

## **Отзыв**

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

**Актуальность работы.** Диссертационная работа Винокурова С.Е. посвящена разработке новой низкотемпературной минералоподобной магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), обеспечивающей экологически безопасное долговременное хранение и/или захоронение отвержденных отходов различного химического и радионуклидного состава и уровня активности. Учитывая ограниченный выбор промышленных матриц для отверждения РАО, которые могут быть использованы радиохимическими предприятиями, АЭС или при выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов, а также широкое разнообразие типов и составов отходов, подлежащих отверждению, работа, посвященная разработке новой эффективной низкотемпературной матрицы, широкого применения и введению ее в промышленный оборот, является несомненно актуальной и практически значимой.

**Структура работы.** Представленная диссертационная работа состоит из введения, семи глав, из которых первая глава представляет литературный обзор, выводов из проделанной работы и списка библиографических источников, включающего 230 наименований. Материалы работы изложены на 221 странице машинописного текста, содержат 35 таблиц и 95 рисунков.

**Цель и задачи работы.** Основной целью представленной диссертационной работы является разработка новой низкотемпературной минералоподобной

МКФ матрицы для отверждения РАО, обеспечивающей экологически безопасное долговременное хранение или захоронение отвержденных отходов различного химического и радионуклидного состава и уровня активности.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработаны условия получения МКФ матрицы – аналога природного минерала К-струвит – и компаундов на ее основе для отверждения РАО различного химического состава и уровня активности;
- проведены исследования фазового состава, структуры и физико-химических свойств МКФ матрицы и образующихся после иммобилизации различных видов РАО компаундов на ее основе;
- проведены теоретические и экспериментальные исследования устойчивости, как самой матрицы, так и полученных на ее основе компаундов к выщелачиванию макрокомпонентов и радионуклидов, прежде всего  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , водными растворами различного состава в широком диапазоне изменения температуры;
- проведена экспериментальная оценка механической прочности и устойчивости компаундов на основе МКФ матрицы в температурных циклах  $-40^{\circ}\text{C}$   $+40^{\circ}\text{C}$  и термической стойкости при термообработке до  $700^{\circ}\text{C}$ ;
- проведена экспериментальная оценка радиационной устойчивости компаундов на основе МКФ матрицы после облучения ускоренными электроионами, альфа-частицами и гамма-облучения с поглощенными дозами до  $10^8$  Гр, имитирующими условия долговременного хранения отвержденных РАО;
- проведены исследования и разработаны условия проведения процесса отверждения РАО различного вида в МКФ матрице, на основе которых выданы рекомендации для практической реализации отверждения РАО в МКФ матрице в промышленном масштабе.

В результате проведенных исследований достигнуты важные научные и практические результаты, позволившие ввести в промышленную практику новый вид низкотемпературных матриц – МКФ матрицы для отверждения РАО

различного вида, химического и радионуклидного состава с различным уровнем активности.

**Содержание работы.** В *первой главе* представлен анализ литературы, посвященной промышленности применяемым и перспективным методам отверждения РАО, а также подробно рассмотрены основные нормируемые показатели качества получаемых компаундов для захоронения отходов и методы их определения.

*Вторая глава* посвящена разработке оптимальных условий получения МКФ матрицы из исходных материалов и компаунда для иммобилизации РАО на ее основе. Для синтеза МКФ матрицы предложено использовать в качестве исходных материалов порошок оксида магния, предварительно термообработанный при температуре  $\geq 1300^\circ\text{C}$  не менее 3-х часов, с размером частиц не более 50 мкм. Оптимальное массовое соотношение компонентов для образования МКФ матрицы составило оксид магния : вода : дигидрофосфат калия = 1:2:3. Для снижения скорости затвердевания матрицы предложено вводить от 1,0 до 2,0 масс. % борной кислоты или тетрабората натрия. При отверждении сильнокислотных или щелочных РАО необходимо их нейтрализовывать до pH 2-10 при подаче раствора гидроксида натрия или фосфорной кислоты под слой растворов. Для повышения прочности и устойчивости компаунда следует вводить в его состав минеральные наполнители, преимущественно волластонит, в количестве 23-29 масс. %, или цеолит, в количестве 17-23 масс. %. Полученная таким образом МКФ матрица позволяет получать компаунды с наполнением по отверждаемым отходам до 21 масс. % солей радионуклидов и фоновых солей, обработанных ионообменных материалов и до 50 масс. % карбоната кальция.

