

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу **Трошина Алексея Николаевича** «Фосфорсодержащие соединения со структурой минерала поллуцита. Синтез, строение, свойства, применение», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность работы

Диссертационная работа Трошина А.Н. связана с разработкой новых фосфорсодержащих сложных оксидов со структурой поллуцита, изучению закономерностей структурообразования и исследованию свойств, обуславливающих их применение в атомной отрасли в качестве минералоподобных матриц с высокими показателями термической, химической и радиационной устойчивости. В связи с развитием атомной энергетики и требованиями экологически безопасного обращения с отходами ядерного топливного цикла задача совершенствования способов получения и исследования свойств таких материалов включена в Перечень критических технологий Российской Федерации, что делает тему исследования весьма актуальной.

Выбор фосфорсодержащего поллуцита в качестве химической формы фиксации цезия-137, как одного из наиболее опасных радионуклидов в составе жидких радиоактивных отходов, обоснован тем, что силикатные и фосфатные минералы являются самыми представительными в породах земной коры. Научные основы такого выбора базируются на знаниях об особенностях строения этих минералов и о кристаллохимии цезия, а также на кристаллохимических принципах формирования фаз со структурой поллуцита, содержащих различные элементы, изотопы которых могут образовываться в процессе работы ядерного реактора. Это позволяет адаптировать фазы данного строения к реальным составам радиоактивных отходов.

Научная новизна

В работе впервые использованы принципы кристаллохимического моделирования составов фосфорсодержащих соединений со структурой минерала поллуцита для разработки новых материалов с высоким содержанием цезия и высокими характеристиками термической, радиационной, гидролитической устойчивости. Разработана и оптимизирована методика синтеза соединений $\text{Cs}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$, а также синтезированы и охарактеризованы новые соединения рядов вида $\text{A}_x\text{Cs}_{(1-x)}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$; $0 \leq x \leq 1$ и $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{B}_x\text{Al}_y\text{Fe}_z)_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $x + y + z = 1$,

определены границы существования твердых растворов. С использованием метода Ритвельда исследована структура и установлены структурные характеристики соединений $\text{Cs}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$. Для соединений $\text{Cs}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$ с помощью метода терморентгенографии изучены температурные зависимости параметров элементарных ячеек в интервале температур от -100 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ и рассчитаны коэффициенты теплового расширения.

Методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) получены керамические образцы с высокой относительной плотностью и высокими прочностными характеристиками (микротвердость, коэффициент трещиностойкости). Для керамических образцов состава $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ изучено поведение под действием ускоренных заряженных ионов $^{132}\text{Xe}^{+24}$, $E = 167\text{ МэВ}$ и выполнен анализ влияния величины флюенса ионов при облучении на поведение материала. Впервые получены данные по гидролитической устойчивости керамики состава $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ в статическом ($T = 25$ и $90\text{ }^\circ\text{C}$) и динамическом (экстрактор Сокслета, $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$) режимах с использованием в качестве выщелачивателя дистиллированной и минерализованной воды.

Разработана ферроцианидная технология очистки расплава-электролита LiCl-KCl (эвтектический состав, $T_{\text{раб.}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$) от цезия с последующим извлечением полученного осадка методом магнитной сепарации и переводением его в композитный материал, основной фазой которого является фаза со структурой поллуцита. Получены керамические материалы с высокой плотностью из порошков композитов методом SPS.

Теоретическая и практическая значимость

В результате проведенного комплексного исследования разработаны и оптимизированы методики синтеза фосфорсодержащих соединений вида $\text{A}_x\text{Cs}_{(1-x)}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$; $0 \leq x \leq 1$ и $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{B}_x\text{Al}_y\text{Fe}_z)_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $x + y + z = 1$ со структурой минерала поллуцита, позволяющие получать целевые продукты золь-гель методом без формирования дополнительных примесных фаз. Определены температурные границы устойчивости изучаемых соединений. Методом SPS получены керамические материалы с высокой относительной плотностью (до $98\text{--}99.5\%$) и высокими показателями радиационной и гидролитической устойчивости на примере соединения $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$.

Разработана технология очистки расплава электролита LiCl-KCl от цезия с помощью синтеза ферроцианидов непосредственно в расплаве, выделения их методом магнитной сепарации с последующим переводом в композитный материал, содержащий фазу поллуцита.

Используемые подходы и полученные результаты позволяют рекомендовать рассматриваемые соединения в качестве химических форм консолидации цезия из высокоактивных отходов ядерного топливного цикла, а предложенная технология может найти применение при отверждении ^{137}Cs -содержащих отходов пирозлектрохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Высокая практическая значимость работы подтверждается ее выполнением в рамках договорных отношений с предприятиями ГК «Росатом» (ФГУП ПО «Маяк», ОАО «ВНИИХТ»), которые могут являться площадками для внедрения результатов работы, при этом целесообразность продолжения данных исследований не вызывает сомнения.

Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальных методов исследования, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, включающего 176 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 20 таблиц и 56 рисунков.

