

УТВЕРЖДАЮ:
Зам. директора ГЕОХИ РАН



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Диссертация **«Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива»** выполнена в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» Акционерного общества "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии" (АО ВНИИХТ).

В период подготовки диссертации **Заварзин Семен Витальевич** являлся младшим научным сотрудником отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО ВНИИХТ).

В 2006 г. С.В. Заварзин окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по специальности «Наноматериалы».

С 1 ноября 2011 года по 31 октября 2015 соискатель обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано ИФХЭ РАН 07.05.2018 г.

С.В. Заварзин работает в АО «ВНИИХТ»: с 2014 по декабрь 2018 года в должности младшего научного сотрудника лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла», с декабря 2018 г. по настоящее время - в должности ведущего инженера в структурном подразделении «Группа по выводу ЯРОО».

Научные руководители:

доктор химических наук Ананьев Алексей Владиленович является главным научным сотрудником Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), утвержден научным руководителем в 2018 году в связи со смертью Масленникова А.Г.

доктор химических наук Масленников Александр Глебович являлся ведущим научным сотрудником Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина» (ИФХЭ РАН).

(выписка из протокола расширенного семинара при дирекции от 10 января 2019 г.)

Присутствовало 25 человек:

академик РАН, д.х.н., проф. Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН), чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Колотов В.П., г.н.с., д.х.н. Хамизов Р.Х., с.н.с., к.х.н. Захарченко Е.А., в.н.с., д.х.н. Долгоносов А.М., в.н.с., д.х.н. Марютина Т.А., г.н.с., д.х.н. Курбакова И.В., г.н.с., д.т.н. Зуев Б.К., с.н.с. к.х.н. Никонов М.В., г.н.с., д.х.н. Куляко Ю.М., в.н.с., к.х.н. Винокуров С.Е., с.н.с., к.х.н. Перевалов С.А., н.с., к.х.н. Яковлев Р.Ю., м.н.с. Куликова С.А., н.с. Трофимов Т.И., м.н.с. Данилов С.С., техн. 1 кат. Пилюшенко К.С и др. сотрудники ГЕОХИ РАН., а также к.х.н., доцент Петров В.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова), г.н.с. д.х.н., Ананьев А.В. (АО «ВНИИНМ») – всего 25 человек.

Слушали: Доклад Заварзина С.В. по диссертационной работе на тему: «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

Краткое содержание доклада:

В диссертации поставлена следующая цель: создание научных основ для разработки технологии переработки облученного нитридного ядерного топлива путем изучения физико-химических свойств интерметаллических соединений URu_3 , URh_3 , UPd_3 и $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$ и азотнокислых растворах электрохимическими методами. Конкретные задачи исследования были следующими:

- 1) Синтез ИМС урана и плутония с БМ и физико-химический анализ образцов. Изготовление электродов для электрохимических измерений;
- 2) Исследование электрохимических свойств $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$;
- 3) Исследование электрохимические свойства URu_3 , URh_3 и UPd_3 в растворах HNO_3 . Определение условий, при которых возможно извлечение урана из сплавов.

Для решения поставленных задач методами индукционной плавки и электродуговой плавки синтезированы образцы интерметаллических соединений PuPd_3 , URu_3 , URh_3 и UPd_3 . Физико-химический анализ образцов показал, что синтезированный методом индукционной плавки образец PuPd_3 имел гетерогенную структуру и состоял из трех фаз с различным обогащением по плутонию. Образцы UMe_3 ($\text{Me} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$), синтезированные методом электродуговой плавки, имели гомогенную структуру, их средний состав соответствовал составу целевых соединений. С помощью индукционной плавки из образца PuPd_3 был сделан электрод путем сплавления в него танталового провода.

Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического электролиза, а также путем измерения потенциала разомкнутой цепи были впервые получены данные об электрохимических свойствах ИМС PuPd_3 в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. На кривых ЦВ обнаружены пики анодного окисления Pu-Pd -фаз, а также область перепассивации сплава, соответствующая полному анодному растворению сплава. Увеличение температуры приводит к уменьшению устойчивости сплава к анодному окислению, в большей мере это касается обогащенных по плутонию фаз, нежели обогащенных по палладию. Методом гальваностатического электролиза показано, что количественное растворение сплава возможно в области пассивации при потенциалах близких к потенциалу пары $E_{\text{Pd(II)/Pd}}$. При меньших потенциалах в электролите накапливается преимущественно плутоний, его выщелачивание из сплава определяется диффузией через утолщающийся слой палладия.

Методом линейной вольтамперометрии, а также путем измерения потенциала разомкнутой цепи впервые получены данные об электрохимических свойствах интерметаллических соединений URu_3 , URh_3 и UPd_3 в $0,5 - 8$ моль/дм³ HNO_3 . С помощью уравнения Тафеля получены такие электрохимические характеристики данных соединений, как: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотности тока обмена i_0 , наклон анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Также была получена величина $E_{\text{экстр}}$ путем экстраполяции линейного участка увеличения плотности анодного тока на нулевую отметку. Анализ полученных данных позволил сделать выводы о поведении ИМС в азотнокислых растворах. UPd_3 может растворяться в HNO_3 при ее концентрации более 4 моль/дм³. Наиболее эффективное растворение наблюдается в 8 моль/дм³ HNO_3 , когда величина $E(i=0)$ близка к потенциалу пары $E_{\text{Pd(II)/Pd}}$. ИМС URu_3 устойчиво к химическому окислению в азотнокислых растворах, но может быть эффективно растворяться анодно при потенциалах более +1200 – +1300 / Ag/AgCl . Соединений URh_3 в азотнокислых растворах устойчиво как к химическому, так и электрохимическому окислению.

Сделанные благодаря электрохимическим данным выводы были подтверждены экспериментально. Доказано, что UPd_3 может растворяться в азотной кислоте при концентрациях, превышающих 4 моль/дм³. Наиболее эффективное растворение наблюдалось в 8 моль/дм³ HNO_3 . Тем не менее, скорость и характер растворения UPd_3 зависят от множества факторов, среди которых:

концентрация HNO_3 , стационарная концентрация и скорость генерации азотистой кислоты, площадь контакта сплава с раствором, отношение твердого к жидкому. Доказана эффективность электрохимических методик при растворении URu_3 . Показано, что процесс мало зависит от концентрации азотной кислоты и в большей мере определяется плотностью анодного тока. Наибольшая эффективность растворения наблюдалась в 8 моль/дм³ HNO_3 при плотности тока 1000 мА/см². В качестве побочных продуктов окисления могут образовываться: металлический рутений, диоксид рутения RuO_2 , летучий тетраоксид рутения RuO_4 . Доказано, что соединение URh_3 устойчиво как к химическому, так и к анодному окислению в азотнокислых растворах. Предложены методы извлечения ядерного материала из URh_3 .

