

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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 (1.4.13 - по новой номенклатуре)

Актуальность тематики диссертационного исследования обусловлена научной и практической значимостью работ в рамках приоритетного направления атомной энергетики, связанного с безопасным обращением с радиоактивными отходами (РАО).

Проблема безопасного обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) обусловлена значительными объемами таких РАО на предприятиях атомной отрасли, что представляет существенный потенциал экологической опасности. Для отверждения ЖРО с различным уровнем активности в основном используются методы цементирования (для низко- и среднеактивных ЖРО) и остекловывания (для высокоактивных ЖРО). Однако в результате реализации новых технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) значительно расширяется номенклатура РАО, обращение с которыми требует разработки новых подходов. В качестве альтернативы рассматривается отверждение ЖРО в составе различных керамических и минеральных матриц, в том числе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы, получаемой при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Исходя из вышесказанного, следует, что изучение процессов, протекающих при иммобилизации различных типов ЖРО в МКФ матрице, является, безусловно, крайне актуальной и своевременной задачей для научного обоснования технологий создания новых матриц для отверждения ЖРО различного радиохимического состава.

Цель работы заключалась в исследовании возможности использования МКФ матрицы для иммобилизации РАО, содержащих актиниды.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

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

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Установлена высокая устойчивость компаунда к выщелачиванию актинидов, соответствующая требованиям к отвержденным РАО. Так, скорость выщелачивания ^{239}Pu из компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО составляет около 10^{-9} г/(см²·сут).
5. 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 форм нахождения актинидов и РЗЭ 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).

Объем и структура работы.

Диссертационная работа Куликовой С.А. включает введение, 5 глав, заключение и список литературы из 151 наименования. Материал работы изложен на 114 страницах печатного текста, содержит 34 рисунка и 11 таблиц.

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 (глава I) 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. Отмечено, что альтернативными матрицами для иммобилизации актинидсодержащих РАО являются минералоподобные матрицы – синтетические аналоги природных минералов, устойчивых в геологической среде. Такие материалы обычно получают при высоких температурах, поэтому особый интерес представляют низкотемпературные фосфатные матрицы, образующиеся в результате химических реакций в обычных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Установлено, что при этом наиболее перспективной для иммобилизации актинидсодержащих РАО является МКФ матрица со структурой природного минерала К-струвит $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$.

По главе I сделан вывод о том, что сведения об опыте иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу крайне ограничены. На основании

проведенного литературного обзора сформулированы основные актуальные задачи диссертационной работы.

В методической (экспериментальной) части (глава II) описаны методики синтеза образцов 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.

Куликова С.А. выполнила большой объем экспериментальных работ, в результате которого были выбраны и обоснованы оптимальные условия иммобилизации азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу.

В диссертационной работе были использованы современные расчетные и инструментальные методы 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, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП соответственно).

Глава III посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств компаундов на основе МКФ матрицы, содержащей в весовых количествах уран (МКФ-U), La (МКФ-La), Ce (МКФ-Ce) и Nd (МКФ-Nd).

Изучение фазового состава синтезированных компаундом методом порошковой рентгеновской дифракции показало, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов, содержащих уран и РЗЭ, является МКФ матрица состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналог минерала К-струвит. Также в составе всех исследованных компаундов присутствует фаза MgO со структурой периклаза, что связано с использованием 10%-ого избытка MgO в процессе синтеза компаундов. Кроме того, практически во всех компаундах установлено образование фазы KNO_3 (нитер), что автор диссертации связывает с замещением ионов калия в МКФ матрице на ионы уранила и РЗЭ. В связи с данным выводом возникает вопрос,

образуется ли KNO_3 в результате замещения ионов калия МКФ матрицы или он образуется в результате реакции KH_2PO_4 с нитрат-ионами? К сожалению, автором не было проведено экспериментов по изучению взаимодействия готовых МКФ матриц с нитратными растворами урана и РЗЭ.