Литературный обзор состоит из двух разделов, в котором автором изложены химические проблемы ядерного топливного цикла с акцентом на проблему безопасного обращения с жидкими радиоактивными отходами от переработки ОЯТ и разработку матричных материалов для консолидации радиоактивных отходов. Проведен анализ минералоподобных форм РАО, содержащих цезий, изотопы которого вносят наибольший вклад в активность отработавшего топлива. Обоснован выбор метода электроимпульсного плазменного спекания (SPS) для получения керамик нового типа с уникальными композициями и свойствами, в том числе для получения матричных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками (термическая, радиационная, химическая устойчивости).

Во второй главе, описывающей экспериментальную часть работы, диссертантом, на основании принципа кристаллохимического моделирования, произведен расчет возможных формульных составов поллуцитоподобных соединений, содержащих фосфор, который базировался на возможностях изоморфного изо- и гетеровалентного замещения катионов в структуре природного поллуцита (аналог $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). На основании рассчитанных составов соединений были выбраны объекты исследования с составами каркаса $[\text{BR}_{1/2}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]^-$, где $\text{B} = \text{Mg}^{2+}$; $\text{R} = \text{B}^{3+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , а также твердые растворы с щелочными катионами Na, K, Rb, Cs и трехвалентными катионами B, Al, Fe.

В данной главе приводятся методы синтеза порошков и керамик, а также методы и методики исследования и характеристики научного оборудования. Для изучения химических и фазовых превращений диссертант применял дифференциальную сканирующую калориметрию; фазовый состав,

структурные характеристики, наличие примесных фаз и степень кристалличности полученных соединений определялись методами порошкового рентгенофазового анализа с использованием подхода Ритвельда, инфракрасной и Мёссбауэровской спектроскопии. Для определения элементного состава порошковых веществ и содержания целевых компонентов в водных растворах применялись методы рентгеноспектрального микроанализа, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, твердотельного ядерного магнитного резонанса и атомно-абсорбционной спектроскопии. Для характеристики термической, радиационной и химической устойчивости соединений в диссертационном исследовании использовались методы терморентгенографии, облучения ускоренными ионами $^{132}\text{Xe}^{+24}$ на циклотроне и длительного выщелачивания в дистиллированной и минерализованной воде по ГОСТ Р 52126-2003.

Перечисленные современные методы исследования позволили Трошину А.Н. решить поставленные в работе экспериментальные задачи и получить надежные и достоверные данные.

В третьей, четвертой и пятой главах излагаются результаты диссертационного исследования и проводится обсуждение полученных результатов.

Третья глава состоит из четырех разделов и посвящена оптимизации процессов синтеза и характеристики новых фосфорсодержащих поллуцитоподобных соединений. Первый раздел включает выбор оптимальных условий синтеза и характеристику соединений $\text{Cs}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, где $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$. Диссертантом выполнены структурные исследования соединений $\text{Cs}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$ с использованием полнопрофильного рентгенофазового анализа методом Ритвельда и предложена модель элементарной ячейки соединений данного состава. Во втором разделе диссертант изучал образование твердых растворов в системах $\text{A}_x\text{Cs}_{(1-x)}[\text{MgR}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{R} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}$; $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ на основе изовалентного изоморфизма катионов щелочных элементов в полостях каркасной структуры поллуцита и границы их устойчивости. По данным РФА определены границы изоморфных замещений щелочных катионов в рядах твердых растворов и рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что с увеличением доли замещающего цезий щелочного катиона наблюдается тенденция снижения параметра a в рядах с калием и рубидием и отсутствие изменений в ряду с натрием. В третьей части главы изучалось формирование твердых растворов на основе изоморфизма трехвалентных катионов (в каркасе): $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{B}_x\text{Al}_y\text{Fe}_z)_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, $x + y + z = 1$. Диссертантом определены области существования твердых растворов в системе $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{B}_x\text{Al}_y\text{Fe}_z)_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ и синтезированы ряды составов $\text{Cs}[\text{Mg}(\text{R})_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$, где

$R = B_{0.5}Al_{0.5}, B_{0.5}Fe_{0.5}, Al_{0.5}Fe_{0.5}, B_{1/3}Al_{1/3}Fe_{1/3}$. Из анализа полученных данных установлена возможность смешения трехвалентных катионов B^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} в каркасной позиции системы $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ с образованием твердых растворов со структурой поллуцита при 800 °C в пределах $x + y + z = 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$.

Последний раздел посвящен получению методом SPS керамических образцов из синтезированных и охарактеризованных порошков $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$ и $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$. Автору удалось получить керамики на основе соединений со структурой поллуцита с высокой относительной плотностью за малые временные интервалы, что позволило повысить реакционную устойчивость керамического материала за счет уменьшения поверхности и снизить возможный унос цезия в газовую фазу в процессе нагревания.

