

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора ГЕОХИ РАН,

чл.-корр. РАН



В.П. Колотов

« 20 » мая 2021 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертационная работа **«Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Куликова Светлана Анатольевна** являлась аспирантом лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В 2016 г. Куликова С.А. с отличием окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики».

С 13 октября 2016 г. по 12 октября 2020 г. соискатель обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по направлению Химические науки, профиль Радиохимия. Диплом об окончании аспирантуры с приложением, включающим результаты обучения, выдан ГЕОХИ РАН 2 октября 2020 г. Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана ГЕОХИ РАН 27 апреля 2021 г.

Куликова С.А. работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) в лаборатории радиохимии: с марта 2016 г. по октябрь 2020 г. в должности младшего научного сотрудника, с октября 2020 года и по настоящее время в должности научного сотрудника.

Научный руководитель – кандидат химических наук Винокуров Сергей Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией радиохимии в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

*(выписка из протокола расширенного семинара лаборатории радиохимии при дирекции от 18 мая 2021 г.)*

Присутствовали 28 человек: академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (президиум РАН), чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Хамизов Р.Х., д.х.н. Долгоносов А.М., д.т.н. Зуев Б.К., д.г.-м.н. Коробова Е.М., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Винокуров С.Е., к.х.н. Никашина В.А., к.х.н. Перевалов С.А, к.х.н. Казаков А.Г. к.х.н. Данилов С.С., к.х.н. Дину М.И., к.ф.-м.н. Аленина М.В., Зайцева Е.А., Набиуллина С.Н., Савельев Б.В., Белова К.Ю., Фролова А.В., Екатова Т.Ю., Иванова М.К., Осин П.А., Родионова А.А., Гаращенко Б.Л., Пилюшенко К.С., Дженлода Р.Х. и другие сотрудники ГЕОХИ РАН, д.х.н. Кулюхин С.А. (ИФХЭ РАН), к.х.н. Петров В.Г. (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Председатель: д.х.н. Хамизов Р.Х.

Слушали: доклад Куликовой С.А. по материалам диссертационной работе на тему: **«Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

Краткое содержание доклада:

Основной целью настоящей диссертационной работы являлось исследование возможности использования магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), содержащих актиниды.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- определить формы нахождения актинидов и их распределение в компаунде;
- исследовать прочность на сжатие компаунда, его термическую устойчивость, а также определить его теплофизические характеристики;
- изучить устойчивость компаунда к выщелачиванию согласно стандартным тестам, в том числе оценить механизм выщелачивания актинидов;
- исследовать радиационную устойчивость компаунда.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Выбраны оптимальные условия иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу при массовом соотношении компонентов  $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$ , комнатной температуре и атмосферном давлении, в зависимости от химического состава отверждаемых азотнокислых растворов-имитаторов РАО и действующих нормативных требований к отвержденным отходам.

Для определения формы нахождения актинидов и их распределения в компаунде были синтезированы образцы, содержащие весовые количества урана и редкоземельных элементов (РЗЭ) как имитаторов актинидов. Установлено, что основной кристаллической фазой исследованных образцов МКФ компаунда с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих РАО является фаза состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ . При этом РЗЭ, и актиниды, оказываются химически связанными в составе малорастворимых минералоподобных фосфатных соединений, в том числе в составе матрицы или образуют аналоги других фосфатных минералов, например, метаанколеита  $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$  и рабдофана-(La)  $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ . При отверждении аммонийсодержащих отходов аммоний входит в структуру матрицы, образуя аналог минерала струвит  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Показано, что распределение РЗЭ в компаунде, значит и актинидов является гомогенным.

При исследовании прочности на сжатие компаунда установлено что она соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам, в том числе компаунд сохраняет необходимую прочность после 30 циклов замораживания/оттаивания в диапазоне температур (-40...+40) °С и облучения до дозы 1 МГр. Показано, что термическая устойчивость компаунда до 450 °С для соответствия требованиям к остеклованным ВАО достигается путем введения в компаунд минеральных модификаторов – волластонита или цеолита в количестве 23-29 или 17-23 масс.% соответственно, что приводит к повышению прочности компаунда до 30-40 МПа. При этом при нагревании компаунда происходит его дегидратация; максимум эндотермического эффекта соответствует ~115 °С. Определены теплофизические характеристики компаунда: коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К), а его коэффициент термического расширения составляет  $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ .

При изучении устойчивости компаунда к выщелачиванию согласно стандартным тестам установлена высокая устойчивость к выщелачиванию актинидов (U, Pu, Am) и РЗЭ (La, Nd, Ce) из образцов компаунда при длительном контакте образцов с водой в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Так, скорость выщелачивания  $^{239}\text{Pu}$  как ключевой показатель качества отвержденных высокоактивных отходов (ВАО) составляет около  $10^{-9} \text{ г/(см}^2 \text{ сутки)}$ , что соответствует нормативным требованиям для стеклоподобного компаунда. При этом выщелачивание  $^{239}\text{Pu}$  из образцов в начале испытаний происходит за счет вымывания с поверхности или диффузии из внутренних слоев с последующим обеднением поверхностного слоя компаунда, что препятствует дальнейшему выходу иммобилизованного плутония.

При изучении радиационной устойчивости компаунда с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих РАО установлена неизменность его структуры и высокой водостойкости после облучения ускоренными электронами до дозы 1 МГр. Так, скорость выщелачивания урана и неодима из компаунда, определенная при 90 °С (тест РСТ), составляет не более  $1,2 \cdot 10^{-9}$  и  $6,2 \cdot 10^{-12} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сутки)}$  соответственно, что существенно меньше данных для стеклоподобного компаунда.

В результате выполненных исследований показано соответствие показателей качества компаунда на основе МКФ матрицы нормативным требованиям к материалам, используемым для отверждения САО и ВАО в России, что подтверждает перспективность применения МКФ матрицы при иммобилизации различных типов жидких РАО.

После доклада Куликовой С.А. были заданы следующие вопросы:

чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

1. Насколько работа коррелирует с тенденциями в мире и России в области обращения с РАО?
2. Как интерпретировать результаты облучения образцов ускоренными электронами, принимая во внимание короткий пробег электронов в материале?
3. Вопрос к слайду 9 – В чем причина отличия в поведении плутония и америция?

д.х.н. Долгоносков А.М.

1. Вы работали с твердыми монолитными материалами. Может быть применение гранул для отверждения отходов будет более эффективным?

2. Для чего нужна высокая прочность на сжатие компаунда? Из каких соображений устанавливаются ограничения на прочность компаунда?

д.т.н. Зуев Б.К.

1. При какой температуре исследовали процесс выщелачивания?
2. Методы определения элементов в растворах после выщелачивания?
3. Оценивали ли Вы стоимость разрабатываемого метода отверждения отходов?

д.х.н. Кулюхин С.А.:

Обратима ли реакция удаления воды из компаунда? Какое количество воды входит в компаунд после погружения в воду?

д.х.н. Хамизов Р.Х.:

1. Какой механизм выхода радионуклидов из компаунда при контакте с водой является лимитирующим?
2. Достигнуто ли термодинамическое равновесие образованной минералоподобной матрицы?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Кулюхин С.А. (ИФХЭ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что Куликова С.А. выполнила большой объем экспериментальных работ, актуальность темы исследования, которую она очень хорошо раскрыла в своем докладе, не вызывает сомнения. Рекомендовал в автореферате упомянуть полученные данные по исследованию компаундов, содержащих церий и неодим, которые есть в диссертации. К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве. Рекомендовал диссертационную работу к защите по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

к.х.н. Петров В.Г. (МГУ имени М.В. Ломоносова) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что работа актуальна и посвящена решению проблемы обращения с РАО, образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива и содержащими долгоживущие актиниды. Диссертационная работа по объёму и качеству выполненных исследований, а также по обоснованности и достоверности полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН) – отметил, что работа Куликовой С.А. как молодого научного сотрудника и аспиранта высоко оценена в Институте (являлась призером конкурса Совета молодых ученых и обладателем именной стипендии имени академика И.П. Алимарина). Работа интересная, которая развивает актуальное направление по иммобилизации РАО, что подтверждается большим количеством публикаций, опубликованных в ведущих научных журналах. Отметил, что проведена комплексная работа, которая закончена и может быть защищена на диссертационном совете. Рекомендовал быть увереннее при ответе на вопросы и сделать доклад еще лучше, чем сейчас. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Хамизов Р.Х. (ГЕОХИ РАН) – подчеркнул, что работа является вполне достойной и направлена на решение важной проблемы. Отметил, что знает Куликову С.А. как трудолюбивого и умного человека. Рекомендовал больше уверенности и четкости,