После доклада Заварзину С.В. были заданы следующие вопросы:

Зуев Б.К.:

Образец RuPd_3 имеет гетерогенную структуру, как это влияет на полученные результаты?

Мясоедов Б.Ф.:

1. Как были получены интерметаллиды: из топлива или синтезированы?
2. Кратко сформулируйте основные результаты работы.

Винокуров С.Е.:

1. Почему в работе используются единицы измерения моль/дм³ вместо моль/л?
2. Чем определяется погрешность определения потенциала?

Марютина Т.А.:

1. Как влияет изменение температуры на результаты работы? Будет ли меняться форма представленных кривых?
2. Какова практическая значимость полученных Вами результатов?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Куляко Ю.М. (ГЕОХИ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил важность и актуальность диссертационной работы. В настоящее время для интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами известны только некоторые термодинамические данные. Нет никакой информации о химических и электрохимических свойствах этих соединений. Результаты работы нужны для понимания поведения интерметаллидов при переработке топлива, а также для последующего разделения благородных металлов и актинидов. Отметил, что имевшиеся у него замечания к диссертационной работе и автореферату были учтены и устранены. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

к.х.н., доцент Петров В.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова) (рецензент, рецензия прилагается) – высказал мнение, что диссертационная работа является экспериментально очень сложной, высоко оценил представленную в работе технику эксперимента, отметил высокую сложность изготовления граммовых

количеств интерметаллидов, особенно, плутониевых. Считает важным результатом работы вывод о ведущей роли благородных металлов в поведении интерметаллидов. Работу описал как качественную, результаты назвал значительными. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Ананьев А.В. (АО «ВНИИНМ») (научный руководитель) – отметил, что при подготовке доклада было недостаточно внимания уделено самому выступлению, часть доклада была плохо слышна из-за недостаточно хорошей дикции докладчика. Заверил, что к защите все недостатки доклада будут устранены.

к.х.н. Винокуров С.Е. (ГЕОХИ РАН) – высказал мнение, что в докладе не прозвучало основного: в ходе переработки из облученного нитридного ядерного топлива удастся выделить большую часть плутония, однако присутствие интерметаллидов не позволяет достигнуть требуемой эффективности извлечения плутония в 99,9%. Отметил, что расшифровка дифрактограмм на слайдах не читаема, результаты РФА следует обработать с помощью специального программного обеспечения. Рекомендовал убрать из презентации промежуточные результаты.

д.х.н. Хамизов Р.Х. (ГЕОХИ РАН) – рекомендовал делать в докладе больше обобщений, уделять меньше внимания несущественным деталям, лучше проработать вступление к докладу, поработать над произношением, чтобы в речи лучше акцентировать на важных вещах. Высказал уверенность, что доклад можно выправить. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН) – рекомендовал докладчику поменять названия некоторых слайдов в презентации, поработать над докладом, стремиться к изложению существа работы (новизны, актуальности, практической значимости), уделяя меньше внимания деталям. Диссертационную работу рекомендовал к защите в совете ГЕОХИ РАН.

академик РАН, д.х.н., проф. Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН) – высказал мнение, что сама диссертационная работа Заварзина С.В. выполнена хорошо, однако доклад нужно серьезно переработать. Презентация перегружена иллюстрациями, при этом недостаточный акцент делается на результаты. Следует лучше обозначить актуальность работа. Показать важность возвращения в топливный цикл не только плутония, но и урана, а также возможность получать из интерметаллидов благородные металлы, являющиеся ценным материалом. В заключение отметил, что недоработки в докладе являются устранимыми и рекомендовал диссертацию к защите в совете ГЕОХИ РАН.

Заключение: С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, работа Заварзина Семена Витальевича на тему: «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива» может быть представлена к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности – 02.00.14 Радиохимия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Заварзина С.В. «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение важной научной задачи: создание новых подходов для обращения с облученным ядерным топливом, позволяющих уменьшить потери делящегося материала в ходе его переработки, а также извлекать полезные материалы в виде благородных металлов из отходов ядерной промышленности. Полученные в работе данные могут служить основой при разработке технологий переработки нитридного ОЯТ.

Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.14 – «Радиохимия», конкретно следующим областям исследований, предусмотренных паспортом этой специальности: 1. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов; 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии; 8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что при выгорании нитридного ядерного топлива в качестве продуктов деления образуются значительные количества благородных металлов (БМ): рутения, родия, палладия. Данные металлы способны образовывать с ураном и плутонием интерметаллические соединения (ИМС), обладающие устойчивостью, сопоставимой с устойчивостью нитридов данных актинидов. Предполагается, что именно ИМС с ураном и плутонием являются основной формой нахождения БМ в отработавшем нитридном топливе. Их присутствие может способствовать удержанию части делящегося материала в отходах отдельных этапов переработки (анодный шлам, нерастворимые остатки). По этой причине для разработки эффективных методов количественного извлечения урана и плутония в ходе

переработки отработавшего нитридного топлива методами пироэлектрохимии или гидрометаллургии важна информация о поведении ИМС актинидов с благородными металлами в жидкосолевых системах и растворах азотной кислоты.

В диссертации на основе изучения опубликованных работ и собственных экспериментальных исследований были сделаны выводы о влиянии присутствия ИМС на отдельные этапы переработки плотных видов ОЯТ, разработаны рекомендации по обращению с данными соединениями, оценена возможность и предложены способы извлечения из них ядерного материала. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых методов переработки СНУП ОЯТ.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые получены экспериментальные данные об электрохимических свойствах $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$. С помощью метода циклической вольтамперометрии определены потенциалы пиков анодного тока и область полного анодного растворения сплава. Установлено влияние температуры на процессы анодного окисления. Проведено исследование свойств $PuPd_3$ методом гальваностатического электролиза при $450^\circ C$ и плотностях тока 15,7 и 35,3 mA/cm^2 , установлены параметры выщелачивания плутония из сплава и полного растворения ИМС.

2. Впервые получены данные об электрохимических свойствах UPd_3 , URh_3 и URu_3 в растворах 0,5 – 8 моль/ dm^3 HNO_3 . С помощью метода линейной вольтамперометрии (ЛВ) были получены кривые анодного окисления для соединений UPd_3 , URh_3 и URu_3 . С помощью уравнения Тафеля вычислены электрохимические характеристики ИМС в азотнокислых растворах: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотность тока обмена i_0 , угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Экспериментально проверена эффективность предложенных методов извлечения ядерного материала (ЯМ) из ИМС.