В МКФ-U и МКФ-La помимо вышеуказанных фаз в составе компаундов идентифицированы индивидуальные соединения урана и лантана со структурой метаанколеита состава $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для МКФ-U и рабдофана-(La) состава $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ для МКФ-La. Образование данных фаз U и La одновременно с фазой KNO_3 подтверждает, по мнению автора диссертации, замещение ионов калия ионами металлов. Однако, по моему мнению, образование $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ указывает скорее на замещение ионов Mg, а не калия. Также неясно, образуют ли уран и лантан смешанные фосфатные соединения с Mg и K или они присутствуют только в виде индивидуальных фосфатов, не содержащих Mg?

Одновременно при исследовании компаундов МКФ-Ce и МКФ-Nd индивидуальных фосфатных соединений Ce и Nd не обнаружено. Оба элемента инкорпорированы в компаунды в виде сложных фосфатных соединений Mg, K и Ln. К сожалению, автор не приводит причины различного поведения близлежащих элементов La и Ce.

На основании изучения фазового состава синтезированных компаундов автором не получен однозначный ответ на вопрос о том, смешанная фаза Mg, K и U является индивидуальной фазой или смесью 2-х фаз, а именно фазы метаанколеита состава $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и фазы МКФ матрицы.

Помимо изучения фазового состава синтезированных компаундов Куликовой С.А. были изучены скорость и механизм выщелачивания компонентов из компаундов. Необходимо отметить, что данные исследования проведены только для одного компаунда, а именно МКФ-La. Выщелачивание изучалось как для базовых компонентов МФК матрицы (Mg, K, P), так и компонентов ЖРО (La). Автором сделано предположение, что растворимость, P и Mg обусловлена растворимостью поверхностного слоя МКФ матрицы, калия – как растворимостью МКФ матрицы, так и KNO_3 , присутствующим в компаунде, La –

сначала вымываемостью с поверхности компаунда, а затем диффузией из его внутренних слоев.

Следует отметить, что в выводах по главе III не представлены результаты исследований фазового состава и свойств компаундов, содержащих Ce и Nd.

В главе IV представлены результаты исследования свойств компаунда, содержащего высокосолевым имитатор актинидсодержащих САО (МКФ-САО) сложного радионуклидного и химического состава. Данный имитатор САО содержал в значительных количествах азотную и серную кислоты, ионы аммония и железа, а также актиниды до 10^8 Бк/л. Кроме того, в данной главе исследован компаунд, содержащий в своем составе только ионы аммония (МКФ-NH₄).

Исследования фазового состава МКФ-САО и МКФ-NH₄ показало, что в отличие от МКФ-САО матрица МКФ-NH₄ не содержит в своем составе фазу NH₄NO₃. Компаунд МКФ-NH₄ состоит из 2-х фаз – смешанного фосфата Mg, K, NH₄ и фазы KNO₃, в то время как МКФ-САО содержит помимо вышеуказанных фаз также индивидуальные соединения NH₄NO₃, NaNO₃ и Na₃PO₄.

При изучении фазового состава МКФ-САО остался невыясненным вопрос о поведении серной кислоты в процессе формирования компаунда. Также автор не приводит никаких предположений о возможном образовании фазы сульфатов в исследованном компаунде.

Для МКФ-САО получены данные прочности на сжатие, определена радиационная (до дозы 1 МГр) устойчивость и устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания. Полученные данные позволили Автору диссертации сделать вывод о соответствии синтезированного компаунда нормативным требованиям.

Впервые определены скорость и механизм выщелачивания актинидов (Pu, Am) из компаунда на основе МКФ матрицы с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих САО. Автор диссертации предложил, что выщелачивание ²³⁹Pu протекает по 2-м механизмам: в период до 7 суток – путем вымывания с поверхности матрицы, после 7 суток – за счет обеднения поверхностного слоя компаунда. В отличие от ²³⁹Pu выщелачивание ²⁴¹Am определяется на первом

этапе (в период до 7 суток) вымыванием с поверхности матрицы и далее (после 7 суток) - диффузией из внутренних слоев компаунда.

