

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Индыка Дениса Викторовича

«Получение стабильных изотопов свинца при химической переработке
изотопно-обогащенного тетраметилсвинца»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических
наук по специальности: 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность работы

В последние 20 лет на мировом рынке наблюдается все возрастающий спрос на стабильные изотопы, обусловленный их использованием в различных научно-технических приложениях - ядерной энергетике, медицине, полупроводниковой технике и биологии. В настоящее время, по оценкам специалистов, мировой оборот стабильных изотопов составляет несколько десятков миллиардов долларов в год, который в перспективе будет только увеличиваться.

На рынке стабильных изотопов существует очень жесткая конкуренция. Одними из главных критериев выбора поставщика стабильных изотопов являются предельная степень обогащения и высокая химическая чистота товарного продукта. Обогащенные стабильные изотопы применяются за исключением инертных газов в основном в твердофазном состоянии, как правило, в элементном виде или в виде оксидов. Поэтому требуются специальные технологии, позволяющие доводить изотопно-обогащенные вещества до товарной формы. Технологии получения товарных форм стабильных изотопов должны отвечать требованиям по минимизации потерь, исключением изотопного разбавления и достижением необходимой химической чистоты.

Стабильные изотопы свинца востребованы в геологии и археологии в качестве эталонов для датирования объектов, в медицине как стартовый материал для синтеза радионуклидов ^{201}Tl , ^{205}Bi и ^{206}Bi , а также в научных исследованиях в виде мишеней для синтеза сверхтяжелых элементов.

Наряду с этим одной из самых перспективных областей применения стабильных изотопов свинца является их использование в качестве теплоносителя для ядерно-энергетических установок с промежуточным и быстрым спектром нейтронов.

Свинец не имеет летучих неорганических соединений и для разделения его изотопов в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее органическое соединение – тетраметилсвинец. После наработки на разделительных каскадах изотопно-обогащенного тетраметилсвинца требуется получить из него стабильные изотопы свинца в металлической форме, которая наиболее пригодна для хранения и дальнейшего использования.

Стоимость стабильных изотопов высока, поэтому при переработке тетраметилсвинца должны быть минимизированы их потери, а также исключено изотопное разбавление и достигнута высокая химическая чистота.

В связи с этим, проведенные исследования по разработке эффективного способа получения стабильных изотопов свинца высокой химической чистоты из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, представленные в диссертационной работе Индыка Д.В. являются актуальными.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна проведенных исследований не вызывает сомнения. Автором на основании квантово-механических расчетов впервые определены значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий образования метилгалогенидов свинца.

Исходя из условий, что реакция деалкилирования должна протекать с минимально возможным выделением тепла, с минимальными потерями и с максимально возможной скоростью в гомогенной среде для деалкилирования тетраметилсвинца был выбран раствор брома в тетрахлометане.

Ранее данная реакция в литературе подробно не рассматривалась, что потребовало ее детального изучения.

В результате было показано, что состав промежуточных продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлометане в интервале температур от 263 К до 293 К определяется мольным соотношением реагентов.

Установлены условия спектрофотометрического определения и найдены пределы обнаружения диметилдибромида свинца и триметилбромида свинца в случае определения их с дитизоном и с 4-(2-пиридилазо)-резорцином.

В работе установлены кинетические закономерности процессов ступенчатого деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлометане. Их анализ позволил выбрать приемлемые параметры, обеспечивающие образование бромида свинца (II), являющегося исходным соединением для получения металлического свинца с минимальными потерями.

Существенным научным результатом работы является разработка способа получения металлического свинца из тетраметилсвинца, который после получения имеет химическую чистоту не менее 99,9 %, что соответствует марке Рв СЗС (ГОСТ 3778-98), при этом выход изотопно-обогащенного свинца составляет не менее 97 %.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в решении конкретной научно-технической проблемы. Разработанный способ получения стабильных изотопов свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца в элементном виде защищен патентом РФ на изобретение. Получен акт об использовании результатов научно-исследовательских работ на Заводе разделения изотопов

АО «Сибирский химический комбинат» для получения товарных форм стабильных изотопов свинца (№ 40-41/5915 от 29.12.2011 г.).

Результаты и научные рекомендации, полученные в диссертации, могут быть включены в разделы учебных курсов «Технология неорганических веществ» и «Технология разделения изотопов», что также является их практической ценностью.

Характеристика основных разделов диссертации и общая оценка работы

Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список используемой литературы из 230 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 50 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, личный вклад автора и апробация работы.

Из первой главы следует, что автором была тщательно изучена и проанализирована известная литература по теме диссертации. В литературном обзоре отражены работы о применении стабильных изотопов свинца и перспективам их использования. Подробно рассмотрены требования, предъявляемые к процессу получения стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных веществ, а также вопросы, касающиеся химических и физико-химических свойств тетраметилсвинца. Дан обзор методов аналитического определения алкилгалогенидов свинца и методов получения металлического свинца, а также способов его очистки. В конце первой главы выбраны условия, необходимые для проведения процесса получения изотопно-обогащенного свинца из тетраметилсвинца, обогащенного по одному из изотопов свинца, которые позволили сформулировать задачи диссертационной работы.

Для оценки возможности протекания химических реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами **во второй главе** диссертации был проведен их термодинамический анализ. Проведенные расчёты показали, что все рассматриваемые галогены могут быть использованы для деалкилирования тетраметилсвинца и метилгалогенидов свинца, а протекание этих реакций возможно уже при 298 К.