Практическая ценность работы. 1. Апробированы методики синтеза образцов ИМС $PuPd_3$, UPd_3 , URh_3 и URu_3 . Разработаны методики изготовления электродов из ИМС для проведения электрохимических измерений;

2. Обоснована возможность уноса части ЯМ, например, в виде нерастворимых остатков в гидрометаллургических или гибридных методах переработки СНУП ОЯТ;

3. Разработаны рекомендации по растворению ИМС в солевой эвтектике и азотнокислых растворах.

Представленные в данной работе исследования являлись частью НИОКР, посвященных разработке замкнутого ядерного топливного цикла для реакторов 4-го поколения, работающих на основе перспективного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, проводимых АО «ВНИИХТ» в рамках проектного направления «Прорыв».

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами многочисленных экспериментов, а также сравнением результатов с данными литературы.

Личный вклад автора: Автор лично занимался постановкой и проведением экспериментов, синтезировал образцы ИМС URu_3 , URh_3 и UPd_3 , занимался созданием токоподводов-держателей для проведения электрохимических измерений, занимался подготовкой образцов к физико-химическим и электрохимическим измерениям, лично проводил все электрохимические измерения, проводил анализ проб электролита методом спектрофотометрии, проводил анализ поверхности образцов ИМС методом оптической микроскопии, принимал активное участие при анализе образцов ИМС методом сканирующей электронной микроскопии., занимался анализом полученных результатов.

Вклад соавторов печатных работ

д.х.н. Масленников А.Г. (ИФХЭ РАН) – постановка проблемы и научное руководство; обсуждение результатов исследований;

д.х.н. Ананьев А.В. (АО «ВНИИНМ») – научное руководство, помощь в организации работ;

Ефимов В.А., Савинков Ю.В., Кузьмин С.В., Осипенко А.Г., Маершин А.А. (ГНЦ НИИАР) – помощь в организации и проведении экспериментов, синтез образцов $PuPd_3$;

Томилин С.В. (ГНЦ НИИАР) – физико-химический анализ поверхности образцов $PuPd_3$ методом рентгенофазового анализа;

Гедговд К.Н., Булатов Г.С. (ИФХЭ РАН) – синтез образцов UPd_3 и URu_3 .

Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова) – анализ образцов ИМС методом сканирующей электронной микроскопии;

Каленова М.Ю., Кузнецов И.В. (АО «ВНИИХТ») – помощь в организации экспериментов;

Фадеев А.И. (АО «ВНИИХТ») – помощь в проведении экспериментов, синтезе образцов ИМС.

Апробация работы: Основные положения диссертации получили отражение в статьях, отчетах о НИР, тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на 11 конференциях, в том числе на 7-ой (Москва, 2012), 8-ой (Москва, 2013), 9-ой (Москва, 2014) и 11-ой (Москва, 2016) научно-практических конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия», международных молодежных научных форумах «Ломоносов-2013» (Москва, 2013) и «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), 17-ой радиохимической конференции «Radchem 2014» (Чехия, 2014), VI Российской молодежной школе по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2014), 13-ой международной конференции «Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation» (Корея, 2014), Конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли (Москва, 2015), Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных рецензируемых журналах, входящих в Международные реферативные базы данных (Scopus), и в список ВАК, и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.)

2. Внести изменения в доклад с учетом замечаний, сделанных участниками семинара.

3. Рекомендовать диссертационную работу Заварзина С.В. «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия на диссертационном совете Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

д.х.н., главного эксперта Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ») Шадрин Андрей Юрьевича

к.х.н., доцента, заведующего лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей среды Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ) Петрова Владимира Геннадиевича.

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г.Хлопина»

Результаты голосования: «за» – 25 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 1 от 10.01.2019.

Председатель,
академик РАН

Мясоедов Б.Ф.

Ученый секретарь,
с.н.с., канд. хим. наук

Захарченко Е.А.

ОТЗЫВ РЕЦЕНЗЕНТА

на диссертацию Заварзина Семена Витальевича на тему: «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива», представленную на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия

Перед современным обществом остро стоит вопрос поиска новых источников энергии, связанный с исчерпаемостью природных ресурсов традиционных видов топлива. Отечественная радиохимия развивается по пути перехода на «быструю» энергетику с замыканием ядерного топливного цикла. Привязанность работы к аспектам переработки перспективного вида ядерного горючего – смешанного нитрида урана и плутония – и вопросам возвращения делящегося материала в топливный цикл определяет актуальность данной работы.

Диссертационная работа Заварзина С.В. посвящена интерметаллическим соединениям актинидов с благородными металлами, образующимися при выгорании нитридного топлива. Информация о поведении интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами в жидкосолевых системах и растворах азотной кислоты является необходимой для эффективных методов количественного извлечения урана и плутония в ходе переработки отработавшего нитридного топлива методами пироэлектрохимии или гидрометаллургии. Однако к настоящему времени свойства указанных соединений изучены недостаточно, в научной литературе, в основном, описаны термодинамические данные и данные о строении их кристаллической решетки, что определяет новизну полученных в ходе исследования данных. В настоящей работе впервые изучены электрохимические свойства интерметаллидов, получены сведения о поведении ИМС в таких важных технологических средах переработки ОЯТ как расплав $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$, азотнокислые растворы. Полученные в работе

результаты имеют во многом фундаментальный характер, тем не менее, они имеют несомненную практическую значимость, поскольку нацелены на создание научных основ для разработки технологий обращения с нитридным ОЯТ.

Диссертация Заварзина С.В. имеет традиционную структуру. Она содержит введение, обзор научной литературы, экспериментальную часть, несколько глав, посвященных результатам и их обсуждению, выводы и список литературы. Работа изложена на 152 страницах печатного текста, содержит 17 таблиц и 49 рисунков. Список цитируемой литературы насчитывает 115 наименований. Материалы диссертационной работы представлены в 16 публикациях, в числе которых 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базу данных SCOPUS, и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

В литературном обзоре описаны предпосылки перехода к «быстрой» энергетике и замыканию ядерного топливного цикла, перспективы использования смешанного нитрида урана и плутония в качестве ядерного горючего и основные подходы к переработке ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах. Часть обзора посвящена вопросам накопления благородных металлов и образования интерметаллических соединений типа актинид-благородный металл при выгорании топлива, их влиянию на процесс переработки ОЯТ, обоснована основная проблема – удержание части актинидов в отходах отдельных этапов переработки. Так же в обзоре приведены имеющаяся в литературе информация о свойствах данных ИМС и методах их синтеза.