В *третьей главе* представлены результаты экспериментальных исследований фазового состава, структуры и физико-химических свойств МКФ матрицы, а также образцов компаундов с иммобилизованными имитаторами РАО различного состава. Показано, что синтезированная матрица представляет собой фазу состава  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в которой при определенных избытках

исходных реагентов может наблюдаться фаза  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 2,6 H_2O$ , а также некоторые нестехиометрические фазы, обогащенные или обедненные по ионам магния. Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания магния, калия и фосфора через 90 суток контакта с водой составила  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,7 \cdot 10^{-4}$  и  $8,9 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), соответственно. При отверждении растворов имитаторов, содержащих как радионуклиды, так и элементы технологических компонентов протекает образование фосфатных фаз, в которых калий и магний либо полностью, либо частично замещаются на элементы отверждаемого раствора. Установлены фазы составов  $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr_3(PO_4)_2$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $K(UO_2)PO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $LaPO_4 \cdot 0,5H_2O$ . Особый практический интерес представляют фазы, включающие ион аммония, состава  $MgK_{1-x}(NH_4)_xPO_4 \cdot 6H_2O$ . Образование таких фаз объясняет низкую скорость выхода аммиака из отвержденных компаундов, так же как образование фосфатов и смешанных фосфатов актиноидов и лантаноидов – радиотоксичных компонентов ВАО – низкую скорость их выщелачивания водой.

Химия фазовых превращений при образовании МКФ матрицы и компаундов на ее основе составляют научную новизну представленной работы, на основании которой сделаны важные для дальнейшей разработки новой матрицы практические выводы.

*Четвертая глава* посвящена проведению с использованием стандартных тестов экспериментальным исследованиям гидролитической устойчивости компаундов, которая определяет степень закрепления радионуклидов в МКФ матрице. Представлены данные о скорости и степени выщелачивания радионуклидов, в том числе  $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$ ,  $^{238}U$ ,  $^{239}Pu$  и  $^{241}Am$ , при контакте МКФ компаундов, содержащих иммобилизованные имитаторы РАО различной природы, с выщелачивающими растворами. На основании логарифмических зависимостей скоростей выщелачивания различных радионуклидов от времени сделаны выводы об изменении механизмов их выщелачивания. По мнению автора, эти изменения обусловлены различием диффузионных режимов при выщелачивании радионуклидов из поверхностных

слоев и внутренних слоев компаунда. Необходимо отметить, что полученные экспериментальные данные по скоростям выщелачивания радионуклидов из компаундов на основе МКФ матрицы и их интерпретация с кинетических позиций также составляют научную новизну данной работы. Важным результатом третьей главы является разработка метода удержания подвижного иона цезия –  $^{137}$  в отвержденных компаундах на основе ферроцианида калия-никеля и МКФ матрицы, сорбента КУ-2-8, насыщенного цезием, и МКФ матрицы, содержащей до 20% волластонита. Подобные компаунды, включающие адсорбированные радионуклиды на сорбентах других классов в МКФ матрице, обладают фактически двойным барьером от выхода отверждаемого компонента РАО в выщелачивающий раствор: первый барьер сорбент, включающий радионуклид, второй барьер – МКФ матрица. Можно полагать, что этот принцип отверждения токсичных радионуклидов может создать отдельное направление в развитии компаундов на основе МКФ матрицы.

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

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

Результаты, полученные в этих двух главах, наряду с важной научной информацией о свойствах МКФ матрицы в условиях облучения и высокого градиента температур, верифицируют **практическое применение** МКФ матрицы для отверждения РАО различного вида, химического и радионуклидного состава с различным уровнем активности.

В *седьмой главе* показано, что результаты и решения, полученные при выполнении исследований в рамках настоящей диссертационной работы, широко используются предприятиями атомной отрасли для оптимизации технологической базы кондиционирования РАО различного химического состава и уровня активности. На основании результатов, представленных в этой главе, сделано заключение о том, что в настоящее время в российских организациях накоплен уникальный, не имеющий аналогов в мире опыт использования МКФ матрицы для отверждения РАО, подтвержденный рядом практических приложений.

