

Отзыв

официального оппонента о диссертационной работе

Блиновой Марины Олеговны

**«ФЕРРОЦИАНИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ РАДИОАКТИВНО-
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы диссертационной работы. Увеличение техногенного поступления радиоактивных элементов в окружающую среду связано с развитием атомной промышленности, требующей интенсивной разведки, добычи и переработки радиоактивного сырья. Вымываясь природными водами из отвалов и хвостохранилищ, радионуклиды могут мигрировать на значительные расстояния, загрязняя грунтовые воды, почвы и донные отложения, создавая тем самым серьезную угрозу экологической безопасности. Радиационные аварии на предприятиях ядерного топливного цикла: на Чернобыльской АЭС, на АЭС «Фукусима Даичи», на предприятии ПО «Маяк» внесли свой вклад в загрязнение больших территорий. Поэтому разработка методов реабилитации загрязненных радиоактивными веществами территорий является актуальной задачей. Среди методов применяемых для реабилитации применяются методы сдерживания - создание радиационно-защитных барьеров и локального концентрирования радионуклидов. Природные алюмосиликаты давно используются в качестве сорбентов для радионуклидов цезия и стронция. Однако сорбционные емкости и селективность природных минералов недостаточны для их использования при реабилитации. Поэтому получение модифицированных ферроцианидных сорбентов, обладающих высокой селективностью и эффективностью удержания радионуклидов цезия для предотвращения миграции радиоцезия в окружающей среде, исследование их физико-химических свойств и выбор условий применения для очистки водных сред и ремедиации почв представляет научный и практический интерес.

Указанные проблемы определили постановку **цели настоящей работы** - разработка сорбционных материалов на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий. Для достижения поставленной цели были получены модифицированные ферроцианидные сорбенты и исследованы их составы и структуры. Исследованы

сорбционные характеристики по отношению к цезию для природных и модифицированных алюмосиликатов в условиях статики. Проведены кинетические исследования. Исследована устойчивость насыщенных цезием образцов природных и модифицированных алюмосиликатов в условиях выщелачивания, а также так же проведена оценка экологической безопасности использования разработанных сорбентов;

Научная новизна работы состоит в том, что автором разработаны поверхностно-модифицированные ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов: клиноптилолита и глауконита. Исследованы состав, удельная поверхность, текстура поверхности и термическая устойчивость. Исследованы сорбционные свойства по отношению к цезию – коэффициенты распределения, изотермы сорбции, обменные емкости, влияние мешающих катионов. При изучении механизма сорбции цезия определены коэффициенты диффузии и лимитирующие стадии сорбции, константы скорости. Исследовано влияние ферроцианидных сорбентов на основе глауконита и клиноптилолита на переход ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что предложен метод реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий с целью их введения в сельскохозяйственное использование.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 36 рисунков и 30 таблиц и 5 приложений. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, состоящий из 147 наименований. Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

В первой главе обзор литературы содержит достаточно полный анализ современных подходов к методам реабилитации радиационно-загрязненных территорий, приемов позволяющих снизить подвижность радионуклидов, а также их накопление в сельскохозяйственных растениях. Проведен обзор сорбентов, в том числе и природных алюмосиликатов, позволяющих извлекать радионуклиды цезия из различных растворов. Рассмотрены возможности модифицирования природных сорбентов. Определены требования к сорбентам, применяемым для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий. Сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора природных алюмосиликатов клиноптилолита и глауконита как объекта для модификации. Представлены

разработанные методы модифицирования природных алюмосиликатов и получения модифицированных смешанными ферроцианидами Ni-K и Fe-K сорбентов. Автором представлены данные по исследованию состава, текстуры поверхности, удельной поверхности, термической устойчивости клиноптилолита Шивертуйского месторождения Читинской области (Кл) и глауконита Каринского месторождения Челябинской области (Гл), а также модифицированных смешанными ферроцианидами Ni-K (НКФ) и Fe-K (ЖКФ) сорбентов на их основе.

В третьей главе приведены данные сравнительного исследования сорбционных свойств природных алюмосиликатов и ферроцианидных сорбентов на их основе в статических условиях в широком диапазоне концентраций цезия.

При исследовании межфазного распределения в статических условиях автором показано значительное преимущество модифицированных сорбентов по сравнению с их природными носителями. Так коэффициент распределения цезия для НКФ-Кл, в области концентраций цезия от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л, составляет $10^{(7,1 \pm 1,3)}$ мл/г. Показаны более высокие коэффициенты распределения цезия при сорбции НКФ-Кл по сравнению с ЖКФ-Кл.

Блиновой М.О. при исследовании влияние мешающих солей (NaCl , KCl и NH_4Cl) на сорбцию цезия было показано, что снижение коэффициента распределения цезия модифицированными сорбентами в области низких концентраций катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ до 10^{-1} моль/л связано с присутствием в слабосолевых растворах несорбируемых псевдорadioколлоидов цезия.

Проведенные автором кинетические исследования позволили провести оценку влияния на скорость сорбции концентраций, скоростей перемешивания, гранулометрического состава. Определены константы скорости сорбции, коэффициенты диффузии цезия, энергия активации процесса сорбции. На основании расчета коэффициентов диффузии определены лимитирующие стадии сорбции.

В четвертой главе исследована устойчивость к выщелачиванию цезия природных и модифицированных алюмосиликатов при использовании их для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий. Автором показано, что максимальное выщелачивание цезия 41,6 и 63,4 % характерно для природного глауконита независимо от состава выщелачиваемого раствора. Модифицированные сорбенты обладают большей устойчивостью к выщелачиванию цезия по сравнению с их природными носителями.