В основных разделах работы подробно описаны методы синтеза ИМС и изготовления из них электродов для электрохимических измерений. На основании результатов физико-химического анализа полученных образцов сделаны выводы о преимуществах и недостатках использованных методов. Важное практическое значение имеют выявленные автором на основании электрохимических измерений основные закономерности поведения

интерметаллидов в расплаве хлоридов щелочных металлов и азотнокислых растворах, условия удержания актинидов в отходах основных методов переработки: анодном шламе и нерастворимых остатках; а также предложенные диссертантом методы доизвлечения из отходов делящегося материала. Подробное описание проведенных экспериментов, использование независимых методов для одних и тех же образцов для оценки полученных результатов и экспериментальное подтверждение сделанных выводов не оставляют сомнений в достоверности полученных результатов и обоснованности выводов. Исходя из текста, диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне.

При бесспорных достоинствах работы к ней имеются некоторые замечания и вопросы:

1. В тексте автореферата, который соответствует тексту диссертации, необходимо было бы привести список обозначений и терминов, который насчитывает 20 наименований. Это не увеличило бы объема автореферата, но существенно облегчило его чтение.

2. Рисунки, иллюстрирующие взаимные зависимости изучаемых параметров друг от друга (ток, время, потенциал, кислотность) трудно читаемы, ибо необходимо сопоставлять форму, принятую для изображения той или иной кривой с соответствующей величиной того или другого параметра. В большинстве же случаев, было бы проще давать необходимые подписи непосредственно у кривых.

3. Непонятно почему в тексте и практически во всех таблицах для размерности приводимых параметров используется то символ «/» -слеш, то знак «·» -умножения.

Однако, приведенные замечания не снижают научной новизны и практической значимости результатов диссертационной работы Заварзина С.В.

Диссертационная работа представляет законченный научный труд. Результаты имеют важное теоретическое и практическое значение при

разработке новых подходов для обращения с облученным ядерным топливом (ОЯТ). Полученные в работе данные могут служить основой при разработке технологий переработки нитридного ОЯТ.

Содержание диссертации удовлетворяет указанным в «Положении о присуждении ученых степеней» (№ 842 от 24 сентября 2013) требованиям п. 9, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа может быть представлена в диссертационный совет к защите по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории радиохимии
ГЕОХИ РАН

 Куляко Юрий Михайлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
119991 Москва, ул.Косыгина, 19
Тел. 8(499)137-82-65
filisovo1@mail.ru

Я, Куляко Юрий Михайлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссовета, и их дальнейшую обработку.

20 декабря 2018 года.



Отзыв на диссертационную работу
Заварзина Семена Витальевича
“Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений
урана и плутония с благородными металлами для задач переработки
облученного нитридного ядерного топлива”,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.14 - радиохимия

Диссертационная работа Заварзина Семена Витальевича “Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива” посвящена созданию научных основ обращения с интерметаллическими (ИМС) фазами актинидов и металлов платиновой группы в технологических средах ядерного топливного цикла. Следуя обзору литературы, представленному автором, соединения вида UM_3 и PuM_3 (M: Ru, Rh, Pd) могут присутствовать в оксидном топливе реакторов на быстрых нейтронах в достаточно узком диапазоне условий эксплуатации топливных сборок. Появление фаз этого типа авторы чаще всего связывают с низким кислородным балансом, возникающим при облучении топлива. В то же время, согласно приведенным автором сведениям, следует ожидать значительное присутствие упомянутых соединений в бескислородных видах топлива: нитридном, карбидном, металлическом. При этом Семен Витальевич справедливо указывает на отсутствие надежных экспериментальных сведений об образовании ИМС урана и платиноидов в топливе указанных разновидностей. Сведения о включении плутония в состав данных фаз отсутствуют вовсе. К настоящему моменту выводы о вероятном нахождении ИМС данного типа, в основном, делаются на основании термодинамического моделирования фазового состава облученного «плотного» топлива. Говоря об ИМС как о проблеме с точки зрения технологии переработки ОЯТ, следует

упомянуть высокую инертность интерметаллических соединений по отношению к растворению с использованием кислот и окислительных сред.

В настоящее время в Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010 — 2015 годов и на перспективу до 2020 года» реализуется проект «Прорыв», являющийся попыткой реализации замкнутого ядерного топливного цикла с участием реакторов на быстрых нейтронах с тяжелометаллическим теплоносителем. В рамках проекта предлагается использовать СНУП топливо – смешанный нитрид урана и плутония. Ожидается, что отработавшее топливо данного типа будет содержать значительные количества ИМС, что вкуче с жесткими требованиями проекта по потере делящихся материалов менее 0.1% на всех стадиях репроцессинга потребует создания технологии переработки соединений данного типа. Таким образом, современные потребности радиохимической технологии согласуются с предметом диссертационной работы Заварзина Семена Витальевича, что делает работу актуальной. В настоящее время основная технология для переработки ОЯТ проекта «Прорыв» все еще не выбрана окончательно. В то же время автором работы сделана попытка изучить поведение ИМС как в средах, характерных для пироэлектрoхимической, так и для гидрометаллургической технологии. Таким образом, универсальность полученных данных делает работу еще более актуальной и значимой, с практической точки зрения.

В представленной работе автором получено большое число уникальных данных. К таковым относятся впервые полученные сведения о поведении $PuPd_3$ в процессе электрорафинирования в расплаве эвтектики $3LiCl-2KCl$. Автором впервые показана возможность извлечения плутония из $PuPd_3$ путем анодного растворения в расплаве эвтектики $3LiCl-2KCl$. Также впервые получены данные о коррозионных свойствах UM_3 (M: Pd, Ru, Rh) в водных растворах азотной кислоты. Кроме того, автором впервые показана возможность извлечения урана из UPd_3 и URu_3 путем анодного растворения в

водных растворах азотной кислоты. Показано, что электрохимические свойства ИМС в основном определяются свойствами благородного металла в их составе. Следует отметить, что синтез описанных в работе ИМС является сложной экспериментальной задачей. Автором данная задача была успешно решена с использованием различных подходов. К сожалению, можно заметить, что электрохимические свойства в водных растворах были изучены для всех трех актуальных ИМС, в то время как поведение в солевом расплаве было изучено лишь для PuPd_3 .

Автором была показана принципиальная возможность извлечения плутония из PuPd_3 путем анодного растворения в расплаве эвтектики $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. Определены оптимальные параметры процесса растворения, показано влияние параметров на совместное выщелачивание плутония и палладия, указаны возможные «узкие» места при реализации промышленного процесса по данной технологии. К сожалению, вновь отметим, что экспериментов по электрорафинированию наиболее инертных PuRu_3 и PuRh_3 автором проведено не было.

