован синтез, строение, свойства и окислительно-восстановительные реакции интерметаллических соединений разного состава, степень извлечения из них урана и плутония, как в солевых расплавах, так и в водных средах. Область исследования соответствует пунктам 1, 5, 8 заявленной специальности.

В целом диссертация представляет собой законченное научное исследование, где изучены свойства и определены условия извлечения делящихся материалов из интерметаллических соединений гидрометаллургическим и пироэлектрохимическим методами.

**Заключение.** Диссертационная работа Заварзина С.В. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача: изучен синтез интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами и их химическое и электрохимическое поведение, как в солевом расплаве, так и в растворе азотной кислоты.

Диссертация соответствует пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Заварзин Семен Витальевич



– заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре отдела электролиза ИВТЭ УрО РАН, протокол № 77 от 15 марта 2019 г.

Смоленский Валерий Владимирович  
доктор химических наук, главный научный сотрудник  
лаборатории радиохимии  
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
Тел. +7(343)362-34-71  
e-mail: smolenski.valeri@gmail.com



Потапов Алексей Михайлович  
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий  
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
Тел. +7-950-646-5007  
e-mail: A.Potapov@ihte.uran.ru



Подписи Смоленского В.В. и Потапова А.М. удостоверяю.

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.

Кодинцева А.О.