

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Винокурова Сергея Евгеньевича «Минералоподобная магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»

Для отечественной практики обращения с жидкими радиоактивными отходами всегда было важным решение проблемы их перевода в стабильную отвержденную форму, пригодную для временного контролируемого хранения и окончательного захоронения отходов, то есть включение в консервирующую матрицу. Использование для этих целей кристаллических минералоподобных матриц – синтетических аналогов природных минералов всегда представлял интерес. Впервые полученный около ста лет назад МКФ компаунд на первом этапе использовался только в медицине. Существовало разное мнение об отнесении этого материала к керамике или цементам, так как под керамикой обычно понимают полученные при обжиге материалы. В последние годы в литературе устоялось название «фосфатные керамики» - Chemically Bonded Phosphate Ceramics (CBPCs), что точнее характеризует свойства минералоподобного материала, получаемого при комнатной температуре. Только в конце 20 века стала понятна перспективность его использования для других целей. В настоящее время в атомной промышленности РФ для отверждения жидких радиоактивных отходов используются матрицы на основе алюмофосфатного стекла и портландцемента. Следует отметить, что эти методы не в состоянии решить проблему окончательного захоронения большого количества ЖРО с приемлемыми экономическими показателями. Также, в связи с выводом из эксплуатации многочисленных объектов атомной промышленности расширяется номенклатура образующихся ЖРО, что требует разработки новых материалов для их отверждения. Учитывая вышеизложенное, следует подчеркнуть актуальный выбор темы данной работы.

Диссертационная работа С.Е. Винокурова посвящена всестороннему изучению низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для отверждения РАО, обеспечивающей безопасное долговременное хранение или захоронение отвержденных отходов различного химического состава и уровня активности.

Для достижения результатов С.Е. Винокуровым решались следующие научные задачи:

- выбор условий получения МКФ матрицы и компаундов на ее основе для отверждения РАО различного химического состава и уровня активности;
- экспериментальное исследование фазового состава, структуры, форм нахождения компонентов РАО и их распределения в объеме образующегося компаунда;
- теоретическое и экспериментальное исследование устойчивости компаундов к выщелачиванию макрокомпонентов и иммобилизованных радионуклидов, прежде всего ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu , при контакте с водными растворами различного состава и при различных температурах;
- оценка влияния на свойства компаундов низких и высоких температур, имитирующих различные условия размещения отвержденных РАО;
- экспериментальное исследование радиационной устойчивости компаунда к воздействию альфа-частиц, бета- и гамма-излучения с поглощенными дозами, характерными для захоронения отвержденных РАО;

- апробация МКФ матрицы для отверждения РАО, образующихся и накопленных на радиохимических предприятиях.

В качестве новизны и практической значимости работы С.Е. Винокурова отмечены следующие положения:

- установлены оптимальные условия получения новой низкотемпературной минералоподобной керамики и компаундов на ее основе для отверждения жидких РАО различного химического состава, в том числе получены данные детального исследования фазового состава, структуры и свойств матрицы и образующихся компаундов;

- впервые установлены формы нахождения урана, цезия, стронция, РЗЭ и других компонентов РАО (натрий, аммоний) в образцах компаунда, полученных при отверждении растворов – имитаторов РАО;

- разработаны подходы к обеспечению высокой механической прочности, гидrolитической устойчивости и термической стойкости компаунда, в том числе установлены его теплофизические характеристики, с учетом условий размещения отвержденных отходов в хранилищах, включающих воздействие различных температур и радиационного облучения;

- впервые установлены характеристики гидrolитической устойчивости исследованных компаундов к выщелачиванию радионуклидов, в том числе ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{99}Tc и ^{131}I , при контакте с водными растворами различного состава и при различных температурах; показано их соответствие действующим требованиям к отвержденным РАО;

- впервые показана устойчивость образцов компаунда, полученного в выбранных условиях, к облучению ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами, что подтверждено сохранением механической прочности и гидrolитической устойчивости компаунда с поглощенной дозой до 10^8 Гр.

Автором впервые решен вопрос о термической устойчивости МКФ компаунда (требование ГОСТа), неоднозначность которой снижал интерес к ее применению в широких масштабах в атомной промышленности.