**Научная новизна** диссертационной работы определяется:

- данными о влиянии соотношения, характеристик и порядка внесения связующих компонентов в имитаторы РАО, введении замедлителя реакции синтеза матрицы и минеральных наполнителей как армирующих добавок на процесс получения и свойства МКФ матрицы и компаундов на ее основе для иммобилизации РАО;
- результатами определения форм нахождения и распределения актиноидов, продуктов деления, в том числе лантаноидов, цезия и стронция, а также ионов аммония и других компонентов РАО в образующемся компаунде для иммобилизации отходов различного химического и радионуклидного состава и уровня активности;
- данными о прочности на сжатие, устойчивости к термическим циклам, термической стойкости, в том числе о теплофизических характеристиках, полученных образцов компаундов с иммобилизованными имитаторами РАО различной природы.

– характеристиками устойчивости МКФ матрицы и компаундов с иммобилизованными имитаторами РАО к выщелачиванию структурообразующих элементов матрицы, иммобилизованных радионуклидов, в том числе  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$ , и других компонентов отходов при различных температурах в соответствии с российским и международными стандартными тестами.

– результатами исследования механической прочности, структуры и гидrolитической устойчивости компаундов после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами дозами до  $10^8$  Гр, имитирующими условия длительного размещения отвержденных РАО.

**Достоверность и обоснованность** научных положений, результатов и выводов диссертационной работы обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, современного оборудования, большим количеством согласованных экспериментальных данных.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 33 статьи и 2 патента. Из этих работ 22 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в референтных международных базах Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации. Результаты диссертационной работы достаточно полно доложены на многочисленных международных и российских конференциях.

**Автореферат** диссертации Винокурова С.Е. на тему «Минералоподобная магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов» полностью отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе могут быть сделаны следующие замечания.

1. Сформулированная во «Введении» научная новизна и практическая значимость, носят назывной характер о том, какие исследования были выполнены, в то время как необходимо сформулировать конкретные

достижения, полученные в ходе выполнения данной работы.

2. Оптимальное массовое соотношение связующих компонентов и воды для синтеза МКФ матрицы составляет:  $MgO : H_2O : KH_2PO_4 = 1 : 2 : 3$  (стр. 12.) В то же время, установлено, что ионы отверждаемых РАО, входят в состав либо смешанных фосфатных соединений:  $(Mg, K, Cs, Sr, PЗЭ, UO_2 \dots)PO_4 \cdot xH_2O$ , либо образуют собственные фосфаты, например  $LnPO_4 \cdot xH_2O$ . Значит ли это, что для образования фосфатов отверждаемых элементов доля  $KH_2PO_4$  должна быть переменной и зависеть от их количества? Также не ясно, как выдерживать требуемое соотношение для воды при отверждении растворов РАО, с различным солесодержанием. Надо ли в этом случае строго соблюдать оптимальное соотношение воды при отверждении, или избыток воды сверх оптимального не будет влиять на синтез и свойства МКФ матрицы?

3. Цитата: «Установленные в диссертации коэффициенты термического расширения и теплопроводности адекватно отражают процессы нагревания компаундов», стр. 13. О чем здесь идет речь? Как коэффициенты термического расширения и теплопроводности могут адекватно или неадекватно отражать процесс нагревания?

4. На стр. 14-16 диссертации описаны структура и объем диссертации с кратким изложением каждого раздела и главы. Это материал для автореферата, а не для диссертации. Тем более, что перед этим имеется такой раздел как «Содержание», в котором перечислены все разделы, главы и подглавки. На стр. 39 два абзаца вводят в содержание главы, причем одними и теми же словами: «Настоящая глава посвящена выбору оптимальных условий получения МКФ матрицы...», причем это же отражено в названии главы и это уже было описано в разделе «Структура и объем диссертации». Зачем столько повторов?

4. При отверждении РАО, солевых или кислотных растворов – нужно ли замедлять скорость схватывания введением борной кислоты, или она уже невысокая за счет солесодержания?

5. На стр. 53 описано образование гипофосфита магния  $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ . За счет каких реакций произошло восстановление пятивалентного фосфора в



фосфате до одивалентного в фосфите?

6. Стр. 55. Серпентинит содержит 39,96 %  $\text{SiO}_2$ , табл. 2.5, а после прокаливания при  $1300^\circ\text{C}$  – в образовавшемся оксиде магния содержание  $\text{SiO}_2$  – всего 0,1 %, табл. 2.6. Куда делся  $\text{SiO}_2$ ? Примененне серпентинита приводит к снижению прочности матрицы до 6.2 Мпа, а оптимальную прочность декларпруют как 10,3-13,5 Мпа, табл. 2.2. Целесообразно ли использовать серпентинит? И почему так снижается прочность, ведь основной состав – оксид магния?

