

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

№ _____
на № _____ от _____

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН

В. К. Иванов

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу ИНДЫКА ДЕНИСА ВИКТОРОВИЧА на тему «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 способа получения стабильных изотопов свинца в металлической форме при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Стабильные изотопы свинца применяются в настоящее время в геологии и археологии в качестве эталонов для датирования объектов, в медицине как стартовый материал для синтеза радионуклидов таллия-201, висмута-205 и висмута-206, а также в научных исследованиях в виде мишеней для производства сверхтяжелых элементов. В настоящее время масштабы получения стабильных изотопов свинца незначительны и спрос на них на рынке не постоянен. Однако в перспективе за счет своих ядерно-физических и теплофизических свойств стабильные изотопы свинца могут быть использованы в реакторах на быстрых нейтронах в качестве теплоносителя. Наиболее востребованным может оказаться свинец-208, содержание которого в природной смеси изотопов составляет 52,35 % и который обладает чрезвычайно низким сечением радиационного захвата нейтронов в области малых и промежуточных энергий нейтронов (5 эВ - 50 кэВ). Его использование в качестве теплоносителя приведет к экономной загрузке реакторов ядерным топливом, а также к расширенному воспроизводству ядерного топлива и трансмутации долгоживущих

радиотоксичных отходов атомной энергетики. В этом случае потребуется значительные количества свинца, так для реактора с тепловой мощностью 700 МВт потребуется около 500 т металлического свинца-208. Возможно применение в качестве теплоносителей и других моноизотопов свинца – 206 или 207. Их использование позволит снизить накопление в теплоносителе высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, таких как свинец-210, свинец-205, висмут-207, висмут-208 и полоний-210, до безопасного уровня.

Для разделения стабильных изотопов свинца используется метод газового центрифугирования, который характеризуется высокой производительностью и безопасностью. В качестве рабочего вещества при разделении используется летучее соединение – тетраметилсвинец, из которого после разделения с заданной кратностью обогащения требуется получить стабильные изотопы свинца в виде металла. Их получение осложняется тем, что изотопы свинца дороги и их потери не допустимы. Кроме этого, при использовании изотопов свинца в качестве теплоносителя требуется дополнительно и их химическая чистота с минимальным количеством примесей. Известные на данный момент способы разложения тетраметилсвинца не соответствуют предъявляемым требованиям ни по выходу металлического свинца, ни по его химической чистоте. Поэтому существует необходимость в разработке способа переработки изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, позволяющего получать стабильные изотопы свинца в металлической форме с минимальными потерями и высокой химической чистотой.

Все это позволяет считать диссертационная работу Индыка Д.В. **актуальной** и перспективной.

Научная новизна определяется следующим. Основной стадией химической переработки тетраметилсвинца обоснованно была выбрана реакция его dealкилирования с использованием раствора брома в тетрахлорметане. Первые исследования данной реакции проводились в начале прошлого века, когда отсутствовали современные методы анализа. Поэтому в диссертационном исследовании с использованием современных физико-химических методов анализа – спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа – были получены новые данные о закономерностях образования продуктов этой реакции в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов и температуры. В результате было установлено, что состав промежуточных продуктов dealкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане в выбранном диапазоне температур определяется мольным соотношением тетраметилсвинца и брома. При мольных соотношениях «бром/тетраметилсвинец» от 0,1 до 1 при dealкилировании образуется триметилбромид свинца; с увеличением мольных соотношений от 1 до 2,5 образуется смесь продуктов, состоящая из триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца; при больших соотношениях образуется только диметилдибромид свинца.

Ранее кинетика бромирования тетраметилсвинца была изучена только в метиловом спирте. Поэтому в диссертационной работе впервые получены данные о кинетике dealкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане.

Установлено, что стадия жидкофазного бромирования описывается кинетическим уравнением второго порядка, Определена кажущаяся энергии активации.

Изучена кинетика dealкилирования твёрдых триметилбромида свинца и диметилбромида свинца раствором брома в тетрахлорметане и определены активационные параметры.

К моменту начала работы над диссертацией как в российских, так и зарубежных научных изданиях, а также в патентной литературе отсутствовали сведения о способе получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Поэтому научной новизной обладает также и разработанный способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %. Данный способ защищен патентом РФ.

Диссертация Индыка Д.В. построена традиционно и имеет введение, пять глав, заключение, список литературы, включающий 230 наименований. Общий объем работы составляет 135 страниц, содержит 50 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе работы представлен литературный обзор применения изотопов, способов обогащения свинца; свойств, способов переработки и аналитических методов определения продуктов галогенирования тетраметилсвинца.

Во второй главе, с применением квантово-химических расчетов, проведен термодинамический анализ реакций галогенирования тетраметилсвинца.

В третьей главе дана характеристика используемых в исследовательской работе химических реагентов и их подготовка к работе, описаны методики получения продуктов dealкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане и методы их физико-химического анализа с использованием рентгенофазового, атомно-эмиссионного и элементного анализов, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии, термогравиметрического и дифференциально-термического методов, а также масс-спектроскопии.

