

ОТЗЫВ

официального оппонента Розенкевича Михаила Борисовича 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.

Диссертационная работа Индыка Д. В. посвящена разработке технологии получения металлического свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Изотопы свинца применяются в геологии, археологии и медицине, а также в научных исследованиях в виде мишеней для производства сверхтяжелых элементов. Наиболее масштабной областью использования стабильных изотопов свинца может стать его применение в качестве теплоносителя для ядерно-энергетических установок с промежуточным и быстрым спектром нейтронов. Теплоноситель на основе ^{208}Pb характеризуется низким значением величины сечения захвата нейтронов, что позволяет уменьшить массу загружаемого ядерного топлива в реактор. Преимуществом использования изотопа ^{206}Pb в качестве теплоносителя является низкая степень образования высокотоксичных долгоживущих радионуклидов (^{210}Pb , ^{207}Bi , ^{208}Bi и ^{210}Po), что увеличивает безопасность, а также уменьшает затраты на утилизацию РАО.

Для разделения изотопов свинца в центрифужной технологии в качестве рабочего вещества используется тетраметилсвинец. После наработки на разделительных каскадах из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца требуется получить стабильные изотопы свинца в металлической форме, которая наиболее пригодна для хранения и дальнейшего использования. Из-за высокой стоимости изотопов свинца к способу его наработки предъявляются особые требования, связанные с исключением изотопного разбавления, достижением высокой химической чистоты и высокого выхода продукта. В связи с этим поставленная в работе задача, заключающаяся в разработке удовлетворяющей всем этим требованиям технологии получения металлического свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, является актуальной.

Диссертационная работа изложена на 135 страницах, основной ее текст состоит из введения, пяти глав, выводов, включает 50 рисунков и 21 таблицу. Список литературы состоит из 230 наименований источников информации.

Научная новизна работы состоит в определении значений стандартных энтальпий и энтропий образования метилгалогенидов свинца в реакции с тетраметилсвинцом, обосновании использования для деалкилирования тетраметилсвинца брома, подробном изучении реакции бромирования тетраметилсвинца в тетрахлорметане с использованием комплекса данных, полученных современными физико-химическими методами анализа. Исследован химический состав промежуточных и конечных продуктов реакции деалкилирования при разном мольном отношении между реагентами, определены константы скорости отдельных стадий. Определены условия,

при которых единственным продуктом реакции является PbBr_2 , являющийся целевым продуктом для последующего получения металлического свинца.

Практическая значимость работы заключается в разработке и апробировании на Заводе разделения изотопов АО «Сибирский химический комбинат» способа получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, позволяющего в 8-ми стадийном процессе достигнуть выхода продукта более 97 % без его изотопного разбавления при химической чистоте не менее 99,9 %.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе научных и прикладных результатов работы обеспечены использованием совокупности современных физико-химических методов анализа, дополняющих друг друга (рентгенофазовый, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный анализы, спектрофотометрия и ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический методы). Диссертационная работа оформлена качественно, ее построение логично и последовательно вытекает из поставленной цели работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 5 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 индексируемых Scopus и Web of Science, 1 патенте на изобретение, 5 тезисах в материалах конференций. Автореферат отражает содержание диссертации.

Во **введении** обоснована актуальность, степень разработанности темы исследования, сформулирована ее цель, задачи исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, методология исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности, а также апробация на научных конференциях.

Первая глава представляет собой обширный (изложенный на 30 страницах текста) литературный обзор, где проанализированы опубликованные в открытой печати данные по применению изотопов свинца, способах их обогащения. Рассмотрены свойства тетраметилсвинца, способы его переработки и синтеза; аналитические методы определения продуктов деалкилирования тетраметилсвинца галогенами. Формализованы требования, предъявляемые к получению товарных форм стабильных изотопов: минимизация потерь, химическая чистота, исключение изотопного разбавления, вариативность перерабатываемых количеств сырья, доступность реагентов, экономическая целесообразность, безопасность. На основании анализа рассмотренных литературных данных автор формулирует конкретные задачи, которые следует решить в работе.

Во **второй главе** на основании квантово-химических вычислений произведен термодинамический анализ возможных реакций галогенирования тетраметилсвинца, сделана оценка тепловых эффектов реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Несмотря на значительные отличия расчетных величин от известных экспериментальных данных (см. табл. 2.1 на стр. 42) и допущенную автором неопределенность в отнесении данных табл. 2.2 на стр. 44 к экспериментальным

или расчетным величинам, сделанный автором выбор в пользу использования в качестве наиболее приемлемого галогенирующего агента брома, основанный на минимизации возможных потерь изотопно обогащенного свинца, представляется обоснованным.

В третьей главе приведено описание используемых химических реагентов и способов их подготовки. Кратко описаны методики идентификации продуктов реакции бромирования тетраметилсвинца физико-химическими методами: рентгенофазовым, термогравиметрическим и дифференциально-термический методами, а также методами ИК и хроматомасс-спектро스코пии. Основное внимание в главе уделено методике количественного спектрофотометрического определения продуктов бромирования. В заключительной части главы изложена методика исследования кинетики реакции деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане. Следует отметить, что все использованные методики многостадийны, и в этой связи, с точки зрения оппонента, следовало бы больше внимание уделять оценки погрешностей каждой из них.