Куликовой С.А. изучено выщелачивание аммония, магния и фосфора из матрицы МКФ-САО и показано, что в первые дни (до 7 суток) выщелачивание связано с их вымыванием с поверхностного слоя компаунда, а в последующие – за счет обеднения поверхностного слоя компаунда. К сожалению, автор диссертации не пришел к единому выводу в результате какого процесса наблюдается выход аммония в раствор – либо за счет растворения фазы NH_4NO_3 , включенной в компаунд, либо за счет разрушения поверхностного слоя МКФ матрицы состава $\text{Mg}(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В работе отсутствуют данные по выщелачиванию калия, что также затрудняет дать более точный ответ.

В общем, по выводам исследований по выщелачиванию различных элементов из МКФ матрицы следует отметить, что обеднение поверхностного слоя является не механизмом выщелачивания, а следствием вымывания элементов, в том числе ^{239}Pu , с поверхности матрицы или из ее поверхностного слоя.

Глава V посвящена исследованию свойств компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000 (МКФ-ВАО). В состав МКФ-ВАО были введены щелочные элементы (Na, Cs), щелочноземельные элементы (Sr, Ba), d-элементы (Mo, Zr, Fe, Ni), Cr, Nd, U, а также радионуклиды ^{239}Pu и ^{241}Am . Рентгенофазовый анализ МКФ-ВАО позволил установить три основные фазы – фаза МКФ матрицы состава $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO и KNO_3 . Наличие фазы KNO_3 позволило автору диссертации сделать вывод (как и ранее) о том, что калий замещается ионами металлов с образованием смешанных гидратированных фосфатов с общим составом $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Na}, \text{Nd}, \dots)\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, автором не приведено данных о распределении Mo и Zr (0.02 и 0.16 масс.% соответственно) в компаунде МКФ-ВАО. Возникает вопрос о их роли в формировании МКФ матрицы.

Для синтезированной матрицы МКФ-ВАО изучены механическая прочность на сжатие, термическая и радиационная устойчивость, получены данные по

выщелачиванию элементов и радионуклидов из МФК-ВАО.

Установлено, что прокаливание образца МФК-ВАО до температуры 450 °С приводит к резкому снижению его механической прочности на сжатие. Для повышения механической прочности МФК-ВАО С.А. Куликовой предложено вводить в состав матрицы волластонит (до около 30 масс.%) или цеолит (до около 25 масс.%). В результате прочность МФК-ВАО на сжатие возросла и превышала требования нормативных документов к отвержденным ВАО согласно НП-019-15. Представляет интерес выяснить, влияет ли добавление волластонита или цеолита на скорость образования МФК матрицы?

В **заключении** приведены выводы по результатам диссертационной работы.

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

1. Неясно, какие актиниды, в каком состоянии окисления имитировали La и Ce? Какой элемент имитировал поведение Np?
2. При изучении выщелачивания из МФК-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.
3. Возможно ли поглощение актинидов цеолитом при его вводе в раствор-имитатор ВАО перед добавлением MgO? Не связано ли распределение актинидов по матрице с распределением цеолита, а не образованием смешанных фосфатов?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, полученных в лабораторных условиях, а также согласованностью результатов с опубликованными данными,

представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. 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.

Заключение

По своему содержанию диссертационная работа Куликовой Светланы Анатольевны соответствует паспорту научной специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой номенклатуре) в области исследований «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.», что позволяет классифицировать представленную работу по отрасли наук – «Химические науки».

Диссертация Куликовой Светланы Анатольевны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные решения задачи создания новых матриц для отверждения ЖРО различного радиохимического состава, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе критериям, установленным п. 9

«Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842) (с изменениями и дополнениями), а ее автор, Куликова Светлана Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой номенклатуре).

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

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.

«30» июня 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



/Буряк А.К./