чтобы был гладкий доклад. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

к.х.н. Винокуров С.Е. (ГЕОХИ РАН) (научный руководитель) – отметил, что Куликова С.А. проявила себя как инициативный, трудолюбивый и ответственный специалист. Куликова С.А. выполнила большой объем теоретической и экспериментальной работы, в которой использовала современные расчетные и инструментальные методы анализа веществ и материалов. В результате она успешно справилась с поставленными задачами, проявив знания и экспериментальные навыки. Отметил, что работа является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, и может быть представлена к защите.

академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. – отметил актуальность и практическую значимость диссертационной работы. Рекомендовал улучшить представление полученных результатов. В заключение отметил, что замечания к докладу являются устранимыми и рекомендовал диссертацию к защите в совете ГЕОХИ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение:** диссертационная работа Куликовой С.А. «Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу» 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 Куликовой С.А. «Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленных в пунктах 9-11 и 13-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020). В данной работе содержится решение актуальной проблемы создания научных основ новой технологии иммобилизации наиболее опасных, долгоживущих радиоактивных отходов, содержащих актинидные элементы, в магний-калий-фосфатную матрицу.

**Содержание диссертации соответствует отрасли химических наук специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой классификации),** а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 2. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования; 7. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности; 8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

**Актуальность темы диссертационной работы:** Эффективное обращение с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при деятельности предприятий

атомной отрасли и представляющими серьезную экологическую опасность, является одной из ключевых задач на пути развития атомной энергетики. Наибольшую радиационную опасность для населения и окружающей среды представляют отходы, содержащие долгоживущие актиниды. Экологически безопасное длительное контролируемое хранение или захоронение – один из основных этапов обращения с РАО с точки зрения радиационной безопасности. Подготовка отходов к этому этапу включает перевод жидких РАО в стабильную отвержденную форму с использованием консервирующих матриц. Цементоподобный и стеклоподобный компаунды – основные промышленные матрицы для отверждения РАО в зависимости от их вида и радиотоксичности.

Цементирование нашло широкое применение в атомной отрасли для обращения с РАО низкого и среднего уровня активности. При этом известны недостатки технологии, прежде всего относительно невысокая степень включения солей отходов, а также низкие водоустойчивость и морозостойкость цементного компаунда. Остекловывание – в настоящее время единственная промышленная технология обращения с высокоактивными отходами, однако также не лишённая существенных недостатков, к которым относятся невысокие водоустойчивость и кристаллизационная устойчивость стекла при повышенных температурах, а также необходимость использования дорогостоящих высокотемпературных плавителей, ликвидация которых после окончания относительно короткого срока их эксплуатации представляет пока нерешённую радиоэкологическую проблему. Кроме того, следует также отметить, что при реализации новых технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) значительно расширяется номенклатура РАО, обращение с которыми существующими методами часто невозможно.

В качестве альтернативы цементу и стеклу для иммобилизации РАО, полученных после переработки ОЯТ и содержащих долгоживущие изотопы высокотоксичных актинидов и редкоземельные элементы, рассматривают керамические минералоподобные материалы, в том числе синтетические аналоги природных фосфатных минералов, обладающих высокой физико-химической устойчивостью в геологической среде. При этом особый интерес представляет низкотемпературный минералоподобный компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , получаемой при комнатной температуре и являющейся аналогом природного минерала К-струвит.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

– Показано, что актиниды и другие катионы компонентов РАО при отверждении их азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих отходов включаются в состав компаунда на основе МКФ матрицы в виде малорастворимых фосфатных соединений.

– Установлено, что прочность на сжатие компаунда, в том числе после 30 циклов замораживания/оттаивания и облучения до дозы 1 МГр, составляет не менее 9 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам.