Автором показана возможность растворения UPd_3 в концентрированных азотнокислых растворах без приложения внешнего потенциала, изучено влияние параметров растворения на степень извлечения урана. Также в работе исследовано растворение URu_3 . Показано, что извлечение урана возможно лишь с использованием приложенного потенциала (анодное растворение). Автор указывает на возможные проблемы при совместном растворении URu_3 и UPd_3 . Исследовано растворение URh_3 , показано отсутствие растворения в азотнокислых растворах любой концентрации как при наличии приложенного потенциала, так и без него. Для перевода URh_3 в раствор автор предлагает использовать методы, типичные для химии родия. В целом автором получены важные с практической точки зрения данные, которые могут быть учтены при разработке технологии переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

В процесс ознакомления с диссертационной работой и авторефератом возникли следующие замечания:

1) В обзоре литературы не приведено сведений о химической стойкости ИМС, а обзор основных технологий переработки отработанного ядерного топлива не достаточно полон.

2) Таблица 9 (стр. 74) – атомные % палладия не умножены на 100.

3) Стр. 99 – перенести таблицу 13 на одну страницу.

4) Плохо представлены дифрактограммы, которые сейчас выглядят как снимки экрана программы. Сами дифрактограммы не проиндексированы, в тексте называются спектрами и др.

5) Результаты электронной микроскопии выглядят непредставительно. Изображения СЭМ названы фотографиями, а в списке сокращений нет расшифровки «ОРЭ».

6) Было бы полезно объяснить обработку данных линейной вольтамперометрии, как из тафелевских координат получены данные и т.п.

7) Тяжелое для восприятия словесное описание зависимостей

8) Стилистические ошибки, например, "держатель имел форму черпака", "куски плутония" и др.

9) Единицы измерения желательно привести к одному виду (встречается представления вида как моль/дм³, так и мкг см⁻² час⁻¹).

10) Многочисленные грамматические, стилистические и орфографические ошибки (отсутствие или присутствие лишних запятых, наличие точек в заголовках и подписях, отсутствие точек в конце предложения, пропущенные слова и буквы в словах, числа и единицы измерения на разных строчках и т.д.).

11) В подписях к рисункам желательно указывать к какому именно объекту относятся данные.

Диссертационная работа Заварзина С.В. «Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами для задач переработки облученного нитридного ядерного топлива» отвечает паспорту специальности 02.00.14 – радиохимия 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), и может быть представлена к защите по специальности «02.00.14 – радиохимия».

Петров Владимир Геннадиевич

кандидат химических наук,

доцент кафедры радиохимии

химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

119991 Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3

+7-495-939-3220

vladimir.g.petrov@gmail.com





Акционерное общество
«Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии»

(АО «ВНИИХТ»)

Каширское ш., д.33, Москва, 115409
Телефон: (495) 324 61 55 Факс: (495) 324 54 41
e-mail: info@vniiht.ru
06.06.2018 № _____

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и
инновации» - управляющей
организации

АО «ВНИИХТ»

А.В. Ивакин

20 18 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научно –технического совета Акционерного общества "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии" (АО «ВНИИХТ»)

Диссертация «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки СНУП ОЯТ» выполнена в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии Отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» АО «ВНИИХТ».

В период подготовки диссертации **Заварзин Семен Витальевич** являлся младшим научным сотрудником лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии Отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» АО «ВНИИХТ».

В 2011 г. С.В. Заварзин окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по специальности «Наноматериалы».

С 1 ноября 2011 года по 31 октября 2015 соискатель обучался в очной аспирантуре ИФХЭ РАН. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано ИФХЭ РАН 07.05.2018 г.

С 2014 года по настоящее время С.В. Заварзин работает в АО «ВНИИХТ» в должности младшего научного сотрудника лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии Отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии.

Научные руководители:

доктор химических наук Ананьев Алексей Владиленович является директором по научной работе АО «ВНИИХТ». Утвержден научным руководителем в 2018 году в связи со смертью Масленникова А.Г.

доктор химически наук Масленников Александр Глебович являлся ведущим научным сотрудником Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина» (ИФХЭ РАН).

На заседании Научно-технического совета АО «ВНИИХТ» 23.05.2018 г. присутствовало 16 человек из 24 членов утвержденного состава НТС АО «ВНИИХТ»:

Соловьева Л.Г., начальник НТО АО «ВНИИХТ», к.т.н. – председатель заседания НТС, Кочубеева С.Л., ученый секретарь НТС, к.т.н.;

Члены НТС АО «ВНИИХТ»: Ананьев А.В., директор по научной работе, д.х.н., Басков П.Б., директор отделения материалов радиационной фотоники, к.т.н., Кольцов В.Ю., директор отделения переработки промышленных отходов, к.т.н., Кущук С.В., директор отделения порошковых технологий и функциональных материалов, к.т.н., Лаврентьев А.В., начальник лаборатории рудоподготовки и обогащения, Молчанова Т.В., начальник лаборатории технологий ионного обмена, к.т.н., Огневская Н.В., начальник аналитического центра, Паршин А.П., ведущий научный сотрудник лаборатории металлургических процессов, к.т.н., Синегрибов В.А., ведущий научный сотрудник лаборатории водоочистки и переработки техногенного сырья, д.т.н., Сахаров В.В., главный научный сотрудник лаборатории функциональных

материалов, д.т.н., Смирнов К.М., начальник отделения комплексной переработки минерального сырья, к.т.н., Тарханов А.В., главный научный сотрудник геолого-минералогической лаборатории, д.г-м.н., Трубаков Ю.М., начальник центра по редким, редкоземельным и радиоактивным элементам, Шилов В.В., начальник лаборатории конверсии соединений урана, к.т.н.

Слушали: Доклад Заварзина С.В. по диссертационной работе на тему: «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки ШУП ОЯТ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Краткое содержание доклада:

В диссертации поставлены следующие цели и задачи: Разработка научных основ технологии обращения с ИМС URu_3 , URh_3 , UPd_3 и $PuPd_3$ в технологических средах разрабатываемых методов переработки ШУП ОЯТ (расплавы солей, азотнокислые растворы) с целью извлечения ЯМ из данных соединений.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- 1) Синтез и физико-химический анализ ИМС урана и плутония с БМ;
- 2) Исследование электрохимических свойств и растворения $PuPd_3$ в расплавленной смеси $LiCl-KCl$;
- 3) Исследование электрохимических свойств и возможности извлечения ЯМ из ИМС URu_3 , URh_3 и UPd_3 в растворах HNO_3 .