На основании данных по выщелачиванию никеля и ферроцианидов из модифицированных алюмосиликатов автором показано, что контролируемые параметры не превысят допустимых значений определенных нормативными документами.

Определено, что перспективными сорбентами для реабилитации являются НКФ-Кл и НКФ-Гл.

В пятой главе рассмотрена возможность применения природных и модифицированных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий. Для этого Блиновой М.О. исследованы физико-химические свойства двух типов почв и растворов их выщелачивания. Установлено, что образец почвы №1 относится к дерново-подзолистому типу почв, обладает высокой катионно-обменной емкостью и высокой долей органического вещества. Образец №2 – песчаная почва с низкими ЕКО и долей органического вещества. Проведена оценка эффективности извлечения цезия из почвенных растворов выщелачивания разработанными сорбентами и природными алюмосиликатами. Показано, что применение НКФ-Гл снижает расход сорбента в 50 раз по сравнению с природным глауконитом для достижения одинаковой степени очистки почвенных растворов.

При исследовании влияние сорбентов на переход ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения автором показано, что при внесении 3 мас.% смешанного ферроцианида никеля-калия на основе глауконита снижение перехода цезия в растения для исследуемых типов почв составило 19,1 раз.

Достоверность полученных результатов обусловлена квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов, грамотной обработкой и анализом результатов.

Основные результаты работы опубликованы в 15 печатных работах, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, и также глава в коллективной монографии, а также обсуждены на международных и всероссийских конференциях.

Пожелания и замечания по содержанию работы:

1. В диссертационной работе нет списка сокращений, что затрудняет работу с диссертацией.
2. Стр. 36 написано, что при синтезе использовались сульфаты Ni. Однако в формулах 2.1 и 2.2 присутствуют хлорид-ионы. Откуда? В описании синтеза хлориды не используются.
3. Формулы 2.1 и 2.2 описывают взаимодействие на поверхности алюмосиликата. Однако указано, что на поверхности образуются «новые соединения» со средним размером «частиц 10-30 нм» (стр.43) . Правильнее

было написать, что «фиксация наноразмерных частиц смешанных ферроцианидов обеспечивается за счет взаимодействия» и далее по формулам 2.1 и 2.2.

4. Доказывая состав смешанных ферроцианидов правильнее было привести дополнительно данные рентгенно-фазового анализа, а не ограничиваться ИК-спектроскопией.

5. В тексте диссертации используются термины «водопроводная вода», «пресная вода», «минерализованная вода». Для этих растворов нет ни солевого состава, ни концентраций. Только для минерализованной воды приведена общая соленость 1,5 г/л. Водопроводная вода в г. Владивостока отличается от водопроводной воды г. Екатеринбурга. Нужно было бы привести составы вод. Тем более, что в главе 3 исследуется влияние катионов на сорбционные характеристики.

6. Вероятно, что результаты определения удельной поверхности образцов занижены, по крайней мере, при определении удельной поверхности клиноптилолита. Для клиноптилолита не достаточно время дегазации 1 час при 100⁰С. Даже поровая вода не будет удалена полностью. Для клиноптилолита Чугуевского месторождения (Приморский край) удельная поверхность составляет 75 м²/г.

7. Вызывает сомнение величина СОЕ НКФ-Кл и ЖКФ-Кл – 560 и 525 мг/г. (таблица 3.2.2. и таблица 3.2.3.). Применение метода радиоактивных индикаторов при больших концентрациях цезия имеет ошибку за счет остаточного раствора в поровом пространстве после отделения сорбента от раствора.

8. Стр.58 «Значение СОЕ НКФ-Кл в области концентраций от 10 до 10³ мг/г составляет 62 мг/г, что значительно ниже по сравнению с СОЕ НКФ-Кл и ЖКФ-Кл – 560 и 525 мг/г.»

Опечатка - СОЕ НКФ-Гл;

9. Испытания влияние природных и модифицированных алюмосиликатов на переход ¹³⁷Cs из почв в сельскохозяйственные растения проведены только для глауконита и НКФ-Гл. Почему? Несмотря на то, что и коэффициенты распределения также как и СОЕ для НКФ-Кл лучше, чем для НКФ-Гл. Кроме этого и выщелачивание Cs меньше для НКФ-Кл (Рис.4.1.1 и 4.1.2).

Приведенные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на обоснованность представленных результатов и их интерпретацию и не снижают положительного впечатления от рецензируемой работы, а могут рассматриваться как рекомендации к дальнейшей работе.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи в достаточной мере отражают содержание диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация М.О. Блиновой является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 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 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.

18 октября 2017 г

Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории сорбционных процессов

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Институт химии

Дальневосточного отделения

Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Железнов Вениамин Викторович

690022, г. Владивосток, проспект 100-летия

Владивостоку 159.

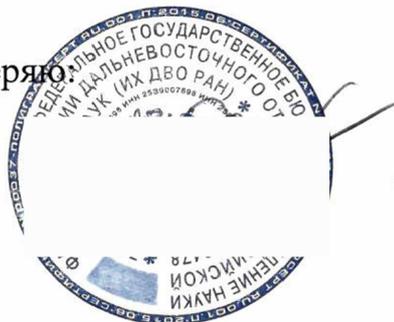
Тел. 8 9

E-mail: zheleznov_sergey@mail.ru

Подпись Железнова В. В. удостоверяю

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН,

кандидат химических наук



Д.В. Маринин