

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
на диссертационную работу Пилющенко Константина Сергеевича  
«Получение оксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.13 – Радиохимия

Основная цель диссертационной работы Пилющенко К.С. «Получение оксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения» связана с актуальной задачей совершенствования технологии производства оксидного ядерного топлива. Использование СВЧ-излучения для денитрации исходных азотокислых растворов, восстановления триоксида урана и спекания прессованных топливных таблеток позволяет значительно снизить энергопотребление, а также сократить время процесса. Этим и определяется конечная цель работы. На пути к данной цели автором было выполнено следующее:

- изучен процесс денитрации азотокислых растворов уранилнитрата под действием СВЧ-излучения, определены продукты реакции в зависимости от условий;
- проанализировано влияние восстановителей на процесс денитрации, оптимизированы условия процесса;
- проведены соответствующие опыты со смешанными нитратными системами, содержащими уран + торий как имитатор плутония и уран + церий как имитатор америция, получены твердые растворы на основе диоксида урана;
- найдены условия, позволяющие получать диоксид урана и твердые растворы на его основе с требуемыми значениями удельной поверхности и насыпной плотности;
- определены и оптимизированы условия восстановления триоксида урана под действием СВЧ-излучения;
- найдены условия спекания прессованных таблеток оксидного топлива с получением таблеток с требуемыми значениями плотности и пористости.

Таким образом, применение СВЧ-излучения рассмотрено автором в разных аспектах: как способ выпаривания исходных растворов, проведения химических реакций и осуществления физических превращений их продуктов. При выполнении работы автор учитывает требования не только к химическому составу продуктов, но и к их физическим характеристикам (удельная поверхность, насыпная плотность на стадии получения порошков; плотность, пористость и форма на стадии получения готовых таблеток). Решение поставленных задач определяет практическую значимость работы. Ее научная новизна связана с

детальным изучением ряда химических и физических процессов, проходящих в исследуемых системах под действием СВЧ-излучения, в получении новых данных об этих процессах. Отдельно можно отметить обнаруженный автором стабилизирующий эффект диоксида тория на диоксид урана в их взаимном твердом растворе, благодаря которому диоксид урана оказывается устойчив к окислению кислородом воздуха. Еще один неочевидный результат, заслуживающий отдельного упоминания, связан с тем, что на качество топливных таблеток, получаемых методом СВЧ-спекания, влияют не только температурно-временной режим обработки, но и взаимное положение таблеток в СВЧ-печи. По мнению автора, взаимный контакт таблеток предотвращает возникновение нежелательных электрических разрядов между ними в ходе процесса. Наконец, следует подчеркнуть такой практически важный (и априори неочевидный) результат, как влияние концентрации раствора уранилнитрата на состав продуктов СВЧ-денитрации: при концентрации по урану 200 г/л и ниже денитрация идет не до конца и восстановления U(VI) не происходит, тогда как при концентрации 400 г/л практически количественно образуется  $U_3O_8$ .

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов определяются использованием современных методов исследования, тщательностью постановки экспериментов, высокой сходимостью полученных результатов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания и обсуждения полученных результатов, заключения и списка литературы. Помимо формулирования основных итогов работы в конце диссертации, автор кратко формулирует выводы к ее отдельным разделам в соответствующих главах.

Литературный обзор вполне адекватен поставленным задачам. Рассмотрены основные методы переработки отработанного ядерного топлива, сделан акцент на методиках получения диоксидов актинидов. Рассмотрены методы приготовления оксидных топливных таблеток. Кратко охарактеризованы преимущества СВЧ-метода в целом, проанализирован опыт применения СВЧ-облучения в различных радиохимических процессах. Среди цитируемых работ немало недавно опубликованных, что дополнительно подтверждает актуальность выбранной темы. Из проведенного обзора логично вытекают задачи работы.

В экспериментальной части кратко описаны используемые установки, реактивы и методики.

Непосредственно результаты работы изложены в трех главах. Первая из них посвящена денитрации растворов уранилнитрата, а также смешанных нитратных растворов урана с торием (имитатор плутония) и церием (имитатор америция).

Изучено влияние ряда восстановителей на процесс. В следующей главе изучено восстановление  $\text{UO}_3$  в твердой фазе под действием органических восстановителей в условиях СВЧ-излучения. Наконец, заключительная глава посвящена использованию СВЧ-излучения для спекания топливных таблеток. Данное разбиение на главы вполне оправдано с точки зрения логики работы. Автором пройден путь от изучения химических реакций, приводящих к образованию диоксидов, до нахождения условий получения кондиционных топливных таблеток.

Положения, выносимые на защиту, и выводы работы в полной мере соответствуют поставленным задачам.

