

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Прядко Артема Викторовича на тему: «Локализация иода-129 в пунктах
глубинного захоронения радиоактивных отходов бентонитами,
модифицированными соединениями серебра» по специальности 2.6.8. Технология
редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы. Радиоактивный иод является одним из основных продуктов деления ^{235}U и входит в состав радиоактивных отходов (РАО) 1 и 2 классов (высокоактивных и долгоживущих среднеактивных отходов). Он представляет большую опасность для человека и остальной биосферы ввиду его органотропности и высокой подвижности в окружающей среде. Иммобилизация радиоиода происходит в формах иодид-анионов I^- и иодат-анионов IO_3^- , в этих же формах возможна его миграция в окружающей среде. Для захоронения РАО 1 и 2 класса в настоящее время в Российской Федерации идёт проектирование пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на участке «Енисейский» (Красноярский край), ключевым изоляционным элементом которого являются инженерные барьеры безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глин. Благодаря высокой способности бентонитов к катионному обмену и низкой водопроницаемости, такие барьеры будут надёжно удерживать большинство радионуклидов в пределах хранилищ. Однако бентонитовые барьеры не препятствуют миграции радиоактивного иода, представленного анионными формами. Таким образом, включение в состав ИББ некоторого количества материала, обладающего сорбционными свойствами по отношению к анионам иода, позволит решить проблему локализации радиоиода в пределах ПГЗРО на участке «Енисейский» и обеспечить его безопасность для человека и окружающей среды. Анализ литературных источников показывает, что для предотвращения миграции радиоиода за пределы ПГЗРО чаще рассматриваются сорбенты, содержащие Ag , Cu(I) , Pb , Hg и Tl , фиксация иода на которых происходит за счёт образования нерастворимых иодидов и иодатов. При этом материалы с развитой поверхностью, модифицированные нерастворимыми соединениями серебра, такими как Ag , Ag_2O и AgCl , характеризуются как наиболее высокой селективностью и необратимостью фиксации анионов иода ввиду наиболее низкой растворимости AgI и AgIO_3 , так и наибольшей устойчивостью серебра к воздействию агрессивных сред, поэтому данные сорбенты представляют наибольший интерес.

Степень разработанности темы.

В настоящий момент в рамках исследований, направленных на разработку ИББ и подтверждение их надёжности, широко изучаются вопросы фиксации радионуклидов в катионных формах. Большая часть разработанных сорбентов для радиоактивного иода, предназначена для улавливания его летучих форм, при этом

сорбция анионных форм радиоиода и вопросы обеспечения безопасного захоронения иодсодержащих РАО в литературе практически не представлены. Разработано незначительное количество методов модифицирования пористых материалов путём нанесения на них Ag, Ag₂O и AgCl, однако, этим методам свойственны такие недостатки, как низкая эффективность, высокая трудоёмкость, применение пожаро- и взрывоопасных реагентов, невозможность равномерного распределения серебра на поверхности материала или использование специфических реакций.

Цель работы – разработка серебросодержащих сорбентов на основе бентонита, селективных для анионных форм радиоактивного иода, предназначенных для использования в составе инженерных барьеров безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов.

Задачи работы. Основными задачами исследования являются:

1. Разработка методов модифицирования бентонитовых глин серебром в формах Ag, Ag₂O и AgCl, способных к фиксации анионных форм радиоактивного иода.
2. Определение прочности фиксации серебра и его соединений на модифицированных бентонитах в различных средах, в том числе соответствующих предполагаемым условиям эксплуатации сорбента в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов.
3. Определение сорбционных свойств полученных модифицированных бентонитов по отношению к I⁻ и IO₃⁻ в различных условиях, в том числе имитирующих возможные среды в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов.
4. Определение коэффициента диффузии I⁻ в образцах компактированного модифицированного бентонита.
5. Долговременное прогнозирование изоляционной способности инженерных барьеров безопасности с включением модифицированного бентонита по отношению к радиоактивному иоду.

Научная новизна.

1. Разработаны новые методы модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl, не требующие применения опасных реагентов и специфических реакций в отличие от представленных в литературных источниках.
2. Впервые определены сорбционные характеристики бентонитов, модифицированных Ag, Ag₂O и AgCl, по отношению к анионным формам иода в водных средах различного химического состава.
3. Показана устойчивость Ag и AgCl в составе модифицированного бентонита к вымыванию в растворах с ионной силой 0 – 3 моль/л и pH 7 – 12,4.
4. Впервые установлены закономерности распределения Ag и AgCl в структуре бентонитов.

