

ОТЗЫВ

официального оппонента Чуппиной Светланы Викторовны на диссертацию Яничевой Наталии Юрьевны на тему: «Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертационная работа Яничевой Наталии Юрьевны посвящена исследованию химических и физико-химических основ технологического процесса, разработке способов и последовательности технологических операций и процессов гидротермального получения титаносиликатных сорбентов группы иванюкита, изучению свойств и установлению областей их применения. Особое внимание уделено определению оптимальных условий перевода радиоактивных осадков, образовавшихся при применении синтезированных неорганических продуктов, в радиационно, химически и механически устойчивую минералоподобную многофазную титанатную керамику.

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена в первую очередь огромным разнообразием жидких радиоактивных отходов и недостаточной эффективностью действующих в РФ технологий их очистки, концентрирования и захоронения. По-прежнему сохраняется зависимость от зарубежных поставок сорбентов, есть острая необходимость в импортозамещающих неорганических ионообменных материалах, нужны энергоэффективные технологии надежной иммобилизации радионуклидов в долговечные инертные компактные матрицы. Кроме того, на Кольском полуострове, в Мурманской области есть доступное сырье, и сосредоточены огромные количества отходов горнодобывающих предприятий, которые могут быть использованы для решения поставленных задач.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Яничевой Н.Ю., высокая.

Подготовлен добротный аналитический обзор на 28 страниц и выводы к нему, в обзоре приведено 8 рисунков и 7 таблиц, для его составления

использовано более 120 источников информации. Проведенный анализ мирового и отечественного опыта получения титаносиликатов фармакосидеритового типа позволил Яничевой Н.Ю. выбрать основные направления исследований, а именно разработку принципиальной схемы направленного синтеза синтетических иванюкитов как сорбентов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr гидротермальным методом и разработку технологии фиксации радионуклидов в титанатной керамике с использованием синтезированных сорбентов в качестве прекурсоров.

Кристаллохимические исследования природного тригонального натриевого иванюкита, его синтетических аналогов, производных от него протонированных форм иванюкита с кубической структурой (в т.ч. безкалиевых форм), цезийзамещенного иванюкита с использованием методов кристаллооптики, монокристалльного рентгеноструктурного и порошкового рентгенофазового анализа позволили глубже понять детали катионообменного процесса в природных и синтетических титаносиликатах группы иванюкита, объяснить различия в кинетике диффузии катионов тонкими особенностями кристаллической структуры и химической связи в природных и синтетических пористых титаносиликатах.

Исследование морфологии продуктов гидротермального синтеза в системе тетрагидроксид титана – пероксид водорода – щелочной кремнийсодержащий раствор позволило выбрать в качестве титансодержащего прекурсора более безопасные и стабильные (по сравнению с тетрагидроксидом титана) хлоридные растворы пероксокомплексов титана. На примере этой системы показано влияние мольных соотношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, концентрации NaOH , Ti^{4+} , времени реакции, температуры и давления, многократного использования щелочного кремнийсодержащего раствора на состав, структуру и морфологию (в т.ч. удельную поверхность и характеристики порового пространства) синтетических иванюкитов, а также практический выход продуктов гидротермального синтеза. Установлены условия синтеза монофазных иванюкитов и их калиевых, цезиевых аналогов, а также медьсодержащего иванюкита, монофазных ниобий-титановых аналогов и полифазных ниобийсодержащих композиций. Синтезированные продукты

охарактеризованы данными порошкового РФА, химического анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, СЭМ, ИК спектроскопии, а также характеристиками порового пространства.

Диссертантом представлены данные, дающие возможность оценить перспективы промышленного получения сорбентов группы иванюкита. Составлены:

- принципиальная технологическая схема получения новых сорбентов на основе хлорной переработки ловозерского лопарита и сернокислотной переработки магнезиально-железистых шлака комбината «Печенганикель»;
- аппаратурно-технологическая схема синтеза и рекомендации по выбору оборудования;
- материальный баланс стадий синтеза, фильтрации и промывки, сушки тригонального иванюкита и оценены ориентировочные затраты на сырье и материалы.

Исследование ионообменных свойств синтетических иванюкитов и его модификаций в отношении ионов Cs^+ , двухвалентных (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}) и трехвалентных катионов (Ce^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+}) в статических условиях позволило для этих новых сорбентов:

- определить условия эффективного извлечения Cs^+ и Sr^{2+} (интервалы pH, допустимый уровень солевого фона);
- установить стадийный характер обмена щелочных катионов, содержащихся в этих синтетических иванюкитах;
- построить ряды селективности.

