

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**доктора химических наук**  
**Винокурова Сергея Евгеньевича**  
**на тему: «Минералоподобная магний-калий-фосфатная матрица для**  
**отверждения радиоактивных отходов»**  
**по специальности 02.00.14 – «Радиохимия»**

**Актуальность избранной темы.** Диссертационная работа С.Е. Винокурова посвящена решению важной и актуальной задачи надежной иммобилизации радиоактивных отходов (РАО). Недостатки промышленных матриц РАО – цемента и стекла - хорошо известны, в том числе недостаточно надежная фиксация радионуклидов в цементной матрице и сложный высокотемпературный процесс иммобилизации радионуклидов в стекломатрицу. В качестве альтернативы для иммобилизации различных типов РАО в работе С.Е. Винокурова предложен и разработан перспективный минералоподобный материал - магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица. Несомненным преимуществом МКФ матрицы является возможность реализации технологически простого и эффективного процесса низкотемпературной иммобилизации радионуклидов.

**Краткая характеристика основного содержания диссертации**

Диссертация включает введение, краткий обзор известных данных по тематике исследований, шесть глав обсуждения полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы из 230 наименований. Диссертационная работа изложена на 221 странице текста, содержит 92 рисунка и 35 таблиц.

Во введении представлены актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения, а также

приведены сведения об апробации результатов работы, авторских публикациях, личном вкладе автора.

В первой главе представлены данные критического анализа литературных источников, посвященных промышленно применяемым и перспективным методам отверждения РАО, прежде всего содержащих высокотоксичные и долгоживущие радионуклиды, а также подробно рассмотрены основные нормируемые показатели качества получаемых компаундов для захоронения отходов и охарактеризованы методы их определения.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований по выбору оптимальных условий получения МКФ матрицы и компаунда на ее основе для отверждения имитаторов РАО различного химического состава по результатам исследований влияния ряда факторов, прежде всего характеристик, соотношения и порядка внесения связующих компонентов в отверждаемые имитаторы отходов, введения замедлителя реакции синтеза матрицы и минеральных наполнителей как армирующих добавок.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований фазового состава, структуры и физико-химических свойства МКФ матрицы, а также образцов компаунда с иммобилизованными имитаторами РАО различного состава, в том числе азотнокислых растворов, содержащих компоненты РАО после переработки ОЯТ; растворов смесей хлоридов металлов; суспензии карбоната кальция как имитаторов новых типов РАО при переработке нитридного ОЯТ; суспензии отработавших катионитов.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям гидролитической устойчивости компаундов, которая определяет степень закрепления радионуклидов и определяется при проведении стандартных тестов. В главе представлены данные о скорости, степени и механизме выщелачивания радионуклидов, в том числе  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , при

контакте компаундов, содержащих иммобилизованные имитаторы РАО различной природы, с выщелачивающими растворами.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований устойчивости компаунда к термическим циклам, необходимой для обоснования качества матрицы при размещении отвержденных отходов в приповерхностных хранилищах в возможной зоне промерзания, а также термической стойкости компаунда, которая обуславливает сохранение его свойств при воздействии температур, которые могут достигаться при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения иммобилизованных радионуклидов.

В шестой главе рассмотрены результаты экспериментальных исследований радиационной устойчивости компаунда по данным механической прочности, структуры и водоустойчивости компаундов, а также оценено влияние радиационных эффектов, после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами с поглощенными дозами, которые имитируют воздействие на компаунд в условиях длительного хранения отвержденных РАО.

В седьмой главе рассмотрены основные результаты апробации МКФ матрицы, ее опытных и опытно-промышленных испытаний на предприятиях атомной отрасли, а также приведены примеры практического использования матрицы для иммобилизации РАО различной природы.

Сформулированные **выводы к работе** полностью обоснованы и соответствуют поставленным задачам.

**Новизна диссертационной работы** состоит в установлении оптимальных условий получения новой низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы и компаундов на ее основе; форм нахождения урана, цезия, стронция, РЗЭ и других компонентов РАО в образцах компаунда, полученных при отверждении растворов – имитаторов РАО; разработке подходов к обеспечению высокой механической прочности, гидrolитической устойчивости и термической стойкости компаунда с учетом

условий размещения отвержденных отходов в хранилищах, включающих воздействие различных температур и радиационного облучения; определении характеристик гидrolитической устойчивости исследованных компаундов к выщелачиванию радионуклидов, в том числе  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ , при контакте с водными растворами различного состава и при различных температурах; доказательстве устойчивости образцов компаунда к облучению с поглощенными дозами до  $10^8$  Гр ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами.