В качестве галогенирующего агента был выбран бром, использование которого имеет преимущества по сравнению с другими рассматриваемыми галогенами при проведении как реакции деалкилирования тетраметилсвинца (тепловой эффект реакции), так и на последующих технологических операциях (очистка и регенерация с последующим возвратом в цикл).

Анализ имеющихся методов количественного определения метилбромидов свинца, образующихся при деалкилировании тетраметилсвинца бромом в

тетрахлорметане, показал, что с точки зрения чувствительности, точности и времени, затрачиваемом на анализ, наиболее приемлемым является спектрофотометрический метод. Поэтому этот метод был выбран диссертантом для осуществления контроля за образующимися продуктами dealкилирования тетраметилсвинца и скоростью протекания данного процесса. Определение условий спектрофотометрического метода анализа, позволяющие с доверительной вероятностью $P=0,95$ определять минимальные количества метилгалогенидов Рb с дитизоном и 4-(2-пиридилазо)-резорцином с относительной погрешностью измерения, не превышающей 1 %, подробно описаны в третьей главе.

Рассчитанные метрологические характеристики определения метилгалогенидов свинца с дитизоном и 4-(2-пиридилазо)-резорцином, а также ранее неизвестные средние значения молярных коэффициентов светопоглощения могут быть с успехом использованы в заводских лабораториях предприятий, на которых осуществляется производство стабильных изотопов свинца из тетраметилсвинца, что имеет существенное значение для разрабатываемого технологического процесса.

В третьей главе также дана характеристика используемых в работе химических реагентов и их подготовка, а также методики проведения кинетических экспериментов.

В четвертой главе представлены исследования взаимодействия тетраметилсвинца с бромом в тетрахлорметане. Для получения информации о процессах и продуктах dealкилирования тетраметилсвинца бромом в работе использован большой набор современных методов физико-химического анализа (рентгенофазовый и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрия и ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, а также масс-спектрометрия), результаты которых хорошо согласуются между собой.

На основании полученных данных был сделан вывод, что реакция dealкилирования протекает с замещением одной или двух метильных групп в зависимости от мольного соотношения реагентов в интервале температур от 253 до 293 К с образованием двух соединений – триметилбромид свинца и диметилдибромид свинца. Установленные кинетические закономерности процессов ступенчатого dealкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане позволили выбрать условия проведения данного процесса.

Описание разработанного способа получения стабильных изотопов свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца приведено **в пятой главе**. Экономическая оценка разработанного способа с учетом прямых затрат на материалы и электроэнергию показал, что стоимость передела для получения 1 кг металлического свинца из тетраметилсвинца по разработанному способу

составляет 3160 руб. Стоимость 1 кг Pb-208, содержание которого в свинце природного изотопного состава наибольшая - 52,3 %, по литературным данным составляет 126,4 млн. руб. Из сопоставления стоимости стабильных изотопов свинца и химического передела разработанного способа их получения следует, что стоимость химического передела не может оказывать существенного влияния на конечную стоимость стабильных изотопов свинца, а определяется прежде всего стоимостью способов, используемых для разделения изотопов свинца (электромагнитный, лазерный или газоцентрифужный).

По разработанному способу было переработано 5 партий тетраметилсвинца изотопно-обогащенного по отдельным изотомам Pb-208, Pb-207, Pb-206 или Pb-204 общей массой 819 г и получено 616,1 г стабильных изотопов свинца в виде металла. Неоднократное использование разработанного способа подтвердило возможность получения из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца стабильных изотопов свинца с выходом более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

Проведенные исследования позволили сделать обоснованные выводы. Результаты диссертации опубликованы в открытой печати и неоднократно обсуждались на конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы. Диссертация хорошо оформлена, материал изложен понятно.

Работа в целом выполнена на высоком научном уровне, однако, при чтении возникают **отдельные замечания:**

1. Полные ссылки на статьи, которые автор опубликовал по теме диссертации, приводятся в автореферате, но отсутствуют в списке ссылок на литературу диссертации.

2. На стр. 93 диссертации указано, что с увеличением мольного отношения брома к диметилдибромиду свинца от 1,5 до 2,5 значения кажущихся энергий активации реакции уменьшаются с 15,8 до 12,1 кДж/моль, однако автор оставил без объяснения наблюдаемую закономерность.

3. К недостаткам оформления диссертации можно отнести опечатки на стр. 7 где вместо диметилдибромида свинца написано диметилбромида свинца; На стр. 12 написано *в реакторе*, вместо *в реакторе*; Номер таблицы 4.1 приведен на стр. 70, а ее наименование и сама таблица на стр. 71.

Высказанные замечания не принципиальны и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Индыка Д.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой разработан способ получения стабильных изотопов свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Диссертация по объёму фактического материала, своим целям, задачам,

содержанию, научной новизне и методам исследований соответствует п.1 «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п.2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов» и п.4 «Способы и средства разработки, технологических расчетов, проектирования управления технологическими процессами и качеством продукции применительно к производственным процессам получения неорганических продуктов» паспорта специальности 05.17.01-Технология неорганических материалов.

Считаю, что по научно-методическому уровню, научной новизне, практической значимости рассмотренная диссертация отвечает всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.

В диссертации решена актуальная научно-техническая задача и ее автор – Индык Денис Викторович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01-Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

доктор химических наук (05.17.02; 02.00.04)

ведущий координатор научных мероприятий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Левченко Людмила Михайловна

23 ноября 2018 г.

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Телефон: 8 (383) 330-24-28

E-mail: luda@niic.nsc.ru

Подпись д-ра хим. наук Левченко Л.М. заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д-р хим. наук

Герасимов О.А.