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Методами индукционной плавки и электродуговой плавки синтезированы образцы интерметаллических соединений $PuPd_3$, URu_3 , URh_3 и UPd_3 . Физико-химический анализ образцов показал, что синтезированный методом индукционной плавки образец $PuPd_3$ имел гетерогенную структуру и состоял из трех фаз с различным обогащением по плутонию. Образцы UMe_3 ($Me = Ru, Rh, Pd$), синтезированные методом электродуговой плавки, имели гомогенную структуру, их средний состав соответствовал составу целевых соединений. С помощью индукционной плавки из образца $PuPd_3$ был сделан электрод путем сплавления в него танталового провода.

Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического электролиза, а также путем измерения потенциала разомкнутой цепи были впервые получены данные об электрохимических свойствах ИМС PuPd_3 в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. На кривых ЦВ обнаружены пики анодного окисления Pu-Pd -фаз, а также область перепассивации сплава, соответствующая полному анодному растворению сплава. Увеличение температуры приводит к уменьшению устойчивости сплава с анодному окислению, в большей мере это касается обогащенных по плутонию фаз, нежели обогащенных по палладию. Методом гальваностатического электролиза показано, что количественное растворение сплава возможно в области пассивации при потенциалах близких к потенциалу пары $E_{\text{Pd(II)/Pd}}$. При меньших потенциалах в электролите накапливается преимущественно плутоний, его выщелачивание из сплава определяется диффузией через утолщающийся слой палладия.

Методом линейной вольтамперометрии, а также путем измерения потенциала разомкнутой цепи впервые получены данные об электрохимических свойствах интерметаллических соединений URu_3 , URh_3 и UPd_3 в $0,5 - 8$ моль/дм³ HNO_3 . С помощью уравнения Тафеля получены такие электрохимические характеристики данных соединений, как: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотности тока обмена i_0 , наклон анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Также была получена величина $E_{\text{экстр}}$ путем экстраполяции линейного участка увеличения плотности анодного тока на нулевую отметку. Анализ полученных данных позволил сделать выводы о поведении ИМС в азотнокислых растворах. UPd_3 может растворяться в азотной кислоте при концентрации HNO_3 более 4 моль/дм³. Наиболее эффективное растворения в наблюдается в 8 моль/дм³ HNO_3 , когда величина $E(i=0)$ близка к потенциалу пары $E_{\text{Pd(II)/Pd}}$. ИМС URu_3 устойчиво к химическому окислению в азотнокислых растворах, но может быть эффективно растворяться анодно при потенциалах более +1200 – +1300 / Ag/AgCl . Соединений URh_3 в азотнокислых растворах устойчиво как к химическому, так и электрохимическому окислению.

Сделанные благодаря электрохимическим данным выводы были подтверждены экспериментально. Доказано, что UPd_3 может растворяться в азотной кислоте при концентрациях, превышающих 4 моль/дм³. Наиболее

эффективное растворение наблюдалось в 8 моль/дм³ HNO₃. Тем не менее, скорость и характер растворения UPd₃ зависят от множества факторов, среди которых: концентрация HNO₃, стационарная концентрация и скорость генерации азотистой кислоты, площадь контакта сплава с раствором, отношение твердого к жидкому. Доказано, эффективность электрохимических методик при растворении URu₃. Показано, что процесс мало зависит от концентрации азотной кислоты и в большей мере определяется плотность анодного тока. Наибольшая эффективность растворения наблюдалась в 8 моль/дм³ HNO₃ при плотности тока 1000 мА/см². В качестве побочных продуктов окисления могут образовываться: металлический рутений, диоксид рутения RuO₂, летучий тетраоксил рутения RuO₄. Доказано, что соединение URh₃ устойчиво как к химическому, так и к анодному окислению в азотнокислых растворах. Предложены методы извлечения ядерного материала из URh₃.

По докладу соискателю были заданы следующие вопросы:

Смирнов К.М.: Как перерабатывать данные интерметаллиды с экономической и технологической точки зрения?

Кольцов В.Ю.:

1. На каком оборудовании проводились исследования? Что из себя представляют ваши ИМС как физические вещества? Это слитки или порошок?
2. Сколько публикаций по диссертации? Где опубликованы?
3. На каком диссертационном совете и когда Вы планируете защищаться?

Крылова О.К.:

1. Какова практическая значимость?
2. Были ли рецензии на опубликованные Вами работы? Что было в этих рецензиях? Были ли поставлены под сомнение точность измерений? Была ли признана научная новизна?

Сахаров В.В.: Какова научная новизна? Что сделано «впервые в мире»?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Ананьев А.В. – научный руководитель – дал краткую характеристику соискателю. Описал его как вдумчивого, целеустремленного ученого с

академическим складом ума. Высказал мнение, что если соискатель выберет науку своей дальнейшей профессией, он достигнет больших успехов.

к.т.н. Кольцов В.Ю. – считает, что соискателю следует переформатировать доклад и говорить медленнее. Отметил, что соискатель хорошо владеет материалом, а доклад содержательный.

д.т.н. Сахаров В.В. – отметил большой объем проделанной работы, сложность области, в которой проводилась работа, практическую значимость полученных результатов. Сделал замечание соискателю по форме изложения доклада, призвал акцентировать доклад на научной новизне.

к.т.н. Прашин А.П.– выразил мнение, что данная работа должна быть продолжена. В свое время во ВНИИХТе много занимались растворимостью актинидов, образующихся в результате работы реактора в солевых расплавах. Тогда работа шла на имитаторах. В настоящее время есть предложение от АО «ВНИИНМ» на заключение договора об авторском надзоре и помощи в изготовлении установки по изучению растворимости реальных образующихся материалов. Он выразил уверенность, что несмотря на то, что эта работа находится на начальной стадии, в дальнейшем этой темой надо заниматься более фундаментально. Также выступающий высказался о том, что работа ему понравилась, и рекомендовал ее к защите.

к.т.н. Кузнецов И.В. (АО «ВНИИХТ») (рецензент по диссертационной работе, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что работа «живая». Большая часть выполнена в АО «ВНИИХТ» в рамках госконтракта по проектному направлению «Прорыв». Актуальность работы, по мнению рецензента, определяется задачей замыкания ядерного топливного цикла путем перехода на «быструю» энергетику с использованием в качестве топлива смешанного нитрида урана и плутония. Присутствие в облученном нитридном топливе интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами может способствовать удержанию части делящегося материала в отходах различных методов переработки.

Приведенные в работе результаты, по мнению рецензента, имеют значительную теоретическую и практическую ценность. Соискателем впервые были полученные данные об электрохимических свойствах описанных

соединений в основных технологических средах, используемых при переработке ОЯТ: расплаве хлоридов щелочных металлов (солевая эвтектика LiCl – KCl), азотнокислых растворах. На основе полученных данных были сделаны выводы о влиянии присутствия данных ИМС на отдельные этапы переработки плотных видов ОЯТ, разработаны рекомендации по обращению с данными соединениями, оценена возможность и предложены способы извлечения из них ядерного материала.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и Scopus, представлены доклады на международных и российских конференциях.

