

**ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Малютин Алексей Сергеевич на тему: «Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на основе сульфатов и нитратов уранила и тория» по специальности 1.4.4 физическая химия.**

Диссертационная работа Малютин Алексей Сергеевич направлена на решение актуальной практической задачи – переработки радионуклидов в рамках утилизации радиоактивных отходов. Жидкие радиоактивные отходы составляют 85% от всего их объема. В связи с этим важной проблемой является исследование фазовых равновесий растворов радионуклидов и построение их термодинамических моделей. Представленная работа посвящена исследованию нескольких классов таких систем на основе сульфатов и нитратов уранила и тория и, таким образом, является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 2), экспериментальной части (глава 3), расчетной части (глава 4), заключения, условных обозначений, списка литературы и 13 приложений. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, основной текст содержит 33 рисунка и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименования.

В обзоре литературы подробно рассмотрены имеющиеся данные по исследуемым системам, а именно бинарным смесям:  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$  и тройным смесям  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ . Было показано, что предпочтительными моделями описания таких систем являются полиномиальные модели. Важным выводом литературного обзора является возможность исключения из рассмотрения в модели сведений о гидролизе ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ .

В третьей главе рассмотрена экспериментальная часть, в которой подробно описано устройство AquaLab 4TE, схема эксперимента, определение

состава исследуемых растворов, активности воды, оценка погрешностей и результаты эксперимента.

Четвертая глава посвящена изложению расчетной части работы. В ней подробно изложены выбор аналитических выражений для описания свойств растворов, процедура параметризации, методика расчетов, обсуждение основных результатов термодинамического моделирования.

Важным результатом работы является учет в модели Питцера неполной диссоциации молекулы  $\text{HNO}_3$  при описании термодинамических свойств раствора  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ . Кроме этого были построены термодинамические модели систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ . Было проведено сравнение методов Питцера и ПСК для описания изучаемых систем. В работе показано, что в большинстве случаев методы практически равнозначны. Однако модель ПСК несколько лучше воспроизводит литературные данные по активности воды.

В заключении обобщены результаты исследований даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы. В рассматриваемой работе впервые были построены модели твердых и жидких фаз 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  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ , в том числе с учетом неполноты диссоциации, определена активность воды в сернокислых растворах сульфата. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что определяет ее достоверность.

Диссертационная работа написана хорошим литературным языком, структурирована, изложение логично, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:



1. На странице 13 (уравнение 4) не указано, что автор понимает под специфическими взаимодействиями. Так же не указано, между какими компонентами эти специфические взаимодействия рассматриваются: между ионами, водой и ионами, водой и молекулами соли и т.д.
2. На стр. 54 диссертации соискатель представляет уравнения на константы равновесия и замечает, что решение уравнений (29) – (30) относительно мольных долей составляющих совместно с уравнениями материального баланса позволяет определить равновесный состав жидкой фазы, требуемый на всех других этапах расчета. Однако сами уравнения материального баланса не были записаны в работе.
3. Несмотря на то, что в обеих моделях избыточная энергия Гиббса представлена в виде суммы двух вкладов (страница 13)  $DH$  и  $SR$ , в уравнениях (18)-(20) для коэффициентов активности компонентов (вода, катион и анион) в модели ПСК появляется дополнительный вклад –  $HOE$ . Так же об этом вкладе не найдена информация в разделе 6 «Условные обозначения».
4. В литературном обзоре были представлены термодинамические модели, которые основываются на описании избыточной энергии Гиббса. Однако, в обзоре не было упоминаний о подходах, основанных на уравнениях состояния, таких как  $eP_{eng}$ -Robinson и  $ePC$ -SAFT. Данные подходы также широко применяются для исследования растворов электролитов, включая тройные системы с высокой концентрацией соли.
5. Автор обозначил наличие гидролиза ионов  $UO_2^{2+}$  и  $Th^{4+}$ , но не включил его в термодинамические модели, объясняя это отсутствием соответствующей литературной информации для пересчета констант. Гидролиз  $UO_2^{2+}$  в воде представляет сложный процесс, который зависит от pH и концентрации и включает образование различных соединений и осадков [doi:10.1021/ic00327a022]. Например, при низком значении pH,

гидролизированный комплекс  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  становится доминирующим в реакции  $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$ . В данной работе были исследованы системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , где такие реакции вполне могут протекать. Представляется важным указать в работе необходимость проведения в последующих работах самостоятельное исследование для расчета констант этих реакций с целью учета новых продуктов гидролиза в разработанных термодинамических моделях.

6. Автор отождествляет «принцип пирамиды» с методом CALPHAD (стр. 55). Однако, следует отметить, что метод Calphad состоит не в декомпозиции процедуры описания трехкомпонентной системы на двухкомпонентную (эта возможность является одной из сильных сторон метода), суть метода в расчете фазовых диаграмм.

7. Результаты, полученные соискателем по стабильности пентагидрата тория интересны (стр. 73), однако для подтверждения их достоверности можно было бы провести моделирование по методу молекулярной динамики.

8. В части описания результатов для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$  соискатель ссылается на проведение некоего численного эксперимента, суть которого не раскрывается.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат соответствует диссертационной работе и полно отражают ее содержание. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации 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, а также 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 Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. –«Физическая химия»

Официальный оппонент:

доктор химических наук

Директор Института химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Киселев Михаил Григорьевич

07.11.2023

Контактные данные:

тел.: [redacted] e-mail: mgk@isc-ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. – Физическая химия

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Тел.: +7(4932)336265; e-mail: mgk@isc-ras.ru