**Обоснованность защищаемых научных положений** не вызывает сомнений. Положения включают следующие: оптимальные условия формирования цовой, получаемой при комнатной температуре минералоподобной МКФ матрицы; прочность на сжатие не ниже 5 МПа матрицы и компаундов на ее основе, содержащих в составе компонентов РАО до 20 масс.% нитратов и хлоридов и до 50 масс.% карбоната кальция как формы отходов  $^{14}\text{C}$ , которая сохраняется при выдержке образцов в условиях термических циклов в интервале  $(-40...+40)$  °С и при длительном погружении в воду; нахождение цезия, стронция, РЗЭ, уранила, натрия, аммония, в составе фосфатных соединений, в том числе минералоподобных фаз со струвитоподобной структурой, ортофосфатов элементов, а также фаз со структурой рабдофана и метаанколита; данные об устойчивости компаундов к выщелачиванию радионуклидов, в том числе  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ , и способы предварительного связывания мобильных радионуклидов при подготовке жидких РАО к отверждению с использованием МКФ матрицы; поведение матрицы и компаундов на ее основе при нагревании и способы сохранения необходимых характеристик прочности на сжатие и гидrolитической устойчивости при введении минеральных наполнителей; данные о влиянии радиационного облучения до поглощенной дозы  $10^8$  Гр на фазовый состав компаунда, а также сведения о вероятных радиационных эффектах, в том числе зависимости

радиолитического выхода водорода от дозы и влияния перекиси водорода на гидролитическую устойчивость компаунда.

Автореферат диссертации Винокурова С.Е. на тему «Минералоподобная магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов», опубликованные статьи в научных изданиях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus и РИИЦ, и патенты полностью отражают содержание диссертации. Результаты работы многократно доложены и обсуждены на ведущих международных и российских научных мероприятиях по тематике исследований.

Представленная диссертационная работа представляет собой законченный научный труд, результаты которого имеют важное как теоретическое, так и практическое значение для оптимизации методов и подходов к иммобилизации РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли и АЭС. Практическая значимость работы состоит в разработке низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для отверждения жидких РАО различной природы, в том числе содержащих нитраты, сульфаты или хлориды компонентов отходов, а также суспензии карбоната кальция как формы отходов с радиоуглеродом и отработавших ионообменных смол. На основе полученных результатов работы разработаны рекомендации к промышленной реализации технологии отверждения различных типов РАО с использованием МКФ матрицы. МКФ матрица успешно апробирована на радиохимических предприятиях РФ для отверждения имитаторов и реальных кислых и щелочных РАО среднего и высокого уровня активности.

**Достоверность полученных результатов диссертационной работы** Винокурова С.Е. обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, в том числе альфа- и гамма-спектрометрия, ЖСС, порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектрофотометрия, ИК-

спектрометрия, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, автордиография, а также высокой сходимостью результатов параллельных исследований.

#### **Замечания к диссертации:**

1. В заключение к литературному обзору хотелось бы увидеть более четко сформулированные задачи диссертационной работы, вытекающие из результатов анализа научно-технической литературы.
2. Для нейтрализации кислых ВАО перед их отверждением автор предлагает использовать гидроксид натрия, хорошо вымывающийся из МКФ, хотя в диссертации есть данные о значительно меньшей вымываемости из МКФ магнезия (рис. 3.10, табл. 4.3), который тоже можно было бы использовать для нейтрализации избыточной кислотности.
3. Непонятно, почему разработку процесса отверждения щелочных ВАО (глава 4.1) в МКФ автор выполнил на модельных щелочных ВАО Хэнфорда, а испытания процесса отверждения провел с использованием щелочных ВАО ПО «Маяк»?
4. На некоторых рисунках не совпадает последовательность кривых с последовательностью условных обозначений экспериментальных точек, что затрудняет сравнение данных.


Вместе с тем, **указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.** Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.14 – «Радиохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к докторским диссертациям, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6

Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

Таким образом, соискатель **Винокуров Сергей Евгеньевич** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
ученый секретарь-начальник отдела  
Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»  
СМИРНОВ Игорь Валентинович



18.05.2022