

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работы **Куликовой Светланы Анатольевны** "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 номенклатуре)

Актуальность темы диссертационной работы. Диссертационная работа С.А. Куликовой посвящена решению важной и актуальной задачи иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), содержащих долгоживущие изотопы актинидных элементов, которые представляют наибольшую опасность для населения и окружающей среды. В настоящее время для отверждения таких РАО перед их захоронением используются цементные (для НАО) и стеклоподобные (для САО и ВАО) матрицы. Недостатки этих классических матриц хорошо известны: недостаточно надежная фиксация радионуклидов в цементной матрице и сложный высокотемпературный процесс иммобилизации радионуклидов в стекломатрицы. В качестве альтернативы цементу и стеклу для иммобилизации актинидсодержащих РАО в работе С.А. Куликовой рассматриваются перспективные минералоподобные материалы - магний-калий-фосфатная (МКФ) керамика, которая является синтетическим аналогом природного минерала К-струвит. Несомненным преимуществом МКФ как матрицы является возможность реализации простого и эффективного процесса низкотемпературной иммобилизации радионуклидов.

Научная новизна работы. В диссертации С.А. Куликовой представлены результаты, обладающие научной новизной, а именно:

– Показано, что актиниды и другие радионуклиды при отверждении РАО включаются в состав МКФ-компаунда в форме малорастворимых фосфатов.

– Предложены механизмы выщелачивания радионуклидов из МКФ-компаунда,

– Прочность на сжатие МКФ-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 РАО.

– Установлено, что термическая устойчивость компаунда может быть повышена до 450 °С добавлением минеральных модификаторов: волластонита (23–29%) или цеолита (17–23%). Прочность на сжатие компаунда после термообработки составляет около 15–20 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным РАО.

– Подтверждена высокая устойчивость МКФ-компаунда к выщелачиванию актинидов, соответствующая требованиям к отвержденным РАО. Так, скорость выщелачивания ^{239}Pu из не превышает 10^{-9} – 10^{-8} г/(см²·сутки).

Теоретическая и практическая значимость работы.

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

Результаты работы могут быть использованы для разработки альтернативных остекловыванию методов отверждения актинидсодержащих РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли.

Особенно следует отметить высокую практическую значимость экспериментально подтвержденной автором возможности низкотемпературной иммобилизации актинидсодержащих РАО с получением компаунда, соответствующего требованиям, предъявляемым к остеклованным РАО. Это открывает возможность замены сложного и опасного высокотемпературного остекловывания на простую низкотемпературную иммобилизацию ВАО.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы С.А. Куликовой обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, в том числе альфа-спектрометрии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, спектрофотометрии, ИК-спектрометрии, термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертационная работа Куликовой С.А. изложена на 113 страницах и состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, литературного обзора (глава 1), методической части (глава 2), трех глав, в которых изложены основные результаты с их обсуждением, выводов и списка литературы, содержащего 151 ссылку. Работа содержит 34 рисунка и 11 таблиц.

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

В первой главе (литературный обзор) приведены краткие сведения о классификации и составе РАО. Показано, что при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются РАО, содержащие долгоживущие изотопы актинидов, которые должны быть переведены в форму, пригодную для длительного безопасного хранения или захоронения. Рассмотрены цементный и стеклоподобный компаунды как матрицы для иммобилизации актинидсодержащих РАО, а также предъявляемые к ним нормативные требования. Отмечено, что известные недостатки промышленных методов иммобилизации РАО – цементирование и остекловывания подтверждают актуальность поиска новых эффективных матричных материалов. Показано, что альтернативными материалами для

иммобилизации актинидсодержащих РАО являются минералоподобные матрицы – синтетические аналоги природных минералов, устойчивых в геологической среде. Автором отмечено, что такие материалы часто получают при высоких температурах и давлениях, поэтому особый интерес представляют низкотемпературные фосфатные матрицы, образующиеся в результате химических реакций при комнатной температуре и атмосферном давлении. В литературном обзоре детально рассмотрены низкотемпературные фосфатные матрицы, что позволило автору сделать вывод о перспективности низкотемпературной МКФ матрицы для иммобилизации актинидсодержащих РАО. Таким образом, сделанный обзор литературы позволил автору определить основные задачи диссертационной работы.

Вторая глава (методическая часть) посвящена описанию используемых в работе веществ и реактивов, методик синтеза компаунда на основе МКФ матрицы при отверждении азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО, использованных методов анализа веществ и материалов и оборудования, применяемого для определения состава, структуры, прочности на сжатие и устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания, радиационной и термической устойчивости и водоустойчивости полученных образцов компаунда.

