

**«УТВЕРЖДАЮ»**

**Первый проректор**

**Федерального государственного**

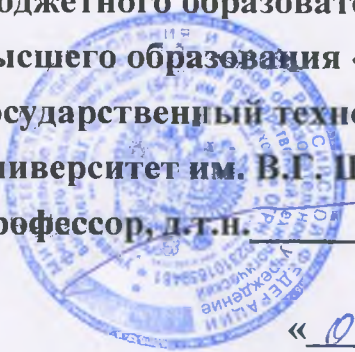
**бюджетного образовательного учреждения**

**высшего образования «Белгородский**

**государственный технологический**

**университет им. В.Г. Шухова»**

**профессор, д.т.н. Н.А. Шаповалов**



**« 05 » сентября 2017 г.**

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу Яничевой Наталии Юрьевны

«Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Одной из проблем современной технологической цивилизации является проблема безопасного обращения и захоронения жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Продукты переработки отработанного ядерного топлива АЭС, транспортных реакторов атомных подводных лодок и др. представляют собой растворы высокого уровня активности, содержащие чрезвычайно разнообразный спектр химических элементов. В случае наиболее распространённых реакторов ВВЭР-типа особую экологическую опасность представляют радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . В настоящее время поиск решения проблемы безопасного применения в промышленности и изоляции ЖРО направлен на сокращение их количества путем концентрирования и удержания радионуклидов внутри устойчивых минералоподобных матриц с их последующим безопасным много барьерным захоронением. Однако, несмотря на большое разнообразие разработанных видов матриц для долговременной фиксации радионуклидов, ни один не гарантирует надёжной фиксации радионуклидов в их составе. Поэтому поиск новых матриц, проводимый в диссертационной работе

Яничевой Н.Ю. весьма важен. В работе получены титаносиликатные сорбенты группы иванюкита, способные после насыщения радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , в процессе термической обработки претерпевать фазовые превращения с образованием керамических форм, в которых радионуклиды равномерно распределяются в матрице в фазы, аналогичные минералам голландита, пирохлора, таусонита, рутила и других титанатов. Такие формы являются чрезвычайно устойчивыми к внешним воздействиям (высокие температуры, кислоты и щелочи).

Помимо этого, для подробного исследования сорбционных и термических свойств редких минералов группы иванюкита, их синтетических аналогов, способных полностью обменивать свои внекаркасные катионы на катионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , и практического использования сорбентов, диссертанту было необходимо разработать доступные способы синтеза данных титаносиликатов. Исходя из этого, автором была предложена композиция для получения минералов группы иванюкита из сырья Мурманской области: на основе  $\text{TiCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , получаемых из лопаритового и титанитового концентратов Ловозерского и Хибинских месторождений. В ходе проведенных исследований по синтезу данных титаносиликатов автором была установлена зависимость формирования иванюкита от времени, *PT*-параметров синтеза, pH и концентрации исходных растворов.

В этом плане **актуальность исследований** Яничевой Наталии Юрьевны «Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов» несомненна и посвящена решению проблем современного функционального материаловедения, технологии неорганических веществ, а также переработки ЖРО.

**Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 160 страницах и написана хорошим литературным языком; содержит 43 таблицы, 62 рисунка и 3 приложения. Список цитируемой литературы включает 167 источников.

Целью представленной работы являлась разработка технологий гидротермального синтеза иванюкита (SIV) и его модификаций из доступного сырья и отходов Кольских горнодобывающих предприятий Мурманской области, изучение сорбционных свойств полученных продуктов по

отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , а также определение оптимальных условий перевода образовавшихся радиоактивных осадков в титанатную керамику. Предложенные технологии обладают научной новизной и важными практическими преимуществами.

Реализация поставленных цели и задач позволяет создать технологические основы целенаправленного получения новых сорбентов из доступного сырья Мурманской области.

В основу диссертационной работы легли экспериментальные исследования автора и их сопоставление с другими исследованиями, проведенными зарубежными и отечественными учеными, по структуре, синтезу, составу и обменным свойствам природных минералов группы иванюкита, открытых в Хибинском массиве, имеющих микропористый каркас, содержащий трёхмерную систему каналов и их синтетических аналогов. Такие материалы мало изучены для практического применения, ввиду своей чрезвычайной редкости в природе и трудностей синтеза.

Диссертант вынесла на защиту научно и практически важные положения: результаты по установлению механизма катионного обмена между иванюкитом- $\text{Na-T}$  и раствором  $\text{CsCl}$ , показав, что сначала происходит удаление части натрия из каналов титаносиликатного каркаса с перемещением катионов калия в центральную позицию, частичным протонированием титаноокислородных кластеров и переходом соединения в кубическую модификацию, а затем обмен катионов калия на катионы цезия уже без изменения позиции катиона щелочного металла и симметрии титаносиликатного каркаса; условия гидротермального синтеза монофазных SIV и их Cs- и Nb-модификаций с использованием минерального и техногенного сырья Кольского полуострова, с возможным использованием остаточного раствора после синтеза в обороте; результаты по сорбции  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на SIV из растворов различного катионного состава, показавшие, что сорбция происходит в широком диапазоне pH за 2-10 минут, что позволяет использовать данный сорбент в технологии селективного извлечения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из ЖПО и кубовых остатков ВВЭР- и РБМК-типов. Найденные условия перехода SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику, состоящую из рутила, таусонита и сложных титанатов со структурой пирохлора, голландита и лейцита позволяют использовать SIV в технологии прямой переработки

ЖРО в титанатную керамику Синрок-типа с сокращением объёма радиоактивных отходов на 2-3 порядка.