5. Впервые методом сквозной диффузии определены кажущийся и эффективный коэффициент диффузии Γ в образцах компактированного бентонита, модифицированного Ag и AgCl.

6. Расчётный прогноз на основе программы PhreeqC показал, что инженерные барьеры безопасности, содержащие 10 масс.% бентонита, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, обеспечат удельную активность ^{129}I в геосфере ниже уровня вмешательства в течение 2000 лет после начала миграции ^{129}I .

Теоретическая и практическая значимость.

1. Определены оптимальные условия реакций нанесения Ag, Ag_2O и AgCl на поверхность бентонитовых глин.

2. Получены материалы на основе бентонитов, модифицированных Ag и AgCl с высокой сорбционной способностью и селективностью по отношению Γ , а также бентонитов, модифицированных Ag_2O , по отношению к Γ и IO_3^- .

3. Определено влияние на сорбцию Γ структуры бентонита, количества, химической формы серебра и метода его нанесения на бентонит, рассчитаны изотермы и установлены механизмы сорбции Γ на бентоните, модифицированном Ag и AgCl.

4. Установлена высокая склонность нанесённого на бентонит Ag_2O к восстановлению до Ag в процессе модифицирования, вследствие чего показана низкая устойчивость нанесённого Ag_2O на бентонит.

5. Показана высокая прочность фиксации Ag и AgCl на модифицированном бентоните в средах с различным химическим составом, ионной силой и pH.

6. Определено влияние метода модифицирования бентонита на распределение Ag и AgCl в структуре бентонита.

7. При исследовании диффузии Γ определено влияние химической формы и метода нанесения серебра на скорость миграции Γ в компактированном бентоните.

8. По результатам изучения сорбции и диффузии Γ , а также устойчивости сорбента установлено, что наиболее перспективным для использования в составе инженерных барьеров безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов является сорбент на основе бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированный AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы в две стадии: нанесение Ag восстановлением $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.

9. На основании экспериментальных данных при помощи программы PhreeqC осуществлён расчётный прогноз изоляционной способности инженерных барьеров безопасности с включением 10 масс.% AgCl-содержащего бентонита (10-й Хутор, 0,5% по Ag) в течение 2000 лет после начала миграции ^{129}I .

Рекомендации по практическому использованию результатов.

Результаты диссертационного исследования Прядко А.В. показывают возможность применения бентонитов с нанесёнными на поверхность Ag и AgCl, для изоляции

РАО, содержащих иод-129 в ПГЗРО и могут быть положены в основу концепции безопасного захоронения иодсодержащих РАО I и II класса в ПГЗРО на участке «Енисейский». Целесообразность практического использования результатов подтверждается получением патента Российской Федерации на разработанный в ходе диссертационного исследования сорбент на основе бентонита, содержащего AgCl.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 145 страниц, включая 107 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 151 наименования.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе (обзор литературы) проведён анализ данных по сорбентам для селективного извлечения анионных форм иода из водных растворов и методам их получения. Показано, что наиболее перспективными сорбентами для фиксации анионных форм иода из водных сред являются материалы с развитой поверхностью, модифицированные серебром в виде нерастворимых соединений, таких как Ag, Ag₂O и AgCl, однако существующие методы модифицирования пористых материалов соединениями серебра требуют использования опасных реагентов (например, модифицирование материалов Ag или AgCl импрегнированием ионами Ag⁺ с последующим воздействием газообразных H₂ или HCl) или основаны на специфических реакциях (например, образование Ag₂O на поверхности Na₂Ti₃O₇ вследствие их кристаллографического родства).

Во второй главе (методическая часть) представлены объекты исследования: бентониты месторождений Таганское (Т), Даш-Салахлинское (Д-С), Зырянское (З) и 10-й Хутор (10Х). Описаны методы проведения исследований и анализов, приведены уравнения для обработки экспериментальных данных по сорбции, диффузии I⁻ и вымыванию нанесённого серебра.