В четвертой главе представлены результаты исследований продуктов dealкилирования тетраметилсвинца бромом и кинетических закономерностей их образования.

В пятой главе приводится детальное описание получения стабильных изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца; приведена схема, аппаратно-технологическая схема, а также условия проведения технологических стадий процесса. Дана оценка экономическим характеристикам способа, а также представлены данные о переработке партий изотопно-обогащенного тетраметилсвинца в рамках договорных работ с АО «Сибирский химический комбинат».

Не перечисляя все основные результаты диссертационной работы, отметим наиболее существенные из них, которые определяют **теоретическую и практическую значимость работы.**

На основании квантово-механических расчетов установлены значения энтальпий образования и энергий диссоциации галогенидов триметилсвинца, дигалогенидов диметилсвинца, тригалогенидов метилсвинца, которые являются основой для термодинамических расчетов.

Установлено, что состав промежуточных продуктов dealкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрагидрометане в интервале температур от 263 К до 293 К определяется мольным соотношением реагентов.

Установлено, что при нагревании метилбромидов свинца их разложение сопровождается частичной возгонкой и образованием газообразного тетраметилсвинца, поэтому для получения изотопного металлического свинца использование процесса пиролиза метилбромидов свинца нецелесообразно из-за увеличения вероятности потерь изотопно-обогащенного материала.

Установлено, что первая стадия бромирования описывается кинетическим уравнением второго порядка, а последующие стадии бромирования протекают в диффузионных областях реагирования.

Разработан способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.

На последнем хотелось бы остановиться особо, так как разработанный способ позволяет получать стабильные изотопы свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца в виде чистого металла с минимальными потерями без изотопного разбавления, а именно с химической чистотой не менее 99,9 % масс. при суммарных потерях по металлическому свинцу не более 3 %.

Разработанный способ прошел апробацию при выполнении научно-исследовательских работ между Томским политехническим университетом и Сибирским химическим комбинатом. В результате было получено образцы всех четырех стабильных изотопов свинца в металлической форме.

Расчет прямых затрат на материалы и электроэнергию показал, что стоимость получения 1 кг металлического свинца из тетраметилсвинца составляет 3160 руб. и, соответственно, химический передел не может оказывать существенного влияния на конечную цену стабильных изотопов свинца. Таким образом, высокая стоимость стабильных изотопов свинца определяется прежде всего стоимостью способов, используемых для их разделения.

Степень достоверности и качество полученных в диссертационной работе научных и прикладных результатов работы подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, дополняющих друг друга (рентгенофазовый, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный анализы, спектрофотометрия и ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический методы), а также использованием современных способов статистической обработки результатов экспериментов.

Вместе с тем, по работе есть несколько замечаний:

1. В работе не отражены преимущества и недостатки Br_2 в сравнении с другими бромирующими агентами (HBr , BrCCl_3 и др.).
2. Термодинамические величины (энергия Гиббса и тепловой эффект реакции) реакций галогенирования тетраметилсвинца и полупродуктов в главе 2

рассчитаны только для стандартных условий, что не позволяет в полной мере оценить параметры процесса галогенирования в более широком интервале температур.

3. Описание процесса синтеза тетраметилсвинца в литературном обзоре занимает излишне много места.
4. В описании схемы (глава 5, рисунок 5.1) недостаточно раскрыты следующие операции: газоочистка, утилизация KBr , CH_3Br , H_3BO_3 , HBr , что может значительно отразиться на экономических показателях разработанного способа.

Указанные замечания не имеют принципиального значения и не ставят под сомнение достоверность проученных результатов и корректность выводов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 13 научных работах, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 индексируемых Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 5 тезисах в материалах конференций.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, выводы. Сочетание тематики диссертации, формулировок ее целей, научной новизны, областей отражения результатов и используемых методов подтверждают соответствие диссертации специальности, по которой она представлена к защите: 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Научные результаты диссертации могут быть использованы предприятиях и в учреждениях, занимающихся изотопной тематикой: АО «Сибирский химический комбинат», АО ПО «Электрохимический завод», ИХВВ РАН, НИЦ "Курчатовский институт", РХТУ им. Д.И. Менделеева, АО «ВНИИХТ», НИЯУ МИФИ, «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», АО «ВНИИНМ».

Диссертационная работа представляет собой выполненное на современном научном уровне законченное исследование, в котором решена задача создания способа получения металлического свинца из летучих соединений свинца и которое вносит существенный вклад в развитие технологии неорганических веществ. Работа написана понятно, по структуре логична и соответствует установленным требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По своему содержанию работа соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (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; п.4 Способы и средства разработки, технологических расчетов, проектирования управления технологическими процессами и качеством продукции применительно к производственным процессам получения неорганических продуктов), а Индык Д.В., несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании лаборатории металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук 18.11.2018 года (протокол №_17).

Заведующий лабораторией
металлокомплексного катализа ИОНХ РАН
член-корреспондент РАН,
д-р хим. наук

Гехман Александр Ефимович

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Тел: (495) 952-07-87

Факс: (495) 954-12-79

e-mail: info@igic.ras.ru

С. Гехман

18.11.2018

ИОНХ РАН