Работа построена традиционно, выстроена логично и по своему содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования. Диссертант аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практической значимости работы, дает обоснование выбранного пути исследований.

**Первая глава (литературный обзор)** включает краткую характеристику титаносиликатов фармакосидеритового типа (ТСФТ): данные по кристаллохимии, способам синтеза и их ионообменным свойствам. Проанализированы положительные и отрицательные стороны известных способов получения ТСФТ. Приведены данные по составам, типам и методам переработки ЖРО и окончательной иммобилизации радионуклидов. Изучены характеристики неорганических сорбционных материалов, используемых для извлечения радионуклидов из ЖРО и их дальнейшей локализации в твёрдой форме посредством цементирования, битумирования, остекловывания и получения керамики. Установлено, что в настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку ЖРО с возможностью дальнейшего длительного содержания продуктов очистки в стабильном состоянии.

**Вторая глава** является методической, в ней представлено описание аппаратуры, методов исследований, методик вскрытия титаносиликатных порошков и керамик на их основе, приведены используемые в работе реактивы, материалы и продукты переработки минерального сырья месторождений Мурманской области.

**В главах 3-7 отражено содержание работы,** основные экспериментальные результаты и их обсуждение. Следует отметить, что исследования выполнены диссертантом на высоком научном уровне. Подробно описаны все используемые способы получения рассматриваемых объектов и методы анализа их структуры, их сорбционных и термических свойств. Результаты изучения кристаллической структуры иванюкита-Na-T,

иванюкита-К и его Cs-замещённой формы, позволили более полно понять особенности процесса ионного обмена в титаносиликатах группы иванюкита; описать и научно обосновать экспериментально разработанные способы получения синтетических аналогов всей группы природных иванюкитов (SIV-T, SIV-C, SIV-K, SIV-Cu), а также неизвестных в природе SIV-Cs, SIV:Nb-T и SIV:Nb-K. Технологическая схема синтеза SIV и его модификаций из сырья Мурманской области включает также данные по аппаратурно-технологическому обеспечению производства сорбентов и материальному потоку. Исследование ионообменных свойств SIV и его модификаций, а также их термического преобразования в устойчивую минералоподобную титанатную керамику Синрок-типа показывают возможность перевода реальных ЖРО водо-водяных реакторов ядерных подводных лодок в титанатную керамику при помощи SIV.

Проведенные исследования вносят вклад в развитие технологии неорганических веществ, пополняя сведения о новых функциональных материалах и технологиях их получения.

**Достоверность** полученных результатов и обоснованность выводов обеспечивается корректностью постановки задач, комплексными исследованиями с использованием современных подходов к изучению кристаллических соединений и общепризнанно высокой квалификацией специалистов в области минералогии, химической технологии, материаловедения, кристаллохимии и радиохимии, участвовавших в получении и интерпретации результатов. Достоверность подтверждена сходимостью результатов параллельных опытов, сопоставимостью полученных результатов с использованием различных методов исследования для природных и синтетических аналогов с данными других авторов по аналогичным сорбентам, а также обсуждением результатов исследований на международных и российских конференциях, публикациями в рецензируемых изданиях.

**Научная новизна и основные научные результаты** диссертационной работы определяется формированием базы экспериментальных данных, дающих представления об основных стадиях разработанных способов и технологии синтеза новых титаносиликатных сорбентов.

К основным результатам диссертационных исследований, обладающих научной новизной, относятся следующие положения и разработки соискателя,

некоторые из которых можно классифицировать как полученные впервые: уточнена кристаллическая структура иванюкита-Na-T, решена кристаллическая структура иванюкита-K и иванюкита-Cs, подтверждена идентичность кристаллических структур иванюкита-Na и SIV, а также соответствующих обменных форм методом Ритвельда; определены оптимальные условия кристаллизации SIV в гидротермальных системах различного состава; определены механизм протекания сорбции на SIV и кинетика обменных реакций между SIV и водными растворами различных солей, а также изучено влияние макропримесей на сорбцию цезия и стронция на SIV; определены пределы термической устойчивости SIV и его модификаций, а также кинетика титанатного минералообразования при прокаливании SIV-Cs, SIV-Sr, SIV-CsSr и SIV-CsSr+LT-CsSr.

Полученная диссертантом совокупность экспериментальных сведений о физико-химических закономерностях процессов синтеза титаносиликатов группы иванюкита и установление взаимосвязи между составом, структурой, свойствами, условиями синтеза, являются оригинальными и вносят существенный вклад в решение актуальных проблем экологической безопасности, технологии неорганических веществ и химического материаловедения, по получению перспективных функциональных материалов.