Модифицированные бентониты исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) с идентификацией серебросодержащих фаз с помощью базы данных PDF2 и сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) с помощью сканирующего микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия) с приставкой X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Поверхностные характеристики природных и модифицированных бентонитов определены методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США).

С использованием метки ¹³¹I при начальной объёмной активности в жидкой фазе 2·10³ Бк/мл исследована сорбция I⁻ природными и модифицированными бентонитами при комнатной температуре и Т:Ж = 1:100. Равновесную степень сорбции S, %, коэффициент межфазного распределения K_d, мл/г, а также концентрации I⁻ в жидкой фазе C_{равн.}(I), моль/л, и в твёрдой фазе a_{равн.}(I), моль/г,

рассчитаны по изменению скорости счёта ^{131}I в жидкой фазе, определённой с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра МКС-01А «Мультирад-гамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия).

Определена инструментальная погрешность S и K_d . Сорбция стабильного иода в формах I^- и IO_3^- исследована аналогично, концентрацию I^- определяли потенциометрически с помощью иономера-кондуктометра «Анион-4154» (НПП «Инфраспек-Аналит», Россия) с иодид-селективным электродом ЭЛИС-131J и электродом сравнения ЭСр-101 (ООО «Измерительная техника», Россия), концентрацию IO_3^- определяли методом иодометрического титрования.

При исследовании вымывания Ag , Ag_2O и AgCl из модифицированного бентонита при воздействии различных реагентов и сред, растворённое серебро определяли методом роданометрического титрования.

С помощью разработанного диффузионного стенда исследована диффузия стабильного иода в форме I^- в образцах природного и модифицированного бентонита методом сквозной диффузии, концентрацию I^- определяли потенциометрически с помощью иономера-кондуктометра «Анион-4154» с иодид-селективным электродом ЭЛИС-131J и электродом сравнения «ЭСр-101». Для каждой точки отбора проб рассчитывали отношение $\Sigma C_{bi}/C_0$, где C_{bi} – концентрация I^- в приёмнике в i -ой точке отбора проб, C_0 – концентрация I^- в источнике после чего строили график зависимости $\Sigma C_{bi}/C_0$ от времени t . Линейный участок графика аппроксимировали прямой вида $\Sigma C_{bi}/C_0 = kt + b$, где k и b – коэффициенты аппроксимации. При $\Sigma C_{bi}/C_0 = 0$ определяли время задержки диффузии $t_x = -b/k$. Рассчитывали кажущийся коэффициент диффузии D_a , $\text{м}^2/\text{с}$ и эффективный коэффициент диффузии D_e , $\text{м}^2/\text{с}$.

Прогноз изоляционной способности ИББ по отношению к I^- составлен по результатам расчёта миграции I^- с помощью программы для расчета геохимических равновесий в водном растворе PhreeqC. В программу были заданы фазовый состав рассматриваемых материалов ИББ в каждой ячейке, состав вторгающегося раствора, концентрация I^- во вторгающемся растворе, эффективные коэффициенты диффузии и коэффициенты межфазного распределения I^- для каждого исследуемого материала ИББ, определённые в ходе экспериментов по диффузии и сорбции I^- соответственно. В каждой транспортной ячейке, а также в геосфере на выходе из ИББ на каждый год в течение 2000 лет была определена концентрация I^- в жидкой фазе (моль/л), по которой была рассчитана объёмная активность (Бк/л), исходя из предположения, что весь иод представлен радиоактивным ^{129}I .

В третьей главе описаны результаты разработки методов получения, сорбционные свойства, устойчивость и микроструктура бентонитов, модифицированных Ag , Ag_2O и AgCl .

В первом разделе приведены результаты разработки методов модифицирования бентонитов Ag , Ag_2O и AgCl . Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина (метод I) и

метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении Ag^+ раствором $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ (метод II).

Разработан метод нанесения Ag_2O на бентонит в две стадии: нанесение Ag методом II с последующим окислением Ag воздействием раствора KMnO_4 .

Разработан метод нанесения AgCl на бентонит в одну стадию осаждением AgCl из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ при его выпаривании (метод I), метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом II с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора FeCl_3 (метод II), метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора FeCl_3 (метод III), метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ (метод IV).