В четвертой главе для полученных и охарактеризованных соединений исследованы свойства, определяющие их целевое назначение в качестве основы матричных материалов для иммобилизации цезия из радиоактивных отходов. Свойства включали поведение при нагревании, в радиационных полях и водных системах. С использованием метода низко- и высокотемпературной рентгенографии диссертант показал, что соединения $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$, $R = B, Al, Fe$ в интервале T от -100 до 800 °C характеризуются как высокорасширяющиеся. Из результатов испытаний керамик на основе фаз поллуцитоподобного строения при облучении ускоренными ионами ксенона автором был сделан вывод, что определяющую роль в формировании радиационных дефектов играет потеря энергии на ионизацию вещества. В результате изучения гидролитической устойчивости керамических образцов состава $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$ в статическом ($T = 25$ и 90 °C) и динамическом (экстрактор Сокслета, $T = 90$ °C) режимах диссертант продемонстрировал, что скорость выщелачивания цезия R_{min} практически не менялась с повышением температуры от 25 до 90 °C в статическом режиме испытаний, но при переходе от дистиллированной воды как выщелачивающей среды к минерализованной имело место уменьшение значений R_{min} для обоих температурных режимов.

В пятой главе приведены результаты работы по получению и исследованию керамических материалов со структурой поллуцита для отверждения Cs-содержащих отходов пирозлектрохимической технологии переработки облученного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Используемый подход включал этапы осаждения цезия из расплава в виде ферроцианидов, отделения образовавшегося Cs-содержащего осадка от расплава методом магнитной сепарации с последующей переработкой осадка в керамический материал со структурой поллуцита. Диссертантом определены оптимальные условия перевода ферроцианидных осадков в материалы со структурой поллуцита, установлен элементный состав композитов и рассчитан

их экспериментальный состав. При этом достигнутая степень очистки расплава от цезия составила 86 %.

В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. Согласно ГОСТ Р 50926-96 «Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования» скорость выщелачивания цезия-137 из отвержденных отходов не должна превышать $1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Диссертантом на примере образца состава Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O₆] получены значения $(6.0-8.0) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), или $(0.6-0.8) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут) (Табл. 18, стр. 92), что на три порядка выше установленного нормативного показателя. Можно ли рекомендовать керамику данного состава «в качестве основы неорганических материалов для иммобилизации цезия из отходов радиохимических производств» (Стр. 86)? Неплохо было бы провести сравнение гидролитической устойчивости изученных образцов в более широком диапазоне их составов, в том числе с литературными данными, относящимися в первую очередь к поллуциту природного состава (Cs_{1-n}, Na_n)AlSi₂O₆·nH₂O.
2. При исследовании возможности получения керамических материалов со структурой поллуцита с целью отверждения Cs-содержащих отходов пирозлектрохимической технологии переработки ОЯТ автором определены условия синтеза композитных поллуцитсодержащих материалов путем добавления к порошку ферроцианида структуроформирующих соединений, включая Н₃ВО₃. На стр. 103 приводится экспериментальный состав композитов, рассчитанный на основе данных СЭМ и РМА, не содержащий бор. С чем связано отсутствие бора в расчетном составе образцов?
3. Показано (п. 3.4), что для керамических образцов, спеченных методом SPS, достигнуты значения относительных плотностей до 99.5 %. Утверждается (стр. 106), что при спекании керамик из композитов характеристики улучшились, но значения этих характеристик в диссертации не приводятся. На мой взгляд, работа приобрела бы еще более заверченный вид, если бы удалось охарактеризовать еще и гидролитическую устойчивость продуктов спекания, состав которых отличается от керамических образцов, подвергшихся гидролитическим испытаниям (п. 4.3).

Приведенные замечания, однако, носят частный характер и не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов и не ставят под сомнение достоверность и новизну сделанных им выводов.

По теме диссертации опубликованы 5 статей в журналах из перечня рецензируемых научных изданий ВАК РФ, представлено более 30 докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях и школах.

Публикации и автореферат достаточно полно отражают основные положения диссертационной работы. По представленному объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Экспериментальные данные, полученные автором, достоверны, поскольку выполнены с использованием современного оборудования и прошли широкую апробацию в виде выступлений на научных конференциях различного уровня.

Диссертационная работа Трошина А.Н. по тематике, содержанию, методам и полученным результатам соответствует п.п. 1, 3, 5 паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

По актуальности темы, объему и уровню выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов, их новизне представленная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в редакции от 02.08.2016 г.), а ее автор, Трошин Алексей Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 05.17.01 –
технология неорганических веществ, старший научный
сотрудник по специальности «физическая химия»,
ведущий научный сотрудник лаборатории
каталитических превращений малых молекул
Института химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХХТ СО РАН) - обособленного подразделения
Федерального государственного бюджетного научного
учреждения «Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Верещагина Татьяна
Александровна

17.04.2018?

Подпись Верещагиной Т.А. заверяю

Врио Ученого секретаря ИХХТ СО РАН, к.х.н.

Ю.Н. Зайцева

660036, г. Красноярск, Академгородок, д.50/24,
ИХХТ СО РАН

E-mail: tatiana@icct.ru

Раб. тел. (391) 205-19-50