К работе имеется ряд вопросов и замечаний, изложенных в рецензии.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что диссертационная работа Заварзина С.В. представляет законченный научный труд. Результаты имеют важное теоретическое и практическое значение для атомной отрасли, в частности, разработке технологии обращения с ОЯТ. Содержание диссертации удовлетворяет указанным в «Положении о присуждении ученых степеней» (№ 842 от 24 сентября 2013) требованиям п. 9, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации, Заварзин Семен Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Научно-технический совет АО «ВНИИХТ» отмечает:

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, работа Заварзина Семена Витальевича на тему: «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки СЗУП ОЯТ» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности – 02.00.14 – радиохимия.

В данной работе содержится решение важной научной задачи: получение данных о поведении интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в основных технологических среда, применяемых при переработке облученного нитридного топлива. Полученные данные могут быть использованы в атомной отрасли промышленности при разработке технологии переработки нитридного ОЯТ.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что при выгорании нитридного ядерного топлива в качестве продуктов деления образуются значительные количества благородных металлов (БМ): рутения, родия, палладия. Данные металлы способны образовывать с ураном и плутонием ИМС, обладающие устойчивостью, сопоставимой с устойчивостью нитридов данных актинидов. Предполагается, что именно ИМС с ураном и плутонием являются основной формой нахождения БМ в отработавшем нитридном топливе. Их присутствие может способствовать удержанию части делящегося материала в отходах отдельных этапов переработки (анодный шлам, нерастворимые остатки). По этой причине для разработки эффективных методов количественного извлечения урана и плутония в ходе переработки отработавшего нитридного топлива методами пирроэлектрохимии или гидрометаллургии важна информация о поведении ИМС актинидов с благородными металлами в жидкосолевых системах и растворах азотной кислоты.

В диссертации на основе изучения опубликованных работ и собственных экспериментальных исследований были сделаны выводы о влиянии присутствия ИМС на отдельные этапы переработки плотных видов ОЯТ, разработаны рекомендации по обращению с данными соединениями, оценена возможность и предложены способы извлечения из них ядерного материала. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых методов переработки СНУП ОЯТ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые получены экспериментальные данные об электрохимических свойствах PuPd_3 в расплавленной смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. С помощью метода циклической вольтамперометрии определены потенциалы пиков анодного тока и область полного анодного растворения сплава. Установлено влияние температуры на процессы анодного окисления. Проведено исследование свойств PuPd_3 методом гальваностатического электролиза при 450°C и плотностях тока $15,7$ и $35,3 \text{ mA/cm}^2$, установлены параметры выщелачивания плутония из сплава и полного растворения ИМС.

2. Впервые получены данные об электрохимических свойствах UPd_3 , URh_3 и URu_3 в растворах $0,5 - 8 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$. С помощью метода линейной вольтамперометрии (ЛВ) были получены кривые анодного окисления для соединений UPd_3 , URh_3 и URu_3 . С помощью уравнения Тафеля вычислены электрохимические характеристики ИМС в азотнокислых растворах: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотность тока обмена i_0 , угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Экспериментально проверена эффективность предложенных методов извлечения ядерного материала (ЯМ) из ИМС.

Практическая ценность работы. Представленные в данной работе исследования являлись частью НИОКР, проводимых АО «ВНИИХТ» в рамках проектного направления «Прорыв» и посвященных разработке технологии замкнутого ядерного топливного цикла для реакторов 4-го поколения, работающих на основе перспективного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива. Основные практические результаты включают в себя следующие:

1. Апробацию методики синтеза образцов ИМС PuPd_3 , UPd_3 , URh_3 и URu_3 , а также разработку методики изготовления электродов из ИМС для проведения электрохимических измерений;

2. Обоснование возможности уноса части ЯМ, например, в виде нерастворимых остатков в гидрометаллургических или гибридных методах переработки СНУП ОЯТ;

3. Разработку рекомендаций по растворению ИМС в солевой эвтектике и азотнокислых растворах.

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами экспериментов, а также сравнением результатов с литературными данными.

Личный вклад автора: Автор лично участвовал на всех этапах исследований, начиная от постановки задачи и до проведения экспериментов. В частности, синтезировал образцы ИМС URu_3 , URh_3 и UPd_3 , занимался созданием токоподводов-держателей для проведения электрохимических измерений, занимался подготовкой образцов к физико-химическим и электрохимическим измерениям, лично проводил все электрохимические измерения, проводил анализ проб электролита методом спектрофотометрии, анализ поверхности образцов ИМС методом оптической микроскопии, принимал активное участие при анализе образцов ИМС методом сканирующей электронной микроскопии., самостоятельно анализировал полученные результаты.

Вклад соавторов печатных в работу:

– д.х.н. Масленников А.Г. – постановка проблемы и научное руководство; обсуждение результатов исследований;

– д.х.н. Ананьев А.В. – непосредственное научное руководство на всех стадиях исследований;

– Евимов В.А., Савинков Ю.В., Кузьмин С.В., Осипенко А.Г., Маершин А.А. – помощь в организации и проведении экспериментов, синтез образцов $PuPd_3$;

– Томилин С.В. (ГНЦ НИИАР) – физико-химический анализ поверхности образцов $PuPd_3$ методом рентгенофазового анализа;

– Гедговд К.Н., Булатов Г.С. (ИФХЭ РАН) – синтез образцов UPd_3 и URu_3 .

– Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова) – анализ образцов ИМС методом сканирующей электронной микроскопии;

– Каленова М.Ю., Кузнецов И.В. (АО «ВНИИХТ») – помощь в организации экспериментов;

– Фадеев А.И. (АО «ВНИИХТ») – помощь в проведении экспериментов, синтезе образцов ИМС.

Апробация работы: Основные положения диссертации получили

отражение в статьях, отчетах о НИР, тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на 11 конференциях, в том числе на научно-практической конференции 7-ой конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012» (Москва, 2012), международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), 8-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2013» (Москва, 2013), 17-ой радиохимической конференции «Radchem 2014» (Чехия, 2014), VI Российская молодежная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2014), 13-ой международной конференции «Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation» (Корея, 2014), 9-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2014» (Москва, 2014), международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), Конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли (Москва, 26-27 мая 2015), 11-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2016» (Москва, 2016), Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017)

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus, 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Диссертация соответствует требованиям п.9 и п.14 Положения «О Порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016).

