

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Малютина Алексея Сергеевича
на тему: «Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на
основе сульфатов и нитратов уранила и тория»
по специальности 1.4.4. физическая химия

Работа А.С. Малютина посвящена построению термодинамических моделей тройных систем вода – кислота – соль актинида. Работа представляет собой законченное научное исследование.

Актуальность работы определяется необходимостью получения термодинамических моделей систем для ионов актинидов, действующих в широких диапазонах концентраций ионов металлов и кислот, достоверно описывающих системы в широких температурных интервалах. Термодинамические модели многокомпонентных систем критически необходимы для создания новых технологических процессов выделения актинидов из горнорудного сырья, а также для модификации технологий переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), удовлетворяющих требованиям замыкания ядерного топливного цикла, атомных реакторов пятого поколения, а также реакторов новых типов (реакторы на быстрых нейтронах, малые реакторы и т.п.). Кроме того, присутствие в некоторых видах техногенных отходов или горнорудного сырья ионов актинидов приводит к необходимости предварительного выделения и концентрирования радиоактивных элементов для получения возможности коммерческого выделения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). Такая проблема, например, осложняет переработку моноцитовых песков или фосфогипса из-за присутствия в первых значительных количествах тория, а во-вторых – урана и тория. Выделение актинидов призвано не только позволить выделять ценное минеральное сырье из отходов, но также снижать объем и токсичность самих отходов, что находится в русле основной тенденции

изменения подходов к современным производственным процессам. Учитывая задачи современных технологий выделения редкоземельных элементов постановка задачи абсолютно ясна: термодинамические модели описывающие поведение систем в широких температурных диапазонах для систем вода – азотная кислота нитрат уранила (тория) является базой для разработки новых технологических процессов разделения ОЯТ и горнорудного сырья РЗЭ, а модели системы вода – серная кислота – сульфат уранила критически важны при переработке фосфогипса – сульфатных отходов получения фосфорных удобрений.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, расчетной части, обсуждения результатов, представленного в рамках расчетной части, основных результатов, выводов и списка литературы. Общий объем работы 124 страницы. Список цитируемой литературы включает 162 источника. Работа написана хорошим академическим языком, лаконична, ясно презентует законченность исследования. Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и целей исследования. Работе предпослан критический литературный обзор, в котором аккумулированы и критически оценены имеющиеся данные не только об используемых термодинамических моделях в области исследования аспиранта, но также и детально разобраны наборы экспериментальных данных для построения моделей. Проведен критический обзор наборов данных с точки зрения их достоверности и внутренней согласованности. Отобраны наборы данных, которые в дальнейшем использованы в работе при параметризации и выборе наилучшей модели. Подход автора к анализу данных направлен на усложнение системы, сначала проводится разбор более простых двухкомпонентных систем, а затем автор переходит к обсуждению многокомпонентных систем, учитывая критику моделей более низкого уровня. Такой ступенчатый подход к усложнению системы характерен для всей работы, в которой сначала происходит построение моделей более

простых систем, отбор данных и оптимизация параметров, а затем следует переход к более сложным системам.

В процессе ознакомления с имеющимися сведениями становится очевидным необходимость получения новых экспериментальных данных для рассматриваемых объектов, поэтому вполне логично и обоснованно происходит переход к экспериментальной части исследования. Автор выделил критические точки, для которых необходимо проведение экспериментов по измерению активности воды. Хочу отметить очень высокий уровень организации и планирования эксперимента. Системный подход автора позволил экономно подойти к исходным реагентам и времени работы оборудования и минимальным набором точек охарактеризовать большой сектор трехмерной диаграммы состав-свойство. По сути оригинальная схема эксперимента позволила небольшим количеством исходного радиоактивного материала покрыть большую площадь двумерной диаграммы состав-свойство, что крайне важно, поскольку минимизация используемой радиоактивности позволит расширить предлагаемый подход на другие радиоактивные элементы. Это крайне важно для радиохимической промышленности, где зачастую именно доступность экспериментов с минимальным количеством активности обуславливает получаемые термодинамические данные. **Достоверность и новизна** полученных в работе **результатов** не вызывает сомнений.