– Показано, что термическая устойчивость компаунда до 450 °С достигается путем введения в компаунд минеральных модификаторов: волластонита или цеолита в количестве 23-29 или 17-23 масс.% соответственно. Прочность на сжатие компаунда после термообработки составляет около 15-20 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам. Установлено, что коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К), а его коэффициент термического расширения составляет  $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$ .

– Установлена высокая устойчивость компаунда к выщелачиванию актинидов, соответствующая требованиям к отвержденным РАО. Так, скорость выщелачивания  $^{239}\text{Pu}$  из компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО составляет около  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).

– Подтверждено отсутствие изменений структуры и водоустойчивости компаунда после облучения до дозы 1 МГр, что указывает на его радиационную устойчивость.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в изучении поведения и определении форм нахождения актинидов и РЗЭ(III) в компаунде на основе МКФ матрицы при отверждении азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО.

Полученные результаты работы могут быть использованы для оптимизации методов и подходов к иммобилизации РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли и атомных электростанциях (АЭС).

**Апробация работы.** Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); Седьмой Российской школе по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2016); Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2016); XXIII и XXIV Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2016 и 2017); XII, XIII, XIV Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2016, 2017, 2018); VII Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2017» (Санкт-Петербург, 2017); Научно-техническом семинаре «Обращение с ОЯТ и РАО ЗЯТЦ» (Москва, 2017); Научно-практической конференции «Зарождение, развитие и роль радиоэкологии в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека», (Озерск, 2017); Отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Железногорск, 2017); Международной конференции Actinides 2017 (Сендай, Япония, 2017); XII и XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2017 и 2018); Международной конференции 18th Radiochemical Conference «RadChem 2018» (Марианске-Лазне, Чехия, 2018); V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2018); IX Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018); VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2019» (Санкт-Петербург, 2019); Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» (Севастополь, 2019); Международной конференции The Nuclear Materials Conference «NuMat2020» (online event, 2020).

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, в том числе альфа-спектрометрия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектрофотометрия, ИК-спектрометрия, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, а также высокой сходимостью результатов параллельных исследований.

**Личный вклад автора.** Критический анализ литературы по теме исследования; участие в постановке цели и задач работы; синтез образцов компаунда; проведение экспериментов по определению водоустойчивости и термической устойчивости компаундов; обсуждение, оценка и обобщение результатов исследований фазового состава, структуры, механической прочности, радиационной устойчивости компаунда; обсуждение полученных результатов; подготовка материалов для публикации результатов работы.

**Вклад соавторов печатных работ:** к.х.н. Винокуров С.Е., академик РАН, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (ГЕОХИ РАН) – постановка цели и задач исследования, обсуждение полученных результатов, редактирование статей; к.г.-м.н. Крупская В.В. (ИГЕМ РАН) – помощь в организации и проведении исследований методом порошковой рентгеновской дифрактометрии; к.т.н. Тюпина Е.А. (РХТУ имени Д.И. Менделеева) – определение удельной поверхности образцов методом БЭТ; к.х.н. Данилов С.С., Белова К.Ю., Родионова А.А. (ГЕОХИ РАН) – помощь при синтезе и изучении водоустойчивости образцов; Громяк И.Н. (ГЕОХИ РАН) – определение содержание элементов в растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП); к.т.н. Колупаев Д.Н. (ФГУП «ГХК»), к.т.н. Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А., к.х.н. Орлова В.А. (ФГУП «ПО «Маяк») – апробация результатов исследований на радиохимическом предприятии.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 18 статей и 19 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций, получен один патент РФ. Из них 10 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в референтных международных базах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации.

2. Рекомендовать диссертационную работу Куликовой С.А. «**Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой классификации), для защиты на диссертационном совете Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

3. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

Кулюхина Сергея Алексеевича, д.х.н., заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

Смирнова Игоря Валентиновича, д.х.н., заведующего кафедрой радиохимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», ученого секретаря Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»;

Петрова Владимира Геннадиевича, к.х.н., доцента кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

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

Результаты голосования: «за» - 28, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 3 от 18.05.2021.

Председатель семинара,  
д.х.н.



Хамизов Р.Х.

Секретарь семинара,  
к.х.н.



Захарченко Е.А.

## РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию Куликовой Светланы Анатольевны

«Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия

Диссертационная работа Куликовой Светланы Анатольевны посвящена решению важной и актуальной проблемы, а именно иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), содержащих долгоживущие актиниды, которые представляют наибольшую опасность для населения и окружающей среды. Жидкие актинидсодержащие РАО с точки зрения радиационной безопасности должны быть переведены в устойчивую матрицу для их дальнейшего хранения или захоронения. Цемент и стекло – основные промышленные матрицы для отверждения РАО в зависимости от их вида и радиотоксичности. Однако известные недостатки этих матриц обуславливают актуальность поиска новых эффективных матричных материалов.

Низкотемпературный минералоподобный компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , получаемой при комнатной температуре и являющейся аналогом природного минерала К-струвит, рассматривают в качестве альтернативы цементу и стеклу для иммобилизации РАО, содержащих долгоживущие изотопы высокотоксичных актинидов и редкоземельных элементов. В настоящее время сведения о способах иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу крайне ограничены. Одновременно актуальными являются задачи по выяснению формы нахождения и распределению актинидов в компаунде. Крайне ограничено освещены вопросы соответствия характеристик образующегося компаунда действующим требованиям к отвержденным актинидсодержащим РАО.

**Цель работы** заключалась в исследовании возможности использования МКФ матрицы для иммобилизации РАО, содержащих актиниды. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- определить формы нахождения актинидов и их распределение в компаунде;
- исследовать прочность на сжатие компаунда, его термическую устойчивость, а также определить его теплофизические характеристики;
- изучить устойчивость компаунда к выщелачиванию согласно стандартных тестов, в том числе оценить механизм выщелачивания актинидов;

- исследовать радиационную устойчивость компаунда.

Диссертационная работа Куликовой С.А. включает введение, критический обзор литературы (глава 1), методическую часть (глава 2), описание полученных результатов и их обсуждение (главы 3-5), выводы и список литературы (151 наименование).

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель, поставленные задачи и основные защищаемые положения, отмечены ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость, представлены апробация работы, ее структура и объем.

В обзоре литературы приведены краткие сведения о классификации и составе РАО. Рассмотрены используемые и перспективные матричные материалы для иммобилизации актинидсодержащих РАО, предъявляемые действующие нормативные требования к отвержденным РАО и подходы к их хранению/захоронению.

В методической (экспериментальной) части описаны методики синтеза образцов синтеза компаунда на основе МКФ матрицы и проведения экспериментов по исследованию состава, структуры, прочности на сжатие, водоустойчивости, термической и радиационной устойчивости компаунда и определению его теплофизических характеристик.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, в том числе альфа-спектрометрия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектрофотометрия, ИК-спектрометрия, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, а также высокой сходимостью результатов параллельных исследований.

Куликова С.А. выполнила большой объем экспериментальных работ и в результате были выбраны и обоснованы оптимальные условия иммобилизации азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу; определены формы нахождения актинидов и РЗЭ, а также ионов аммония в образующемся компаунде. Получены данные прочности на сжатие, определена устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания, термическая (до

450 °С) и радиационная (до дозы 1 МГр) устойчивость полученного компаунда. Впервые определены скорость и механизм выщелачивания актинидов (U, Pu, Am) и РЗЭ(III) из компаунда на основе МКФ матрицы с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих РАО.

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

1. Неясно, какие актиниды, в каком состоянии окисления имитировали La и Ce? Какой элемент имитировал поведение Np?
2. В автореферате приведены данные только по исследованию строения МКФ, содержащих U и La, и ничего не сказано про МКФ-Ce МКФ-Nd. В диссертации присутствует описание данных компаундов.
3. При изучении выщелачивания из МКФ-ВАО отмечено, что Nd исследован как имитатор актинидов, хотя он может служить имитатором только трехвалентных актинидов и не может имитировать поведение Pu и особенно Np.
4. Возможно ли поглощение актинидов цеолитом при его вводе в раствор-имитатор ВАО перед добавлением MgO? Неясно связано ли распределение актинидов по матрице с распределением цеолита, а не образованием смешанных фосфатов?
5. В экспериментальной части указано, что при изучении радиационной стойкости компаундов проводили их гамма-облучение с использованием источника  $^{137}\text{Cs}$ . В диссертации в разделе 5.5 указано, что облучение проводили с помощью ускоренных электронов. Упоминание о гамма-облучении с использованием источника  $^{137}\text{Cs}$  отсутствует.
6. Присутствуют опечатки.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Необходимо отметить значительное количество опубликованных статей по теме диссертации, а также ее апробации на различных российских и зарубежных конференциях.