2. Рекомендовать диссертационную работу Заварзина С.В. «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в

технологических средах переработки СНУП ОЯТ» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

3. В качестве оппонентов рекомендовать:

– д.х.н. Шадрина Андрея Юрьевича (ведущего эксперта АО «ВНИИНМ»)

– профессора, д.х.н. Давыдова Алексея Дмитриевича (главного научного сотрудника, заведующего лабораторией физической электрохимии ИФХЭ РАН).

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

– Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Заключение АО «ВНИИХТ» по диссертационной работе Заварзина С.В. обсуждено и утверждено открытым голосованием: единогласно ЗА – 16 членов НТС, присутствовавших на заседании.

Председатель заседания

Научно-технического совета

**АО «ВНИИХТ», начальник НТО,
канд.техн.наук**

Л.Г.Соловьева

Ученый секретарь НТС

АО «ВНИИХТ», канд. техн. наук

С.Л.Кочубеева

РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу Заварзина Семена Витальевича на тему «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки ЧНУП ОЯТ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Переход на «быструю» энергетику, предполагающую использование плотных видов топлива, наиболее перспективным из которых является смешанный нитрид урана и плутония, является важной и актуальной задачей атомной отрасли. Экономическая целесообразность данного перехода определяется возможностью замыкания ядерного топливного цикла, что невозможно без создания технологии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), позволяющей практически количественно извлекать из него делящийся материал. В настоящее время не существует единого подхода к решению данной задачи. Рассматриваются возможности использования пирохимических, гидрометаллургических, комбинированных (пиро+гидро) методов переработки.

Работа Заварзина С.В. посвящена свойствам интерметаллических соединений (ИМС) урана и плутония с благородными металлами (рутений, родий, палладий). Их присутствие в ОЯТ может способствовать удержанию части делящегося материала в отходах различных методов переработки (анодный шлам, нерастворимые остатки), что несомненно скажется на их эффективности. Этим определяется актуальность данной работы.

Приведенные в работе результаты имеют значительную теоретическую и практическую ценность. Соискателем впервые были получены данные об электрохимических свойствах описанных соединений в основных технологических средах, используемых при переработке ОЯТ: расплаве хлоридов щелочных металлов (солевая эвтектика $\text{LiCl} - \text{KCl}$), азотной кислоте. На основе полученных данных были сделаны выводы о влиянии присутствия данных ИМС на отдельные этапы переработки плотных видов ОЯТ, разработаны рекомендации по обращению с данными соединениями, оценена возможность и предложены способы извлечения из них ядерного материала.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и Scopus, представлены доклады на международных и российских конференциях.

Исходя из представленного автореферата, диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. При бесспорных достоинствах работы выявлены некоторые вопросы и замечания:

1. В разделе, посвященном синтезу ИМС, указано, что PuPd_3 имеет гетерогенную структуру и состоит из трех отдельных фаз с различным обогащением по плутонию. Правомерно ли в таком случае говорить об этом соединении, как о PuPd_3 ?

2. Изучение поведения ИМС URu_3 , URh_3 , UPd_3 проводилось в растворах азотной кислоты с мольной концентрацией, не превышающей 8 моль/л. Непонятно почему автор выбрал данную концентрацию верхней границей исследуемого диапазона? В

промышленных условиях при переработке ОЯТ могут применяться и более концентрированные растворы HNO_3 .

Приведенные замечания не снижают научной новизны и практической значимости результатов диссертационной работы Заварзина С.В.

Диссертационная работа представляет законченный научный труд. Результаты имеют важное теоретическое и практическое значение для технологии обращения с ОЯТ. Содержание автореферата диссертации удовлетворяет указанным в «Положении о присуждении ученых степеней» (№ 842 от 24 сентября 2013) требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации, Заварзин Семен Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия.

Начальник лаборатории ВХЭ
Отделения ЗЯТЦ АО «ВНИИХТ»,
кандидат технических наук
Кузнецов Иван Владимирович

 21 мая 2018 г.

115409, г.Москва
Каширское шоссе, 33
Тел.: +7(499)324-62-74
Email: ivan7501966@mail.ru

«Подпись заверяю»

Учёный секретарь
кандидат технических наук
Кочубеева Светлана Леонидовна





УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «ВНИИХТ»

А.В. Ивакин

« 06 » 06 2018 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

постоянно действующей технической комиссии

Постоянно действующая техническая комиссия АО «ВНИИХТ», созданная приказом директора от 11.08.2017 № 063/289-П, рассмотрев пакет документов, направляемый в диссертационный совет ГЕОХИ РАН для защиты диссертационной работы на тему: «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки СНУП ОЯТ» общим объемом 307 л.

(вид, название документированной информации, инв. № ТИ/ авторы, количество страниц, куда направляется)

Протокол № 136 от 06.06.2018

(дата рассмотрения материала, номер протокола)

подтверждает, что документированная информация не содержит сведений:

- составляющих государственную тайну Российской Федерации, в том числе, подлежащих засекречиванию по «Госкорпорации «Росатом»;
- сведений, составляющих служебную тайну (служебную информацию ограниченного распространения);
- информации, составляющей коммерческую тайну института;
- сведений, описывающих научно-технические достижения, которые могут составлять предмет изобретения (не защищенные патентами);
- результаты интеллектуальной деятельности, права на которые принадлежат Российской Федерации.

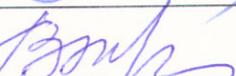
Заключение ПДТК: пакет документов может быть направлен в ГЕОХИ им. Н.В.Вернадского РАН для информационного обмена как общедоступный материал.

Зам. председателя ПДТК

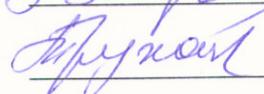
 Л.Г. Соловьева

Члены комиссии:

 А.В. Ильин

 Л.О. Шоранова

Секретарь комиссии

 Т. В. Труханова

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» -
управляющей организации АО «ВНИИХТ»



А.В. Ивакин

2018 г.

РАЗРЕШЕНИЕ № 63/18

на информационный обмен

Выдано: Заварзину С.В.

Документированная информация в виде пакета документов, направляемый в диссертационный совет ГЕОХИ РАН для защиты диссертационной работы на тему: «Поведение интерметаллических соединений урана и плутония с благородными металлами в технологических средах переработки СНУП ОЯТ»

не содержит сведений, составляющих государственную тайну, в том числе подлежащих засекречиванию, Госкорпорации «Росатом».

Не содержит:

- сведений, составляющих служебную тайну (служебную информацию ограниченного распространения);
- информации, составляющей коммерческую тайну института;
- результаты интеллектуальной деятельности, права на которые принадлежат Российской Федерации;
- сведений, описывающих научно-технические достижения, которые могут составлять предмет изобретения (не защищенные патентами).

Направляется в ГЕОХИ РАН для информационного обмена как общедоступная информация.