Получены бентониты Т, Д-С, 3 и 10Х, модифицированные серебром в количестве 0,5; 1; 3; 5 и 7% от массы навески породы в формах Ag, Ag_2O и AgCl всеми разработанными методами. Дифрактограммы бентонитов, модифицированных всеми методами, подтверждают наличие серебра только в целевой химической форме Ag, Ag_2O и AgCl соответственно.

Во втором разделе представлены результаты изучения сорбционных свойств серебрясодержащих бентонитов. Сорбционная способность бентонита 10Х, модифицированного Ag_2O , по отношению к I^- и IO_3^- определена при исследовании сорбции стабильного иода при исходной концентрации в жидкой фазе $C_0(\text{I}) = 10^{-2}$ моль/л в дистиллированной воде. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 – 6 часов, Показано увеличение равновесных значений $K_d(\text{I}^-)$ в 2,1 – 34,5 раз и $K_d(\text{IO}_3^-)$ в 1,3 – 13,8 раз при модифицировании бентонита Ag_2O . Однако, при разработке метода модифицирования бентонита Ag_2O установлена высокая склонность нанесённого Ag_2O к восстановлению до Ag в процессе модифицирования, поэтому Ag_2O -содержащие бентониты далее не исследовались.

Сорбционная способность бентонитов Т, Д-С, 3 и 10Х, модифицированных Ag и AgCl , по отношению к I^- определена при изучении сорбции микроколичеств ^{131}I в дистиллированной воде. Установлено, что сорбционное равновесие на AgCl -содержащих бентонитах достигается быстрее (в течение 1 – 2 часов), чем на Ag -содержащих бентонитах (в течение 1 – 24 часов), Модифицирование всех исследованных бентонитов Ag и AgCl приводит к повышению равновесных значений K_d в 10 – 1000 раз в зависимости от содержания, химической формы и метода нанесения серебра. При этом в случае модифицирования AgCl методами I и II при низких содержаниях серебра (0,5 и 1,0% от массы породы) сорбенты на основе щелочноземельных бентонитов 10Х и 3 характеризуются более высокими равновесными значениями K_d , чем сорбенты на основе щелочных бентонитов Т и Д-С, что может быть вызвано большей глубиной проникновения серебра в структуру щелочного бентонита при модифицировании и, следовательно, его

меньшей доступностью для Γ ввиду наличия частичного отрицательного слоевого заряда бентонита. Сорбенты на основе бентонита 10X, модифицированные AgCl при минимальном содержании серебра 0,5% вне зависимости от метода нанесения, характеризуются наиболее высокими равновесными значениями $K_d \geq 10^3$ мл/г (соответствует равновесной $S \geq 99\%$). Бентонит 10X выбран для дальнейшего исследования.

С целью определения механизмов сорбции Γ на Ag и AgCl-содержащих сорбентах на основе бентонита 10X построены изотермы сорбции $^{131}\Gamma$ в дистиллированной воде с носителем при исходной концентрации носителя в жидкой фазе 10^{-5} моль/л, 10^{-4} моль/л, 10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л. Полученные изотермы линеаризованы в координатах Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 . Установлено, что сорбция Γ на бентоните, модифицированном Ag, с наиболее высокими значениями R^2 (0,968 – 0,998) описывается уравнением Фрейндлиха, что согласуется с описанным в научной литературе механизмом фиксации Γ на Ag через стадию реакции Γ с плёнкой Ag_2O на поверхности серебра и стадию окисления Ag (окислителями могут служить растворённый в воде кислород или продукты радиолиза воды) с последующей реакцией Γ с образовавшимся Ag_2O . Сорбция Γ на бентоните, модифицированном AgCl, с наиболее высокими значениями R^2 (0,932 – 0,999) описывается уравнением Ленгмюра, что свидетельствует об однородности всех атомов Ag как сорбционных центров и, следовательно, об отсутствии в составе модифицированного бентонита иных химических форм серебра, кроме AgCl, а также подтверждает описанный в научной литературе механизм фиксации Γ на AgCl за счёт обменной реакции с образованием AgI.

