

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Блиновой Марины Олеговны** «Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена весьма важной и актуальной теме – разработке новых методов реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий, возникших вследствие радиационных аварий и деятельности предприятий ЯТЦ. Большие территории загрязнённых природных объектов возникли вследствие радиационных аварий на ПО «Маяк», Чернобыльской АЭС, АЭС «Фукусима Даичи» и ряде других объектов.

Целью работы являлось разработка методов синтеза сорбционных материалов на основе природных алюмосиликатов и ферроцианидов переходных металлов и их использование для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий.

Для достижения поставленной цели были получены поверхностно-модифицированные ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов, изучены их состав и структура; определены сорбционные и кинетические характеристики по отношению к радионуклидам цезия природных и модифицированных алюмосиликатов; исследована химическая устойчивость модифицированных сорбентов.

Научная новизна работы несомненна и состоит в том, что автором разработаны методы синтеза поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов на основе природных алюмосиликатов и определены их основные физико-химические характеристики (состав, структура поверхности и др.), сорбционные показатели (изотермы сорбции, коэффициенты распределения, статические обменные ёмкости, влияние концентрации посторонних катионов); изучен механизм сорбции цезия, определены константы скорости сорбции и коэффициенты диффузии, степени и скорости выщелачивания ^{137}Cs из насыщенных сорбентов; исследовано влияние композиционных сорбентов на переход ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в исследовании влияния природных и модифицированных алюмосиликатов на переход ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения, что позволило снизить переход радиоцезия в растения из почв 19 раз.

Диссертация содержит введение, 5 глав, выводы, список цитируемой литературы, состоящий из 147 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 36 рисунков, 30 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

Во введении сформулирована актуальность работы, определены цели и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава работы содержит анализ научно-технической литературы, посвященной способам очистки водных растворов от радионуклидов, об агротехнических приемах, снижающих подвижность радионуклидов и их накопление в сельскохозяйственных растениях, данные по составу, структуре и сорбционным свойствам природных и модифицированных алюмосиликатов, описываются требования к сорбентам, применяемым для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена выбору условий синтеза модифицирования природных алюмосиликатов - клиноптилолита Шивертуйского месторождения Читинской области (Кл) и глауконита Каринского месторождения Челябинской области (Гл) ферроцианидами никеля-калия и железа-калия. Путем варьирования условий синтеза получены образцы смешанных ферроцианидов никеля-калия (НКФ-Кл) и железа-калия (ЖКФ-Кл) на основе клиноптилолита, и смешанный ферроцианид никеля-калия на основе глауконита (НКФ-Кл), обладающие повышенной специфичностью к цезию. Исследована структура, текстура поверхности, удельная поверхность и термическая устойчивость природных и модифицированных ферроцианидами алюмосиликатов.

В третьей главе исследована статика сорбции цезия природными и модифицированными алюмосиликатами в широком диапазоне концентраций цезия. Показано, что изотермы сорбции имеют сложный профиль, что говорит о присутствии нескольких типов сорбционных центров. Показано, что коэффициент распределения (K_d) цезия для наиболее селективного сорбента НКФ-Кл достигает 10^7 мл/г. Изучена сорбция цезия в присутствии посторонних катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Показано, что природные алюмосиликаты уступают по специфичности к цезию всем модифицированным сорбентам. Исследованы кинетические характеристики сорбентов, определены константы скорости сорбции, коэффициенты диффузии цезия, энергия активации процесса сорбции, определены лимитирующие стадии процесса сорбции.

В четвертой главе исследована устойчивость к выщелачиванию цезия природных и модифицированных алюмосиликатов при использовании их для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий. Показано, что максимальное выщелачивание цезия характерно для природного глауконита, модифицированные сорбенты отличаются значительно меньшим выщелачиванием цезия. Изучено выщелачивание никеля и ферроцианид - ионов из модифицированных образцов сорбентов. Показано, что суммарное вымывание примесей не превышает ПДК для почв и вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Сделан вывод о том, что модифицированные сорбенты на основе ферроцианида никеля-калия и природных глауконита и клиноптилолита

могут быть рекомендованы для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий.

В пятой главе исследованы физико-химические свойства различных образцов почв и химический состав растворов выщелачивания. Проведена оценка эффективности извлечения цезия из почвенных растворов (растворов выщелачивания из почв) разработанными сорбентами и природными алюмосиликатами. Показано, что применение модифицированных образцов сорбентов экономически более оправдано.