Высокая селективность синтезированных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного состава подтверждена результатами исследований ИФХЭ РАН.

Методами ДСК, ТГА, ДТГ, терморентгенографии оценена возможность использования Cs-, Sr- и Cs-Sr-форм синтетического иванюкита в качестве прекурсора титанатной керамики. Показано, что в интервале 600–900 °С происходит переход сорбентов, содержащих радионуклиды, в титанатную керамику; разрабатываемый в диссертации подход позволяет в 250 раз сократить объем опасных жидких отходов.

Таким образом, выводы работы базируются на грамотно спланированном и тщательно проведенном эксперименте, достаточной апробации результатов, опираются на многосторонние данные современных методов исследования, глубокий анализ полученных результатов. **Выводы по диссертации достоверны** и возражения не вызывают.

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении закономерностей технологии получения сорбентов на основе иванюкита и его модификаций из доступного минерального сырья и техногенных отходов Мурманской области, а также в определении кинетики обменных реакций между иванюкитами-сорбентами и водными растворами солей и выявлении условий для оптимального проявления их ионообменных свойств.

Практическая значимость диссертации Яничевой Наталии Юрьевны заслуживает достаточно высокой оценки.

Разработана и апробирована технология новых сорбентов. Предложена схема перевода отработанных сорбентов с извлеченными радионуклидами Cs^+ и Sr^{2+} в минералоподобный материал.

Вопросы и замечания по работе:

1) На стр. 88 диссертации при описании операции приготовления щелочного реагента упоминается использование воды. Требования по водоподготовке для этой операции не оговорены. Следовало бы это сделать.

2) В разделе 5.3 приведены данные по материальному потоку для получения 1 кг тригонального иванюкита с использованием тетрахлорида титана без добавки пероксида водорода, хотя разработанная технология предполагает использование данного реагента. В примечании на стр. 91 указано, что дополнительное использование пероксида водорода приведет к увеличению стоимости сорбента на 30 % (расчет не приведен). Поясните, вклад этого реагента в оценку экономической составляющей технологии, разработанной в рамках диссертационной работы.

3) Уточните, какие гарантии надежной фиксации радионуклидов в составе разработанной титанатной кермики на основе прекурсоров группы иванюкита с извлеченными радионуклидами, можно привести. Полученный спеченный материал имеет некоторую радиоактивность, есть ли какие-нибудь

данные по его активности? Какие характеристики полученной керамики удалось определить? Известно ли что-нибудь о пористости, прочности этого нового материала?

Плотность, пористость, прочность материала – между ними существует взаимосвязь. Кроме того, снижение температуры и продолжительности термообработки обычно приводит к снижению прочности, увеличению пористости керамик. Судя по данным из раздела 7 диссертации (в частности таблицы 7.4), при относительно низких температурах (1000 °С, 2 ч) спеканием без предварительного прессования или других операций, направленных на получение высокопрочной беспористой керамики, получен сравнительно легкий минералоподобный материал. Поясните, дальнейшее нагревание при 1000 °С или повышение температуры спекания может привести к более высоким значениям потерь сорбированных радионуклидов?

4) Работа, в целом, написана очень хорошим научным языком, грамотно, хорошо структурирована, но опечатки, пунктуационные и орфографические ошибки всё же встречаются.

В целом, сделанные замечания не снижают хорошего впечатления от выполненного научного исследования, диссертант сможет учесть эти замечания в дальнейшей работе.

Диссертация и автореферат оформлены аккуратно. Диссертационная работа хорошо апробирована, имеется 18 публикаций и 2 патента РФ. Автореферат и работы диссертанта, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают ее содержание.

Учитывая все перечисленное, считаю, что диссертация Яничевой Н.Ю. является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит новое решение актуальной научной задачи, имеющей большое значение для технологии неорганических веществ, сорбционных материалов, химии твердых растворов на основе каркасных титаносиликатов.

Диссертационная работа Яничевой Наталии Юрьевны на тему: «Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов», полностью соответствует специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ», и требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Яничева Наталия Юрьевна – достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия,
доцент по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов,
научный руководитель химических технологий ООО «Группа НМП» – управляющая организация
АО «Нева металл посуда»

Чуппина С.В.

Адрес: 195067, Россия, Санкт-Петербург,
пр. Маршала Блюхера, 78 лит. Н
Тел.: 8(951)667-55-95 E-mail: tchoup@mail.ru

14.09.2017

Подпись доктора химических наук, доцента Чуппиной Светланы Викторовны заверяю:

Исполнительный директор ООО «Группа НМП»

Котов С.Б.