Полученные автором экспериментальные данные были использованы для расширения температурных диапазонов при построении термодинамических моделей исследуемых систем. Здесь снова применен подход «от простого к сложному». Сначала производится выбор наиболее удачной модели, автор провел сравнение описаний экспериментальных данных для системы вода – азотная кислота с использованием модели Питцера и модели Питцера-Симонсона-Клегга (ПСК). Наиболее удачной оказалась модель ПСК. Далее автор проводит подбор параметров для более сложных систем, включающих нитраты актинидов, с использованием модели

ПСК. Надо заметить, что для модели Питцера автором впервые были учтены данные неполной диссоциации азотной кислоты в концентрированных растворах, что позволило улучшить описание экспериментальных данных в областях высокой концентрации кислоты. Это следует признать важным самостоятельным достижением данной работы. Следует отметить, что **большинство результатов** в данной работе было **получено впервые**. В целом работу можно оценить как значительный вклад в химическую термодинамику актинидов. **Выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, вполне **обоснованы**.

К сожалению, работа не свободна от недостатков. Прежде всего, лаконичный академический стиль изложения материала иногда приводит к некоторому дискомфорту при первом прочтении, т.к. привычно видеть расшифровку входящих в формулу величин непосредственно после выражения, в то время как автор предпочел указать в отдельном разделе все используемые в работе параметры в виде краткой таблицы, и читателю необходимо при прочтении непосредственно сверяться с этим списком, что создает некоторые неудобства. Но сложнее всего ориентироваться в формулах моделей Питцера и ПСК: формулы 14-21 на протяжении страниц 46-52 без единого пояснения.

По существу работы у меня возникло два вопроса, которые касаются моделирования.

Поскольку предполагается моделирование систем с высокими содержаниями кислоты и солей металла, то следовало бы рассмотреть еще и системы азотная кислота – нитрат уранила и серная кислота – сульфат уранила. Для уранила в присутствии избытков анионов характерно образование анионных комплексов, что неизбежно должно вводить в систему ещё одно составляющее. Не возникло ли такой необходимости в данной работе, и что Вы можете сказать о необходимости включения в модель анионных комплексов?

В работе была предложена целая система по сути программ по расчету термодинамических функций систем. Не рассматривает ли автор возможность популяризации своего труда в виде создания отдельной программы или даже целого программного комплекса?

Кроме того, я не могу согласиться с частью вывода 5, в пункте о возможном влиянии недоучета неполной диссоциации электролитов в модели. Как мне кажется, речь скорее может идти о неполноте качественных экспериментальных данных растворимости кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, как основной причине сложностей в описании рассматриваемой модели.

В целом высказанное замечание носит рекомендательный характер и не влияет на общую высокую оценку работы А.С. Малютина.

Автореферат и 4 публикации соответствуют диссертационной работе и полно отражают ее содержание.

Результаты диссертационной работы А.С. Малютинина можно рекомендовать для использования в академических и отраслевых институтах (ИОХ РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ГИАП), а также в вузовских учебных курсах (МГУ, НГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН).

Работа Алексея Сергеевича Малютинина отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к кандидатским диссертациям. Содержание работы соответствует специальности 1.4.4– «Физическая химия» (по химическим наукам), а именно, следующим ее направлениям: экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов. Диссертация соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно

требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Малютин А.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии

Химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Борисова Наталия Евгеньевна

25 октября 2023 года

Контактные данные:

тел.: 7(495)9393224, e-mail: [REDACTED]

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.14 – «Радиохимия», 02.00.03 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, РФ г.Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет

Тел.: +7(495) 939 3571; e-mail: dekanat@chem.msu.ru