Изучено влияние сорбентов на переход ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения. Показано, что при внесении 3 масс. % смешанного ферроцианида никеля-калия на основе глауконита снижение перехода цезия в растения составило 19,1 раз. Приведены результаты испытаний сорбента НКФ-Гл для дезактивации радиоактивно-загрязненных почв АЭС «Фукусима Даичи» почвах. Показана более высокая эффективность сорбента НКФ-Гл по сравнению с другими исследуемыми сорбентами.

Достоверность результатов исследования подтверждается значительным объемом экспериментальных исследований. В работе использовали современные физико-химические методы анализа материалов. Все основные положения, сформулированные в работе экспериментально обоснованы.

В целом диссертационная работа производит впечатление цельной квалифицированной работы, выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК, написана грамотным языком, аккуратно оформлена.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. При изучении химического состава модифицированных сорбентов (табл. 2.2.2) определяли содержание только внешнесферных катионов Ni и Fe. Для более полного представления о составе ферроцианидной фазы необходимо было бы определить содержание $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - ионов и соотношение $\text{Me}(\text{II})/\text{Fe}(\text{CN})_6$ в твердой фазе.
2. С.44 (табл. 2.3.1). Автором говорится, что «Модифицирование природных алюмосиликатов ферроцианидами приводит к существенному увеличению удельной поверхности образцов». Однако, это справедливо только для КЛ, для ГЛ удельная поверхность даже уменьшается.
3. При описании кривых ДСК НКФ-Кл (рис. 2.3.4) автор отмечает наличие **двух пиков** разложения ферроцианидной фазы, как свидетельство наличия в составе сорбента двух ферроцианидных соединений с разной термической устойчивостью». Однако на рисунке второй пик малозаметен и может быть связан с наличием примесей в образце.
4. С.55, 56. В табл. 3.2.2 и 3.2.3 приводятся значения СОЕ для НКФ-Кл и ЖКФ-Кл, которые составляют 560 и 525 мг/г, что соответствует 4,2 и 3,9 ммоль/г соответствует. Непонятны причины реализации такой высокой

емкости для данных образцов. Для образца НКФ-Гл такого не наблюдается, СОЕ- 62 мг/г (0,47 ммоль/г).

5. С.66 Доказательство отсутствия значимого разрушения сорбента в низкосолевых растворах NaCl по данным ИК-спектров не очень показательны, вследствие низкой чувствительности данного метода. Более показательными были бы прямые измерения содержания никеля и железа в растворах.
6. С.71. Осталось непонятным появление резкого пика на графике зависимости K_d цезия от концентрации ионов NH_4^+ в растворе (рис. 3.3.9) для Гл и НКФ-Гл при концентрации около $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л?
7. С.116. Автором установлено, что самый высокий коэффициент очистки почвы от радионуклидов цезия достигается для смешанного ферроцианида никеля-калия на основе глауконита, в то время как в предыдущих экспериментах было показано, что наилучшими сорбционными характеристиками обладает НКФ-Кл.

В тексте встречаются неудачные выражения: на С.9 «Разработаны поверхностно-модифицированные ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов». Лучше было бы написать: «Разработаны *методы синтеза* поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов»; на С.50 «Для оценки возможной пептизации сорбентов и их участия в образовании *коллоидов цезия* в растворе...». Цезий не образует собственных коллоидов, т.к. все его соединения растворимы в воде. Он склонен к образованию только псевдоколлоидов.

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены результатами, полученными, как в лабораторных исследованиях, так и в ходе испытаний на реальных радиоактивно-загрязненных почвах.

Законченность и полноту исследования подтверждают наличие 28 научных работ по теме диссертации, в том числе двух статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и главы в коллективной монографии. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Практическая значимость подтверждается разработкой автором эффективного метода реабилитации радиоактивно-загрязненных почв и результатами его испытаний для дезактивации радиоактивно-загрязненных почв АЭС «Фукусима Даичи». Результаты работы могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях, занимающихся переработкой радиоактивных отходов и реабилитацией загрязненных радионуклидами почв (ФГУП «ПО «Маяк», ФГУП «РОСПАО», ФГУП «Радон» и др.).

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация М.О. Блиновой является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», в части формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследования «Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».


Таким образом, представленная диссертация 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, **Блинова Марина Олеговна**, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)


Виталий Витальевич
Милютин

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
Тел: +7(495) 335-92-88
E-mail: vmilyutin@mail.ru

Подпись Милютин В. В. удостоверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук


И.Г. Варшавская

«12» октябрь 2017 г.