Полученные результаты обладают практической значимостью для науки и производства, что позволяет осуществлять целенаправленный синтез новых сорбентов цезия и стронция со специальными функциями.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, вносят вклад не только в развитие технологии неорганических веществ, но и обладают в высокой степени практической значимостью для науки и производства. Разработаны новые схемы гидротермального синтеза SIV; обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования остаточного после синтеза Na-K-Si-раствора в обороте; определены условия и кинетики сорбции  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  из модельных и реальных ЖРО различного состава на SIV; получены новые, не существующие в природе, Nb-содержащие SIV, ещё более устойчивые в кислых и щелочных средах; определены условия перевода SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику.

Результаты диссертационной работы Яничевой Н.Ю. могут быть использованы в проведении научных исследований в ведущих научно-исследовательских центрах и университетах материаловедческой направленности, в учебном процессе следующих организаций: Санкт-Петербургском ГТУ (ТИ), Российском ХТУ им. Д.И. Менделеева, Томском государственном университете, Томском политехническом университете, Радиевом институте им. В.Г. Хлопина, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также в лабораториях «РосРАО» и других заинтересованных организациях и предприятиях.

**К работе имеются следующие замечания:**

1. Важным преимуществом получения SIV, по предложенной автором схеме, является использование остаточного после синтеза раствора в обороте. Однако из текста диссертации не ясно, почему для синтеза SIV выбрана система со столь большим исходным содержанием кремния, натрия и калия относительно титана ( $1\text{Ti}:(4.3-6.0)\text{Si}:(6.4-8.7)\text{Na}:(0.8-1.2)\text{K}$ ) (с. 63, 64), заметно отличающегося от их стехиометрического соотношения в полученном продукте ( $1\text{Ti}:0.75\text{Si}:(0.5-0.75)\text{Na}:0.25\text{K}$ ).
2. Автором получены синтетические аналоги иванюкита (SIV) из композиции на основе тетрахлорида титана; подробно исследована морфология продуктов, кинетика кристаллизации, предложена технологическая схема получения SIV и др. с использованием данного соединения. Почему в исследованиях автор использовал именно тетрахлорид титана? Может ли для синтеза SIV в качестве источника титана быть использована любая его соль? Тетрахлорид титана будет достаточно сложно использовать при промышленном производстве сорбента.
3. В работе было проведено испытание SIV на реальных объектах (ЖРО водо-водяных реакторов ядерных подводных лодок ФГУП РосРАО), которое показало, что данный сорбент может быть успешно использован для глубокой очистки растворов ЖРО от радионуклидов цезия и стронция. Однако в работе не приводятся сравнительные данные сорбционных характеристик полученного нового сорбента SIV и уже используемых в промышленности, таких как клиноптилолит, термоксид и др. Было бы интересно сравнить SIV с данными сорбентами в аналогичных условиях на одних и тех же объектах;

4. В диссертационной работе не приводятся данные по возможности получения гранулированного продукта, который является более технологичным для очистки ЖРО на предприятиях, использующих колонные аппараты.

5. На рис. 4.17 (ИК-спектр  $\text{SIV:Nb-K}$ ) не указаны группы атомов, соответствующие определенным длинам волн.

6. С. 102. рис. 6.6 к сожалению, в тексте отсутствует объяснение характера зависимости, представленной на этом рисунке.

7. на с. 55, 56 и др. указано, что  $\text{K}_{1,5}[\text{Ti}_4\text{O}_{50}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 3,45\text{H}_2\text{O}$  является структурной формулой иванюкита К. Однако, согласно сложившейся традиции, структурные формулы веществ выглядят несколько иначе, с учетом химических связей.

Тем не менее, указанные замечания не затрагивают сущности диссертационной работы Яничевой Н.Ю., не влияют на общую положительную оценку работы, которую отличает целостность, фундаментальность подходов и достоверность полученных результатов.

Выводы, сделанные по работе, отвечают поставленным целям и задачам, а также позволяют дать рекомендации по развитию физико-химических основ технологии получения титаносиликатных соединений. Материалы, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в одной статье (в международном журнале, индексируемом WoS), двух статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, получен 1 патент РФ, шестнадцать публикаций в отечественных журналах и материалах совещаний. Автореферат и публикации довольно полно отражают основное содержание диссертационной работы.

**Заключение.** Диссертация Яничевой Наталии Юрьевны является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 и в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Таким образом, по своей актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости полученных



результатов, представленная работа отвечает критериям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Яничева Наталия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры Промышленной экологии Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

Отзыв предварительно рассмотрен на основании заключения расширенного заседания кафедры Промышленной экологии, а также на заседании Ученого совета Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (протокол № 2 от 05.09.17).

Заведующая кафедрой Промышленной экологии  
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова»,  
доктор технических наук (03.00.16 - экология),  
профессор

Свергузова Светлана Васильевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г. Шухова»

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46,

тел.: (4722) 55-47-96; E-mail: pe@intbel.ru