

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертационную работу Кенес Кайрат Маратулы „Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов“, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 –Химическая технология неорганических веществ

1. Актуальность темы исследования

Иммобилизация радиоактивных отходов (РАО), образующихся в результате ядерного топливного цикла, является одной из наиболее острых и потенциально дорогостоящих экологических проблем в настоящее время. Благодаря высокой температуре плавления, химической стойкости, теплофизическими и термомеханическим свойствам материалы на основе LaPO₄ перспективны для использования в качестве иммобилизаторов РАО. Особенно перспективно использование наночастиц с квазиодномерной морфологией (наностержней).

Диссидентом разработан способ иммобилизации РАО в жестких кристаллических матрицах ортофосфата лантана LaPO₄, которые могут длительно удерживать радионуклиды.

2. Степень обоснованности и достоверности результатов, их новизны

Методом гидротермальной обработки получены ортофосфаты лантана с разными морфологическими характеристиками, размерами кристаллитов и структурой фосфата лантана в зависимости от pH, температуры, времени и метода нагрева. Трансформация фазы со структурой рабдофана в структуру монацита инициируется выделением воды из структуры, однако некоторое время безводный h-LaPO₄ сохраняет свою структуру, оставаясь в метастабильном состоянии, что связано, по-видимому, с тем, что трансформация h→m-LaPO₄ сопряжена со значительными структурными изменениями. Для обеспечения трансформации гексагонального фосфата лантана LaPO₄ моноклинную в гидротермальных условиях необходимо обработку проводить при температуре не ниже 190°C.

Гидротермальная обработка при микроволновом нагреве обеспечивает получение нанокристаллического m-LaPO₄ с наибольшей скоростью, наименьшими размерами кристаллитов и частиц по сравнению с гидротермальной обработкой при внешнем способе нагрева автоклава.

Показано, что до 500°C нанокристаллический ортофосфат лантана со структурой рабдофана теряет кристаллогидратную воду и при 520-540°C трансформируется в нанокристаллическую фазу со структурой монацита. При 600°C процесс формирования нанокристаллов LaPO₄ как со структурой рабдофана, так и монацита протекает по механизму зародышебразования и только после 700°C активируется процесс роста кристаллов.

Термообработка смеси LaPO₄ с LaP₃O₉ при 1100°C приводит к резкому снижению пористости до ~5 % при незначительном росте зерен (200-400 нм) и наблюдаются экстремальные значения теплопроводности

($\lambda(25^{\circ}\text{C})=3.2\text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$), микротвердости ($H_v(25^{\circ}\text{C})=4.6\pm0.4\text{ ГПа}$), модуля Юнга ($E(25^{\circ}\text{C})=132\pm9\text{ ГПа}$), трещинностойкости ($K_{1c}(25^{\circ}\text{C})=1.6\pm0.1\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Определено, что коэффициент термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки и составляет $(8.2\pm0.2)\cdot10^{-6}\text{ К}^{-1}$. Сравнение теплофизических, механических и термомеханических характеристик материалов на основе композиции LaPO₄ с включением ~7.5 об.% фазы LaP₃O₉ показывает возможность использования его в качестве конструкционного или теплоизоляционного и иммобилизационного материала на основе LaPO₄.

3. Теоретическое и практическое значение результатов

Полученные результаты по синтезу фосфата лантана гидротермальным методом и спекание кристаллических керамических материалов имеют как теоретическое, так и практическое инженерное значение. Сделан существенный вклад автором в теорию трансформации рабдофана в монацит. Благодаря высокому эффективному сечению лантана в совокупности с отличными механическими и физико-химическими свойствами полученные материалы имеют высокую перспективу в использовании их в ядерной энергетике и урановой промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов и защиты от ионизирующего излучения

4. Недостатки по содержанию и оформлению диссертации

Работа выполнена на высоком научно-теоретическом уровне и содержит новые материалы, требующие дальнейшего совершенствования как методов синтеза, так и способ их использования для иммобилизации РАО.

5. Соответствие диссертации требованиям, предъявляемым к научной квалификационной работе

Диссертационная работа Кенес К.М. „Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов представленной на соискание академической степени доктора философии (PhD) по специальности «Химическая инженерия» соответствует всем требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе.

6. Рекомендация (или отклонение) диссертации к публичной защите

Диссертационная работа Кенес К.М. „Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов“ рекомендуется к публичной защите.

15 октября 2019 г.

Научный руководитель,
доктор химических наук,
профессор, генеральный директор
ТОО «Modern Chemistry»



М.К.Алдабергенов