При общей высокой оценке работы по ней можно высказать некоторые замечания.

– При обсуждении составов получаемых продуктов (например, в табл. 3.1, 4.2) автор говорит об относительном содержании  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$ , в том числе применительно к  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Вместе с тем, согласно современным представлениям (см., например, Anal. Chem. 2017, 89(1) 871–876),  $\text{U}_3\text{O}_8$  является смешанным соединением  $\text{U(V)}$  и  $\text{U(VI)}$ . Очевидно,  $\text{U(IV)}$  образуется при растворении соединения в смеси неокисляющих кислот в результате диспропорционирования  $\text{U(V)}$ . Поэтому корректнее говорить о пропорции  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$  не в самом твердом продукте, а в получаемом растворе, либо говорить о средней степени окисления урана.

– В табл. 3.1 для более четкого представления результатов было бы целесообразно привести процентное распределение урана между водным раствором и нерастворимым остатком. Также в данной части работы было бы желательно привести рентгенограммы твердых продуктов. В частности, автор предполагает, что шестивалентный уран в продуктах денитрации присутствует в форме  $\text{UO}_3$ , но, по-видимому, нельзя исключать и присутствие гидроксидов. К тому же  $\text{UO}_3$  может существовать в форме разнообразных модификаций. Измерение и анализ рентгенограмм значительно повысили бы информативность работы в этой ее части.

– Не очень понятна методика определения состояния окисления урана в присутствии церия. Автор справедливо отмечает, что в процессе растворения в кислоте  $\text{Ce(IV)}$  окисляет  $\text{U(IV)}$  до  $\text{U(VI)}$ , и далее проводит восстановление цинком. Как при этом отличить  $\text{U(VI)}$ , образовавшийся в результате окисления урана церием, от  $\text{U(VI)}$ , который мог присутствовать в образце изначально? По-видимому, ответ на этот вопрос могут дать только неразрушающие методы, например, РФЭС.

– В работе имеется ряд неудачных фраз, мелких неточностей, отступлений от общепринятых обозначений и терминологии, орфографических ошибок и опечаток.

Так, в табл. 3.4 в число органических восстановителей включен нитрат гидразина, являющийся чисто неорганическим соединением. При указании изотопов плутония не следует пользоваться обозначениями типа Pu-239, надо либо писать название элемента словами, либо указывать массовое число перед символом сверху ( $^{239}\text{Pu}$ ). Часто используется слово «вес» вместо «массы». Положения, выносимые на защиту, лучше сформулировать единообразно, а то п. 2 представляет собой полноценное предложение со сказуемым, а остальные пункты – обороты без сказуемого. Знаки действий в формулах иногда даются с пробелами, иногда – без. В формулах гидратов вместо центральной точки часто используется знак умножения крестик. В уравнении (14) неверно указан состав исходного соединения (должно быть 4 иона аммония), соответственно неверно написаны и продукты: часть аммонийного азота должна, по-видимому, окисляться до молекулярного азота для обеспечения восстановления шестивалентных актинидов до четырехвалентных.

Высказанные замечания касаются частных аспектов работы и ее оформления, не затрагивают ее основных результатов и выводов и не снижают ее научной и практической ценности. В ходе выполнения работы автор проявил себя зрелым специалистом, способным ставить и решать сложные научные задачи. Результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и международных профильных журналах, докладывались на ряде российских конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.13 – радиохимия, пп. 1 (Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов) и 8 (Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации).

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов диссертационная работа Пилющенко К.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 N 842 в ред. от 18.03.2023 (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»). Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена практически значимая научная задача нахождения условий осуществления ряда радиохимических процессов с использованием СВЧ-излучения с получением кондиционных продуктов. Эти процессы включают получение порошков оксидного ядерного топлива из азотнокислых растворов и

твёрдых прекурсоров, а также спекание прессованных таблеток. Решение данной задачи имеет важное значение как для развития радиохимической науки, так и для разработки новых энергосберегающих радиохимических технологий, поскольку применение СВЧ-излучения существенно повышает энергетическую эффективность процесса. Автор работы, Пилюшенко Константин Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Официальный оппонент:

Сидоренко Георгий Васильевич, доктор химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, ведущий научный сотрудник Отдела ученого секретаря Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина».

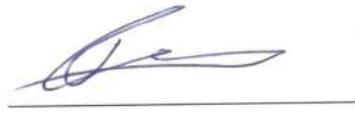
Адрес организации:

194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28

Тел. 8-921-925-86-97

e-mail: gevasid@mail.ru

Я, Сидоренко Георгий Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Дата 19.06.2023 г.

Подпись Сидоренко Г.В. удостоверяю:

Заместитель Генерального директора Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» по науке