Для определения селективности по отношению к Γ выбраны сорбенты, характеризующиеся наиболее высокой сорбционной способностью, на основе бентонита 10X, содержащие AgCl. Селективность сорбентов определена при изучении сорбции стабильного Γ при $C_0(\Gamma) = 10^{-3}$ моль/л в дистиллированной воде, модельном растворе подземной воды участка «Енисейский» (далее – НКМ) ($I_c = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л), растворах KCl ($I_c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и K_2SO_4 ($I_c = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), а также в растворах H_2SO_4 с $pH = 2$ и $Ca(OH)_2$ с $pH = 9$. Установлено, что равновесные K_d на каждом образце бентонита составили практически одинаковые значения как в дистиллированной воде, так и в других исследованных растворах, что свидетельствует о высокой селективности модифицированного AgCl бентонита по отношению к Γ , сорбционная способность бентонита возрастает в ряду методов модифицирования метод I < метод III < метод IV \approx метод II.

В третьем разделе приведены результаты исследования прочности фиксации Ag и AgCl на бентоните 10X в различных средах. Установлено, что Ag и AgCl в течение 1 года и более не подвержены вымыванию в дистиллированной воде и НКМ ($I_c = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а также в течение 1 суток в фильтрах НКМ через образцы портландцементного бетона ($pH=12,4$) и алюминатного бетона ($pH=11,5$), растворах KNO_3 ($I_c = 1$ моль/л) и K_2SO_4 ($I_c = 3$ моль/л). Воздействие 3

моль/л HNO_3 , выбранной в качестве наиболее агрессивной среды не приводит к полному вымыванию всего серебра: в течение 1 суток растворяется 60 – 80% Ag вне зависимости от исходного количества, в то время как вымывание AgCl не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанных сорбентов.

В четвертом разделе представлены результаты исследования микроструктуры модифицированных бентонитов.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия образцов модифицированного Ag и AgCl бентонита 10X показали равномерное распределение как Ag, так и AgCl в материале.

Для определения механизма осаждения Ag и AgCl исследовано изменение поверхностных свойств бентонита 10X при модифицировании всеми разработанными методами. Анализ полученных данных позволяет заключить, что Ag, нанесенное методом I, и AgCl, нанесенный методами I, III и IV, находятся преимущественно в поровом пространстве бентонитов, при этом в первую очередь происходит заполнение пор наименьшего размера, на что указывает уменьшение площади поверхности в 1,1 – 3,5 раза и объема порового пространства бентонитов в 1,2 – 2,5 раза, а также увеличение моды размера пор в 1,5 – 2,3 раза при модифицировании бентонита. Ag, нанесенное методом II, и AgCl, нанесенный методом II, находятся преимущественно вне порового пространства, на что указывает увеличение площади поверхности в 1,3 – 1,6 раз и объема порового пространства бентонитов в 1,1 – 1,4 раз, а также сохранение моды размера пор в процессе модифицирования.

По результатам исследований, представленных в третьей главе, для изучения диффузии выбраны образцы бентонита 10X, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, достаточным для достижения сорбционной способности ($K_d \geq 10^3$ мл/г, что соответствует $S \geq 99\%$) и высокой селективности бентонита по отношению к I⁻. Среди разработанных методов модифицирования бентонита AgCl выбраны методы II и IV, так как они обеспечивают максимальную сорбционную способность по отношению к I⁻, а также метод I по причине наибольшей простоты осуществления. Так же для определения влияния химической формы серебра на диффузию были выбраны образцы бентонита 10X, модифицированного Ag в количестве 0,5% от массы породы методами I и II.

В четвертой главе приведены результаты исследования диффузии I⁻ в компактированном бентоните и расчетный прогноз изоляционной способности бентонитовых инженерных барьеров безопасности.

В первом разделе представлены результаты изучения диффузии I⁻ в выбранных выше образцах компактированного бентонита с наименьшей допустимой для ИББ ПГЗРО сухой плотностью 1,2 г/см³. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 2,0 см и высотой 0,5 см. Проведено исследование скорости миграции I⁻ в образцах бентонита при исходной концентрации I^- $C_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в НКМ в течение 6 месяцев. Установлено, что D_a убывает в

следующем ряду методов модифицирования: природный бентонит \approx Ag метод I \approx Ag метод II < AgCl метод I < AgCl метод II < AgCl метод IV. Данный ряд практически совпадает с рядом возрастания K_d (см. рис. 2 и 4), следовательно, массоперенос I^- в компактированном бентоните определяется сорбционной составляющей. В свою очередь, бентонит, модифицированный AgCl методом IV, также характеризуется наименьшим значением D_e , определяющим диффузионную составляющую массопереноса I^- . Данный сорбент выбран в качестве объекта для прогнозирования изоляционной способности ИББ по отношению к I^- .