По объёму проведённых исследований, их актуальности, новизне полученных результатов и уровню их обсуждения, рецензируемая диссертационная работа Куликовой С.А. «Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу» отвечает паспорту специальности 02.00.14 –

Радиохимия и соответствует 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 специальностям 02.00.14 – Радиохимия.

Кулюхин Сергей Алексеевич,

доктор химических наук (02.00.14 – радиохимия),

Заместитель директора института по научной работе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Адрес: 119071 г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

<https://www.phyche.ac.ru/>

e-mail: [kulyukhin@ipc.rssi.ru](mailto:kulyukhin@ipc.rssi.ru)

тел.: +7 (495) 333 85 01

Я, Кулюхин Сергей Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«17» мая 2021 г.

/Кулюхин С.А./

Подпись Кулюхина С.А. заверяю.

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

член-корреспондент РАН



/А.К.Буряк/

## РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию Куликовой Светланы Анатольевны  
«Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-  
фосфатную матрицу», представленной на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия

Диссертационная работа Куликовой Светланы Анатольевны посвящена решению проблемы обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива и содержащими долгоживущие актиниды. Актуальность темы исследования не вызывает сомнения. Так как общепринятым подходом считается отверждение жидких РАО, работа была направлена на исследование возможности использования минералоподобной магний-калий-фосфатной матрицы (МКФ) матрицы для иммобилизации актинидсодержащих РАО. В литературном обзоре автор логично обосновала необходимость исследования формы нахождения и распределения актинидов в компаунде на основе МКФ матрицы, а также определению соответствия характеристик компаунда действующим требованиям к отвержденным РАО в России.

Научная новизна работы сформулирована следующим образом:

«Показано, что актиниды и другие катионы компонентов РАО при отверждении их азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих отходов включаются в состав компаунда на основе МКФ матрицы в виде малорастворимых фосфатных соединений.

Прочность на сжатие компаунда, в том числе после 30 циклов замораживания/оттаивания и облучения до дозы 1 МГр, составляет не менее 9 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам.

Показано, что термическая устойчивость компаунда до 450 °С достигается путем введения в компаунд минеральных модификаторов – волластонита или цеолита в количестве 23-29 или 17-23 масс.% соответственно. Прочность на сжатие компаунда после термообработки составляет около 15-20 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам.

Установлена высокая устойчивость компаунда к выщелачиванию актинидов, соответствующая требованиям к отвержденным РАО. Так, скорость выщелачивания  $^{239}\text{Pu}$  из компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО составляет около  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).

Подтверждено отсутствие изменений структуры и водоустойчивости компаунда после облучения до дозы 1 МГр, что указывает на его радиационную устойчивость».

Полученные данные представляют значительный интерес при выборе методов подходов к иммобилизации РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли и атомных электростанциях.

К работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе изучена радиационная устойчивость МКФ компаунда после облучения электронами до дозы  $10^6$  Гр, в то время как в соответствии с нормативные требования к отвержденным ВАО эта дозы должна составлять  $10^8$  Гр. Чем обусловлен выбор дозы?

2. С чем связана низкая скорость выщелачивания урана и неодима из образцов при повышенной температуре в соответствии с тестом РСТ?

3. Из текста неясно какое было наполнение компаунда солями РАО?

4. Отдельные ссылки в списке литературы оформлены не по госту.

5. В тексте есть ряд орфографических, грамматических и стилистических ошибок.

Сделанные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертационной работы Куликовой С.А. Считаю, что диссертационная работа является завершённой научно-квалификационной работой, актуальность, научная новизна и практическая значимость результатов которой полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, 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 специальностям 02.00.14 – Радиохимия.

Петров Владимир Геннадиевич  
кандидат химических наук, доцент,  
зав. лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей среды  
кафедры радиохимии химического факультета  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3  
<https://www.msu.ru>  
E-mail: [vladimir.g.petrov@gmail.com](mailto:vladimir.g.petrov@gmail.com)  
Тел.: +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.

« 17 » мая 2021 г.