Следует отметить большой объем выполненных работ и всесторонний подход к объектам исследования. Важно, что все результаты получены с использованием современных физико-химических методов. Работу можно считать образцовой с точки зрения обоснования соответствия полученного компаунда существующим в РФ ГОСТам для отвержденных радиоактивных отходов.

Работу характеризует высокое качество, как экспериментальной работы, так и теоретического обоснования, и описания результатов.

Учитывая важность полученных результатов для решения практических задач обращения с радиоактивными отходами, работу следует продолжить в направлении разработки рекомендаций для проведения опытно-промышленных испытаний по отверждению конкретных жидких радиоактивных отходов, имеющихся на предприятиях атомной промышленности

Автореферат написан в соответствии с требованиями ВАК объеме, защищаемые положения изложены ясно и четко. Выводы вполне адекватно отражают суть работы и её результаты.

По материалам автореферата имеются следующие замечания:

1. В автореферате не обсуждается подробный механизм реакции получения

минералоподобного МКФ компаунда, по поводу которого в литературе есть различные точки зрения.

2. Очень высокий экзо-эффект реакции получения МКФ керамики (363 кДж/моль), также требует комментария в рамках оценки механизма реакции, учитывая рекомендованный объем включения ЖРО в матрицу с суммарным объемом около 200 л.
3. При анализе фазового состава матриц МКФ-СаО нет информации о поведении H_2SO_4 , присутствующей в СаО в количестве 150,0 г/л.
4. При анализе фазового состава МКФ-ВаО нет информации о поведении Zr, присутствующего в ВаО в количестве 7.6 г/л.
5. При анализе структуры и свойств МКФ матриц, получаемых при отверждении растворов РаО, содержащих Cs, Na и Sr, установлено наличие фазы KNO_3 . Сделан вывод, что образование данного соединения связано с замещением иона калия в МКФ матрице катионами металлов, присутствующих в РаО. В тоже время не исключено образование KNO_3 при синтезе матрицы МКФ, что подтверждается наличием $NaNO_3$ и $CsNO_3$ в МКФ-Na (рис. 10) и МКФ-Cs (рис. 7). Существует ли однозначное доказательство вывода автора об образовании KNO_3 ?
6. При анализе состава компаундов МКФ-хлориды, образующихся при отверждении имитаторов ВаО, образующихся при переработке СНУП ОЯТ не приведена информация о том, какие фазы образуют Sr и Ba? Особенно представляет интерес Sr, содержание которого составляет около 30 масс %.
7. Для локализации Tc и йода при отверждении имитаторов щелочных ВаО предлагается использовать анионит АВ-17. Возникает вопрос, какая достигается степень извлечения данных элементов в присутствии значительного количества OH^- -групп и анионов ортофосфорной кислоты, используемой для нейтрализации щелочных растворов?
8. При определении индексов выщелачивания различных радионуклидов упоминается селен. Возникает вопрос в какой форме Se присутствовал в ВаО?
9. При использовании двойного ферроцианида K-Ni для локализации Cs нет данных о распределении данного соединения в МКФ матрице.
10. При использовании цеолитов, волластонита и катионита КУ-2-8 неясно, во-первых, какое количество радионуклидов локализуется на данных материалах, во-вторых, какое количество воды вносится в МКФ матрицу вместе с данными материалами и, в-третьих, влияют ли данные материалы на степень отверждения МКФ матрицы.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Из представленного автореферата следует, что диссертационная работа соответствует требованиям пункта 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к докторским диссертациям, а Винокуров Сергей Евгеньевич заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Доктор химических наук, ИФХЭ РАН, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов локализации радиоактивных элементов,

Кулюхин Сергей Алексеевич

Кандидат химических наук, ИФХЭ РАН, старший научный сотрудник лаборатории радиационного контроля и экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами



Ермолаев Вячеслав Михайлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

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

Рабочий телефон: 8(495)335-1742

Электронный адрес: ermolaev@ipc.rssi.ru

Подписи авторов отзыва Кулюхина С.А. и Ермолаева В.М. заверяю,
ученый секретарь ИФХЭ РАН



Гладких Наталья Андреевна

мая 2022 г.