Во втором разделе представлен расчётный прогноз изоляционной способности ИББ толщиной 1000 мм из природного бентонита 10X (далее – ИББ 10X), а также ИББ, содержащих 10 масс.% бентонита, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы методом IV (далее – ИББ AgCl) при концентрации I^- во вторгающемся растворе – подземной воде участка «Енисейский» – 10^{-7} М. Выполненный расчёт показывает, что при заданных условиях в случае использования только природного бентонита выход ^{129}I за пределы ПГЗРО в окружающую среду начнётся уже через 144 года после начала миграции радиоиода в ИББ, в то время как включение в состав ИББ AgCl-содержащего бентонита позволит обеспечить безопасность биосферы и человека от воздействия ^{129}I в течение 2000 лет после начала миграции радиоиода в ИББ.

В заключении приведены выводы по результатам диссертационной работы.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web Of Science, Chemical Abstracts Service, GeoRef. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 16 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Достоверность полученных данных и обоснованность научных положений и выводов обусловлена использованием современных физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ-ЭДС, метод низкотемпературной адсорбции газов и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных данных с результатами других авторов.

Основные результаты и выводы диссертации полностью соответствуют поставленным задачам и подтверждены экспериментальными данными и результатами расчётов.

Диссертация написана в простом и понятном для читателя стиле, научные и технические термины использованы корректно. Все составляющие рукописи – текст, таблицы, рисунки выполнены в виде самостоятельных завершённых объектов, которые могут быть прочтены независимо друг от друга.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, оформление автореферата соответствует требованиям и стандартам.

Несмотря на несомненные достоинства работы существует ряд **замечаний и вопросов**:

1. В обзоре литературы (раздел 1.3.5) автор диссертации пишет, что бромид серебра AgBr аналогично хлориду серебра AgCl обладает сорбционными свойствами по отношению к иодид-ионам, однако нанесение AgBr на бентонит далее не исследовано. Почему не было изучено модифицирование бентонита AgBr и сорбционные свойства полученных материалов?
2. Для более полного представления сорбционной способности модифицированных бентонитов было бы весьма желательно определить их полную сорбционную ёмкость по отношению к иодид-ионам.
3. Для построения изотерм сорбции стоило бы исследовать сорбцию в более широком интервале исходных концентраций стабильного иода.
4. Автор рассматривает только один аспект устойчивости модифицированных бентонитов – подверженность нанесённых на бентонит Ag и AgCl растворению в различных средах. Было бы желательно также рассмотреть подверженность нанесённых на бентонит Ag и AgCl вымыванию в виде коллоидных частиц, а также устойчивость к физико-химическим воздействиям самого бентонита.
5. Было бы интересно изучить влияние химического состава водной фазы на массоперенос иодид-ионов в блоках компактированного бентонита аналогично тому, как было изучено влияние химического состава на сорбцию иодид-ионов и устойчивость серебросодержащих фаз бентонита.
6. В тексте диссертации практически отсутствует описание и обсуждение значений равновесной степени сорбции, приведённых в таблицах 3.2 и 3.4.
7. Хотелось бы получить представление о реальном потреблении серебра при масштабировании предлагаемой технологии до уровня промышленного пункта глубинного захоронения ВАО.

Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают значимости диссертационной работы.

Представленная к защите диссертация является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по обеспечению безопасного захоронения радиоактивных отходов, содержащих иод-129, имеющей значение для развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов и соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части п. 10. Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты.

Рассмотренная работа на тему: «Локализация иода-129 в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов бентонитами, модифицированными соединениями серебра» по актуальности, объёму исследований, научной новизне и

практической значимости удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД», а её автор, Прядко Артем Викторович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент доктор химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, доцент, главный научный сотрудник Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»:


(подпись) АНАНЬЕВ Алексей Владиленович
05.09.2025

Контактные данные:

Рабочий e-mail: alvlananyev@bochvar.ru

Рабочий телефон: +7 (903) 014-33-68

Индекс, почтовый адрес места работы: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

Подпись д.х.н. Ананьева А.В. удостоверяю:

Первый заместитель генерального директора
- директор по развитию

Перцев А.А.

