

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Данилова Сергея Сергеевича

«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидrolитическая и радиационная устойчивость», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Данилова Сергея Сергеевича посвящена решению проблем переработки и хранения радиоактивных отходов, а именно созданию устойчивых матриц для иммобилизации высокоактивных отходов с высоким содержанием железа. Поставленная перед диссертантом задача подразумевает создание технологий безопасного для окружающей среды хранения отверждённых отходов, которые не подвергались бы выщелачиванию в условия захоронения. Актуальность работы определяется необходимостью перевода в отвержденные формы, ранее не перерабатывавшихся видов отходов оборонной программы СССР. Такие отходы содержат большое количество переходных металлов, в частности, железа. В этой связи изучение влияния железа на поведение компонентов высокоактивных отходов в полученных матрицах необходимо для создания надежных материалов для иммобилизации высокоактивных отходов.

Работа Данилова Сергея является логичной и грамотно оформленной. Текст включает введение, критический обзор литературы (глава 1), методическую часть (глава 2), описания полученных результатов и их обсуждение (главы 3-5), выводы и список литературы.

В **обзоре литературы** дана характеристика радиоактивных отходов, матриц для их иммобилизации, подробно рассмотрены остеклованные формы ВАО и их преимущества перед другими типами матриц для окончательного захоронения. Представлены механизмы взаимодействия отверждённых форм радиоактивных отходов с растворами, а также описано воздействие ионизирующего излучения, которое может в значительной мере менять свойства полученных матриц.

В **методической части** описаны методики синтеза образцов стёкол и проведения экспериментов по исследованию фазового состава, структуры анионного мотива, степени окисления элементов, радиационной и гидrolитической устойчивости полученных образцов.

В **главе 3** представлены результаты исследования влияния железа на свойства матрицы. Для этого варьировали содержание оксидов алюминия и железа от 0 до 20 мол.%. Установлено, что закалённые образцы рентгеноаморфны и однородны, однако в условиях отжига образцы частично кристаллизуются, за исключением образца с эквимолярным содержанием оксидов алюминия и железа. При изучении гидrolитической устойчивости, как основной характеристике матриц, установлено что отжиг приводит к ухудшениям свойств матриц, кроме образца с эквимолярным соотношением, что является интересным результатом. В

образца с эквимольным соотношением, что является интересным результатом. В итоге автором был выбран оптимальный состав матрицы (с эквимольным содержанием оксидов алюминия и железа), обладающий высокой кристаллизационной, гидролитической и радиационной устойчивостью.

В следующей **главе 4** изучено влияние редкоземельных элементов на свойства матрицы, как основных компонентов ВАО. При изучении влияния редкоземельных элементов структура исследования остаётся прежней, в первую очередь изучается изменение фазового состава, анионного мотива, структуры и после гидролитическая устойчивость. Показано, что закалённые образцы, содержащие до 9,1 масс.% оксидов РЗЭ, что соответствует максимальной нагрузке матрицы высокоактивными радиоактивными отходами, рентгеноаморфны и однородны. При отжиге стёкол происходит частичная кристаллизация, с выделением фаз смешенного ортофосфата натрия железа и ортофосфата РЗЭ, в образцах с легкими РЗЭ (La...Gd) со структурой монацита, тяжёлыми РЗЭ (Tb...Lu) и иттрием- фазы со структурой ксенотима. Так же установлено, что вне зависимости от степени окисления элемента в составе ведёного оксида, редкоземельные элементы стабилизируются в состоянии окисления (III). Установлено, что включение РЗЭ не влияет на выщелачивание структурообразующих элементов из закалённых стёкол и находится, на уровне 10^{-5} - 10^{-6} г/см²·сут. А при отжиге наблюдается снижение устойчивости к выщелачиванию структурообразующих элементов до 40 раз, что вероятно связано с обеднением матрицы структурообразующими элементами. При этом, в независимости от способа синтеза матрицы, скорость выщелачивания РЗЭ остаётся на уровне 10^{-6} г/см²·сут, что позволяет рассматривать полученную матрицу для иммобилизации РАО, с высоким содержанием редкоземельных элементов.

