

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **Малютин Алексей Сергеевич** «Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на основе сульфатов и нитратов уранила и тория», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Объемы отходов атомных электростанций постоянно увеличиваются и представляют потенциальную угрозу для экологической безопасности всей планеты. Например, ядерный реактор мощностью 1000 МВт за 1 год работы может выделять 60 т отходов, требующих захоронения и переработки. Не меньшая экологическая проблема связана с хранением фосфогипса, побочного продукта получения фосфорных удобрений и содержащего природные радионуклиды уранового ( $^{238}\text{U}$ ) и ториевого ( $^{232}\text{Th}$ ) рядов. Ежегодное производство фосфогипса во всем мире оценивается от 100 до 280 Мт, но экономически выгодных технологий переработки фосфогипса на текущий момент не существует. Поэтому все исследования, связанные с решением задач переработки и захоронения радиоактивных отходов, химических и ядерных производств должны быть поддержаны. В связи с этим диссертационной работы Малютин Алексей Сергеевич «Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на основе сульфатов и нитратов уранила и тория» весьма **актуальная** и имеет большое **практическое** значение. Актуальность и значимость работы подтверждается и тем, что это исследование было поддержано проектами РФФИ 20-33-90322 «Растворы солей уранила: новые экспериментальные методы исследования и термодинамическое моделирование» и 18-29-24167 «Физико- химическое моделирование процессов переработки фосфогипса как основа создания новых технологий утилизации техногенных отходов».

Согласно автореферату, диссертационная работа состоит из экспериментальной и расчетной частей. Первая часть посвящена определению активности воды в сернокислых растворах сульфата уранила. В результате этих исследований впервые были получены значения активности воды в растворах  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$  различных составов при 3-х температурах. Здесь следует отметить и результаты оценки погрешностей составов исследуемых растворов. В главе «Расчётная часть» описана методология, положенная в основу построения термодинамических моделей четырех тройных систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ , а также приведены результаты термодинамических расчётов моделей систем и их обсуждение.

Так как построение термодинамических моделей  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$  проводили в работе согласно «принципом CALPHAD», которые требуют термодинамическое описание трёхкомпонентных систем начинать с построения моделей бинарных подсистем. Поэтому диссертант в первую очередь построил модели подсистем  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$  и только после этой работы перешел к определению параметров тройного взаимодействия, которые требуются при описании трёхкомпонентных систем. Необходимо отметить, что полученные автором модели бинарных систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$  прекрасно описывают многочисленные экспериментальные данные по зависимости активности воды, парциального давления, степени диссоциации азотной кислоты, растворимости  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от состава систем.

Критический анализ известных данных и значительная расчетная часть позволила автору работы показать, что использование уравнений Питцера-Симонсона-Клегга является более предпочтительным для решения задач исследования, чем формализм Питцера. Это одно из основных достижений рассматриваемой работы. В рамках этого подхода диссертанту удалось построить термодинамические модели четырех тройных систем в широком диапазоне составов и температур. Сложность проблем, которые были решены Малютиным А.С. в своей работе, можно представить, рассмотрев моделирование тройной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ . Для описания свойств этого раствора понадобилось 14 параметров модели ПСК, не зависящих от температуры. Такая постановка работы позволила хорошо описать политермические данные по активности воды. Можно отметить так же результаты по моделированию системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ , точное описание которой было получено за счёт включения в модель бинарных параметров близкодействующего взаимодействия ионов  $\text{Th}_4^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ .

По содержанию автореферата диссертации нет серьезных, принципиальных замечаний и возражений.

**Научная новизна** диссертационной работы не вызывает сомнений. Малютиным А.С. получен большой объем новой, интересной, важной научной информации, необходимой для решения сложнейших практических вопросов. **Достоверность результатов** подтверждается большим объемом экспериментальных и расчетных исследований и хорошим описанием многочисленных, достоверных экспериментальных данных термодинамическими моделями, предложенными в работе.

Автореферат позволяет сделать вывод, что Малютин А.С. выполнил большое фундаментальное исследование на высоком научном уровне, которое по своей

актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова» достоин присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4-«Физическая химия».

Алиханян Андрей Сосович  
доктор химических наук  
профессор

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31  
тел.: 8(495)952 07 87, 8(495) 775 65 85 доб. 424, 188  
Эл. почта: info@igic.ras.ru, alikhan@igic.ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова  
Российской Академии Наук.

Заведующий лабораторией физических методов  
исследования строения и термодинамики  
неорганических соединений.

13.10.2023