

## ОТЗЫВ

официального оппонента Милютин Виталия Витальевича на диссертационную работу **Шичалина Олега Олеговича** «Искровое плазменное спекание цеолитов для иммобилизации радионуклидов цезия в твердотельные матрицы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Источники ионизирующего излучения (ИИИ) на основе долгоживущих радионуклидов, в частности  $^{137}\text{Cs}$ , находят широкое применение в различных радиационных технологиях. При эксплуатации ИИИ основной проблемой является обеспечение экологической безопасности, что достигается, в первую очередь, использованием твердотельной матрицы с низкой выщелачиваемостью радионуклидов. Не менее важной является задача создания устойчивых матриц, предназначенных для долговременного и безопасного хранения высокоактивных отходов. В связи с этим диссертационная работа Шичалина О.О. посвященная методам получения матриц на основе  $^{137}\text{Cs}$  с высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками методом искрового плазменного спекания (ИПС), является весьма важной и актуальной.

**Целью** данной работы являлось исследование закономерностей процессов получения твердотельных матриц на основе природных и синтетических цеолитов методом ИПС для обеспечения надежной иммобилизации радионуклидов цезия. Для достижения указанной цели автором исследовано влияние температуры и давления на различные физико-химические характеристики матриц, их фазовый состав и структуру, а также гидролитическую устойчивость.

### **Научная новизна работы заключается в следующем:**

- впервые исследован процесс формирования матриц на основе природных и синтетических цеолитов и цезия при различных условиях ИПС;
- детально изучены и охарактеризованы фазовые и структурные превращения различных систем при ИПС;
- впервые получены физико-химические, механические и гидролитические характеристики цеолитовых матриц с высоким содержанием цезия (до 24.3 масс. %).

**Практическая значимость** работы заключается в разработке методов получения твердотельных цезий-содержащих матриц по технологии ИПС полностью соответствующих требованиям к высокоактивным источникам (ГОСТ Р 50926-96).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 145 страницах, включает 18 таблиц, 42 рисунка и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 201 наименования.

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В обзоре литературы (глава 1)** обобщены данные о физико-химических и радиационно-физических характеристиках, а также свойств  $^{137}\text{Cs}$ , областей его применения для современных радиационных технологий в радиоизотопных изделиях, в частности в конструкциях источников ионизирующего излучения, на основе твердотельных матриц носителей. Рассмотрены известные на настоящий момент виды твердотельных матриц, пригодных для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$ , в зависимости от их химического состава, описаны основные требования к качеству матриц. Проанализированы традиционные технологии синтеза матриц с  $^{137}\text{Cs}$ , в том числе, на ФГУП «ПО Маяк». Особое внимание уделено описанию технологии искрового плазменного спекания (ИПС), как альтернативного инновационного решения для получения керамических материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

**В главе 2** (экспериментальная часть) приведено описание материалов и методик ИПС консолидации различных цеолитов с получением керамических матриц, содержащих цезий, включая методики предварительного адсорбционного насыщения исходных порошков цезием. Описан метод определения гидролитической устойчивости матриц, согласно ГОСТ Р 52126-2003. Описаны методы количественного определения цезия в матрицах и в растворах, идентификации фазового состава исходных порошков и матриц, а также способы изучения структуры исследуемых образцов: атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, твердотельный  $^{133}\text{Cs}$  MAS ЯМР, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

**В главе 3** приведены результаты изучения динамики уплотнения, изменения фазового состава и структуры в условиях ИПС консолидации порошков цеолитов различного типа, содержащих цезий, при различных условиях температуры разогрева и давления прессования. Автором установлена стадийность процесса консолидации в процессе уплотнения порошков при механическом и термическом воздействии. Обнаружен процесс частичной или полной аморфизации кристаллических фаз природных и искусственных цеолитов, а также образование кристаллического поллуцита при консолидации направленного синтезированного цеолита. Определены значения относительной плотности и механической прочности матриц, оценена гидролитическая устойчивость образцов. Охарактеризована взаимосвязь указанных характеристик с изменением фазового состава и структуры цеолитов после ИПС обработки.

**В главе 4** приведены результаты исследований по реализации ИПС способа получения плотных керамических и стеклокерамических матриц на основе природного цеолита, содержащих 13,5 масс. % имитатора радиоцезия, в форме герметичного стального контейнера в конструкции источника ионизирующего излучения. Экспериментально доказано, что указанный способ обеспечивает формирование матрицы при относительно низкой температуре спекания (1000 °С) при времени разогрева и выдержки при максимальной температуре 13 и 5 минут, соответственно. Установлено, что в процессе ИПС

происходит образование монолитной керамической матрицы с практически теоритической плотностью и прочностью при сжатии 477 МПа. Методом твердотельного MAS ЯМР подтверждено, что в условиях ИПС происходит равномерное химическое связывание цезия в матрице, что обеспечивает прочную фиксацию цезия и низкую скорость выщелачивания цезия. Полученные матрицы по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 50926-96. Полученные результаты доказывают перспективность метода ИПС для изготовления ИИИ закрытого типа.

В целом диссертация производит впечатление цельной, логично структурированной работы, аккуратно оформлена, содержит незначительное количество опечаток.

**По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:**

1. В связи с тем, что первичным продуктом при выделении цезия-137 из растворов от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является нитрат цезия целесообразно бы было рассмотреть возможность получения матриц, с использованием, наряду с хлоридом и нитрата цезия.

2. В методической части (п.2.2) не отражен контроль качества отмывки цеолитов от хлорид ионов при насыщении их цезием из растворов CsCl. Это момент важен для учета коррозии конструкционных материалов, а также возможного газовыделения.

3. В табл. 9 среди характеристик искусственных цеолитов не приведены значения ионообменной емкости.

4. Из табл.10 не понятно для какого временного интервала приведены величины скорости выщелачивания цезия?

5. Автор указывает, что в процессе синтеза в составе матриц образуется стеклофаза с монолитной (непористой) структурой (рис. 13). В тоже время говорится, что прочность матриц после длительного контакта с раствором снижается (табл. 11, рис. 15). В чем причина этого явления?

6. Диссертант не обсуждает причину наименьшей степени выщелачивания цезия с цеолита “Сокирницкий” (рис. 18, табл. 10). Химический и минералогический составы изученных цеолитов достаточно близки.

7. Вывод автора о том, что отличие механизма уплотнения матриц на основе целенаправленно синтезированного цеолита связано с его высокой дисперсностью недостаточно обоснован. Целесообразно было бы привести сравнительные результаты с использованием промышленных цеолитов с такой же дисперсностью.

Однако высказанные выше замечания не носят принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов не вызывают сомнений и подтверждается большим объемом экспериментальных работ. По теме диссертации опубликовано 36 статей (работ), включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, получен патент РФ на

изобретение. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Шичалина О.О. соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия в пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Таким образом, представленная диссертационная работа отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача по установлению физико-химических закономерностей консолидации цеолитов с цезием по технологии искрового плазменного спекания, включая новый способ изготовления керамических матриц с цезием в виде активных зон источников ионизирующего излучения, и соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор - **Шичалин Олег Олегович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук (специальность 02.00.14-радиохимия), старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru/>,  
E-mail: [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru), тел.: +7(495)335-9288

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«01» декабря 2020 г.

(подпись)

Подпись Милютина Виталия Витальевича заверяю:  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.

И.Г. Варшавская