В **главе 5** определено влияние урана и трансурановых элементов на свойства матрицы. В данной главе структура исследования остаётся прежней. Определено, что без изменения фазового состава, анионного мотива, структуры и гидролитической устойчивости, введение оксидов урана ограничено 33,4 масс.%. Одной из наиболее важных решённых задач в этой главе, является изучение поведение Pu и Np в весовых количествах в стекломатрице. Впервые получены результаты по изучению состояния окисления трансурановых элементов в образцах стекла, установлено, что на поверхности приготовленных стёкол Np находится преимущественно в форме Np(IV) и Np(V), а плутоний присутствует как Pu(IV) и Pu(III). Установленные значения скоростей выщелачивания актинидов значительно ниже нормативных требованиям для фосфатных стёкол и составляют для Np, Pu и Am, г/см²·сут: $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$.

В **выводах** кратко сформулированы основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы: определенный автором оптимальный состав стекломатрицы; данные по фазовому составу, структуре и гидролитической устойчивости матриц, содержащих до 9,1 масс.% оксидов РЗЭ и 50 масс.% оксидов

урана; состояние нептуния, плутония на поверхности матриц и скорости выщелачивания ТУЭ.

Актуальность выполненной работы Данилова С.С. определяется необходимостью разработке матриц для перевода в отвержденные формы ранее не перерабатывавшихся видов отходов.

Научная новизна диссертации Данилова С.С. заключается в разработке и изучении свойств новой матрицы, перспективной для иммобилизации ВАО с высоким содержанием оксидов железа.

Практическая значимость диссертации заключается в систематическом исследовании влияния компонентов ВАО на свойства фосфатной матрицы и оценке ее пригодности для иммобилизации ВАО, в том числе с высоким содержанием железа. Результаты, полученные в диссертационной работе Данилова С.С., могут быть использованы на радиохимических предприятиях России, таких как ПО «Маяк».

Несмотря на несомненные достоинства, существует ряд **замечаний и вопросов, возникших при чтении работы:**

- 1) В чём заключаются возможные недостатки выбранного состава матрицы?
- 2) Как отличается поведение элементов на поверхности и внутри матрицы, есть ли различия в их степени окисления?
- 3) В своей работе автор использовал оксиды РЗЭ в разных степенях окисления, в частности, Ce_2O_3 и CeO_2 , Eu_2O_3 и EuO , TbO_2 . Как были синтезированы эти оксиды? Как была доказана их структура и химический состав?
- 4) На рис. 3.4 и 3.6 представлено разложение спектра на отдельные пики. Как было проведено данное разложение? Были ли фиксированы положения пиков? Анализировалась ли ширина пиков? Можно ли из такого анализа сделать какие-либо выводы?
- 5) Автор исследует воздействие ионизирующего излучения до величины поглощенной дозы 1 МГр. За какой период хранения стекла может быть достигнута такая доза?
- 6) В тексте есть ряд орфографических, грамматических и стилистических ошибок.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Данилова С.С. «Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость» отвечает паспортам специальностей 02.00.14 – радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842). В работе решена актуальная задача поиска оптимальных средств иммобилизации ВАО ядерной индустрии и изложены новые научно-обоснованные технологические решения проблемы создания устойчивых стекломатриц. Автор работы, **Данилов Сергей Сергеевич**, несомненно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальностям «02.00.14 – радиохимия» и «05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Петров Владимир Геннадиевич
кандидат химических наук
доцент, зав. лабораторией
кафедра радиохимии химического факультета МГУ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
химический факультет МГУ
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3
vladimir.g.petrov@gmail.com
+7-916-322-1713

Я, Петров Владимир Геннадиевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

22 февраля 2019 г.