В четвертой главе были изучены продукты взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 в интервале температур 253-293 К при мольных соотношениях от 0,1 до 2,5. Полученные данные говорят о том, что в исследуемых условиях последовательно образуются $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, при этом PbBr_2 не образуется. В результате кинетического исследования реакции образования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ были определены константы скорости реакции, а также оценены величины кажущаяся энергия активации. При мольном отношении Br_2 и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 1 до 2,5 основным продуктом реакции является $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, причем скорость реакции лимитируется диффузионными процессами. Далее была изучена кинетика образования PbBr_2 при мольном отношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от 1,5 до 2,5 при в диапазоне температур от 313К до 348К.

С целью изучения возможности получения изотопно-обогащенного металлического свинца из тетраметилсвинца исследован процесс пиролиза метилгалогенидов свинца. Было показано, что процесс пиролиза сопровождается образованием в процессе термического разложения газообразного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, переходящего в газовую фазу. При получении изотопно обогащенного свинца это будет приводить к большим (25-30%) потерям продукта. На основании этого автор делает вывод о том, что для прямого пиролитического получения изотопно-обогащенного металлического Pb процесс пиролиза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ применять нецелесообразно, и бромирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ необходимо проводить таким образом, чтобы конечным продуктом реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ бромом в CCl_4 являлся PbBr_2 , для чего необходимо использовать мольное отношение Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не менее 4.

В пятой главе представлена принципиальная, а также аппаратурно-технологическая схема способа получения изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащённого тетраметилсвинца с начальной стадией деалкилирования бромом при его мольном отношении к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равном 4. Схема включает в себя последующие стадии дистилляционной очистки

$PbBr_2$ при изменяющейся температуре от 623 до 1123K, восстановления свинца в водном растворе борогидрида калия при комнатной температуре и восстановительной плавки свинца в кварцевой лодочке при температуре 923K в атмосфере водорода. Практическая реализация этой схемы была осуществлена на АО «Сибирский химический комбинат» при химической переработке партий изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Приведенные в работе результаты показывают, что полученный продукт имеет химическую чистоту не менее 99, 9% при выходе обогащенного свинца не менее 97%.

Замечания по содержанию работы.

1. С точки зрения оппонента, проведенные автором квантово-механические расчеты требуют более критического анализа и вряд ли заслуживают включения в первый вывод работы формулировки «...проведена оценка термодинамической вероятности реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами, которая показала необратимость реакции деалкилирования». Представляется, что необратимость этой реакции - известный факт.
2. Учитывая большой тепловой эффект при взаимодействии брома с $Pb(CH_3)_4$ вызывает сомнение точность поддержания температуры в кювете, используемой для кинетических экспериментов. Поэтому, например, данные по константам скорости, приведенные в табл. 4.3 и далее в тексте на стр.78, помимо несоответствия в количестве указанных знаков в самом значении и погрешности в ее величине ($0,071 \pm 0,0003$ и $0,073 \pm 0,0006$), вряд ли могут быть использованы для расчета наблюдаемой энергии активации, величина которой составила 2,2 кДж/моль.
3. Все основные эксперименты с исходным $Pb(CH_3)_4$ проведены при мольном отношении Br_2 и $Pb(CH_3)_4$ не выше 2,5, не приводящем к образованию в качестве целевого продукта $PbBr_2$. Остается непонятным, почему не были проведены эксперименты при исходном мольном отношении ≥ 4 , которое затем используется в укрупненных экспериментах главы 5.
4. На стр. 50 в разделе «Определение концентрации Pb в рабочем растворе $Pb(CH_3)_4$ » в 3-ем абзаце не поясняется термин «промывные воды», и кроме того, не объясняется, почему в приготовленном растворе содержание свинца всего лишь около 10 мг, хотя по описанной выше методике его приготовления следовало ожидать величину примерно в 6 раз больше.
5. Как и во всякой другой работе, в ней содержатся неудачные выражения и грамматические погрешности. Например, на странице 7 в п. 3 слово «кажущейся» следует заменить на «кажущихся», на странице 12 словосочетание «в реакторе» в предпоследнем абзаце следует писать раздельно. Кроме того, у оппонента вызывает недоумение использование в работе термина «мешальник».

Сделанные замечания, тем не менее, не изменяют общей положительной оценки работы, которая выполнена на высоком научном уровне. В работе содержится подтвержденное па-

тентом РФ решение поставленной задачи эффективной переработки изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, Диссертация Индыка Д. В. соответствует критерию внутреннего единства. Полученные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие как практическое, так и научное значение. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.01-Технология неорганических веществ в части формулы специальности п.1, п.2, п.4) и области исследований (п.1, п.4, п.6).

Считаю, что диссертация Индыка Д.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, по актуальности, новизне, практической значимости соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Индык Денис Викторович**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент д-р хим. наук, профессор,
зав. кафедрой технологии изотопов и водородной
энергетики ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева

Розенкевич Михаил Борисович

26 ноября 2018 года

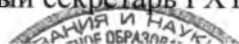
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Тел. 8-495-944-30-82, эл. почта – rozenkev@rctu.ru

Подпись профессора Розенкевича М. Б. заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.