7. В главе 3 изучена устойчивость МКФ матрицы и компаундов к выщелачиванию отдельных элементов. При этом для количественной характеристики использована скорость выщелачивания, которая в тексте и в подинсях к рисункам обозначена как: дифференциальная скорость выщелачивания (рис. 3.2, 3.10, 3.16, 3.19), просто скорость выщелачивания (стр. 106, рис. 6.4.), интегральная скорость выщелачивания, (рис. 3.25). А в главе 4 вводится еще одно понятие – нормализованная скорость выщелачивания. Если эти параметры различные, то необходимо дать описание каждого из них и методику определения.

8. На стр. 124. приводится утверждение: «При продолжении контакта образцов с водой механизмы выщелачивания этих радионуклидов становятся различными». Как следует из текста диссертации, под механизмом понимается переход радионуклида из матрицы в воду (выщелачивающий агент) за счет растворения какой либо соли, в которую включен этот радионуклид. В этой связи необходимо, прежде всего, указать какая форма (соль) радионуклида переходит в раствор и за счет каких процессов: диссоциации соли под действием воды и перехода катиона и аниона соли в раствор? Гидролиза соли молекулами воды, который может протекать в двух вариантах: катионный обмен протона с радионуклидом, входящим в МКФ матрицу или простой гидролиз соли не связанной с МКФ матрицей? Кроме того, химическая реакция, очевидно, осложнена скоростью диффузии реагента, какого, воды в поры матрицы или соли к поверхности композита? Для этого необходимо провести анализ содержания анионной формы в растворе выщелачивания, что

не сделано в работе. И, по-видимому, как для любых гетерогенных процессов выделить лимитирующую стадию: химическая реакция или диффузия, поверхностная или в порах массива?

8. На стр. 142-143 в тексте указано, что «...при температуре выше 250°C происходит термическое разложение групп CN...». Термически разлагаются не группы CN, а цианидные соли с образованием различных промежуточных продуктов.

9. Стр. 155. Вызывает удивление, что при гамма-облучении МКФ матрицы до дозы  $1,35 \cdot 10^5$  Гр происходит не аморфизация, а наоборот кристаллизация аморфной фазы. Почему? Тем более, что собственные исследования, описанные на стр.156 и далее свидетельствуют об аморфизации МКФ матрицы под облучением.

10. Не совсем очевидна роль кристаллогидратной воды в образовании комплексов с радионуклидами на основе МКФ матрицы. С одной стороны МКФ матрица и комплексы представляют собой кристаллогидраты, имеют кристаллическую структуру с высокой механической прочностью. С другой стороны, кристаллогидратная вода подвергается радиолизу с образованием пероксида водорода, который в значительной степени снижает устойчивость комплекса к выщелачиванию его компонентов. Для устранения этого эффекта предложено обезвоживать МКФ матрицу. Но обезвоживание снижает механическую прочность и другие характеристики. Кроме того, обезвоживание проводится при термической обработке, что требует определенных затрат энергии и конструктивного оформления процесса, по-видимому, в виде неких определенных габаритов и с определенным температурным режимом, что в свою очередь нивелирует преимущества низкотемпературной матрицы. Здесь необходимо бы внести ясность, в каких случаях действительно необходимо обезвоживание и как должен быть организован этот процесс?

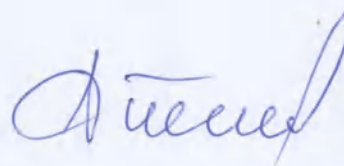
Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость диссертационной работы, которая представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу. Диссертация отвечает требованиям,

установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к докторским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.14 – Радиохимия (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова». Диссертационная работа оформлена, согласно приложениям № 5, 6 «Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

На основании вышеизложенного считаю, что автор рассмотренной диссертационной работы **Винокуров Сергей Евгеньевич** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

**Официальный оппонент:**

заведующий кафедрой технологии  
редких элементов и наноматериалов на  
их основе ФГБОУ ВО «Российский  
химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»,  
доктор химических наук, профессор



С.И. Степанов

14 июня 2022 г.