Третья глава посвящена определению формы нахождения актинидов (на примере урана) и РЗЭ (на примере La, Ce и Nd как имитаторов химического поведения актинидов(III) и изотопов РЗЭ в составе РАО) в МКФ компаунде, содержащем их весовые количества. На примере компаунда, содержащего лантан, исследована скорость, степень и механизм выщелачивания компонентов из компаунда при длительном контакте образца с водой.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств компаунда, полученного при иммобилизации имитаторов кислых актинидсодержащих САО, содержащих до 10^8 Бк/л актинидов, ионы аммония

и железа. Определены фазовый состав и структура, прочность на сжатие, устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания и радиационная устойчивость до дозы 1 МГр полученных образцов МКФ компаунда. Изучена водоустойчивость компаунда к выщелачиванию ^{239}Pu и ^{241}Am из образца, а также основных структурообразующих компонентов (ионов аммония, фосфора и магния). Впервые определен механизм выщелачивания актинидов из МКФ-компаунда. Полученные автором характеристики МКФ компаунда были сравнены с нормативными требованиями. Куликовой С.А. отмечено, что в работе продемонстрирована высокая устойчивость компаунда на основе МКФ матрицы, содержащего имитатор высокосолевых актинидсодержащих САО сложного состава.

Пятая глава посвящена исследованию свойств компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО от переработки ОЯТ реакторов ВВЭР-1000. В работе исследованы характеристики полученных образцов компаунда на основе МКФ матрицы с иммобилизованным многокомпонентным имитатором ВАО и проведено их сравнение с нормативными требованиями к стеклоподобному компаунду.

Определены фазовый состав, структура, прочность на сжатие, термическая (до 450 °С) и радиационная устойчивость (до 1 МГр) образцов МКФ-компаунда, содержащего имитатор ВАО, а также исследована однородность образцов компаунда и равномерность распределения актинидов в их объеме. Автором отмечено, что использование обезвоженного компаунда (количественное удаление воды достигается за 6 часов при 180 °С) не будет приводить к образованию взрывоопасного радиолитического водорода. При иммобилизации ВАО возможно введение в компаунд минеральных модификаторов – волластонита или цеолита, которые повышают прочность и термическую устойчивость МКФ компаунда, как минимум до 450 °С. Получены основные характеристики водоустойчивости МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО при комнатной и повышенной (90 °С) температуре. Определены скорость и механизм

выщелачивания ^{239}Pu из компаунда как основного критерия оценки качества компаунда для иммобилизации ВАО, в том числе после его обезвоживания и термообработки при 450 °С.

С.А. Куликовой было установлено, что компаунд на основе МКФ матрицы соответствует нормативным требованиям РФ к материалам, используемым для отверждения ВАО.

В **выводах** сформулированы основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

В качестве небольших замечаний к диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Механизм выщелачивания радионуклидов из матрицы МКФ определен на основе анализа логарифмических зависимостей скорости выщелачивания от времени контакта компаунда с водной фазой. Но экспериментальные точки, приведенные на рис. 3.6 (для лантана), 4.5 (для плутония) 4.6 (для магния), с учетом возможной погрешности анализа, могут быть аппроксимированы прямой линией без перегибов. Было бы полезно привести данные о погрешности определения скорости выщелачивания этих элементов.
2. В работе предложены возможные механизмы выщелачивания америция, лантана и неодима – близких по химическим свойствам трехзарядным катионов f-элементов. Было бы полезно сравнить механизмы их выщелачивания и показать их сходство или различие.
3. Радиационная устойчивость матрицы на основе МКФ исследована до поглощенной дозы 1 МГр – это большая доза, но в работе нет оценки, за сколько лет эта доза накопится в иммобилизованных САО и ВАО, содержащих актиниды. Будет ли этого времени достаточно для распада радионуклидов и снижения радиационной опасности РАО?

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, которая выполнена на высоком научном и профессиональном уровне.

Автореферат диссертации и опубликованные работы С.А. Куликовой достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы.

Публикации. Работа С.А. Куликовой прошла широкую и надежную **апробацию**. 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 международных базах Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации.

Личный вклад автора отражен в диссертации и в автореферате. Указано, что основные результаты, изложенные в работе, получены С.А. Куликовой лично.

Заключение. Представленная диссертационная работа Куликовой Светланы Анатольевны «Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, представляет собой законченный научный труд, результаты которого имеют важное теоретическое и практическое значение для оптимизации методов и подходов к иммобилизации РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли и атомных электростанциях.

Содержание диссертации Куликовой С.А. соответствует паспорту специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой номенклатуре) по следующим областям 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.

В целом, по актуальности и объёму проведённых исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе критериям, установленным п.9-11, 13-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020), а ее автор Куликова Светлана Анатольевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия (1.4.13 – по новой номенклатуре).

Смирнов Игорь Валентинович,
доктор химических наук (02.00.14 – Радиохимия),
Ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря
Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»
Адрес: 194021 г. Санкт-Петербург, 2-ой Муринский проспект, д. 28
<http://khlopin.ru/>
e-mail: igor_smirnov@khlopin.ru
тел.: +7 (812) 346 90 29 доб. 4132

Я, Смирнов Игорь Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«07» июля 2021 г.


/Смирнов И.В./



*Согласие Смирнова И.В. заверено.
Начальник управления [подпись] Федорова М*