

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Данилова Сергея Сергеевича
«Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации
радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и
радиационная устойчивость», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальностям 02.00.14- радиохимия и
05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Данилова Сергея Сергеевича направлена на решение проблемы обращения с радиоактивными отходами. Актуальность работы определяется необходимостью обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов от реализации новых подходов, таких как растворение топлива в слабокислых растворах железа, и в том числе накопленных отходов оборонной программы СССР. Известно, что такие отходы будут содержать большое количество переходных металлов, в частности железо. В этой связи изучение влияния железа на алюмофосфатную матрицу и поведение компонентов ВАО в полученных матрицах необходимо для надежной иммобилизации ВАО.

Диссертация имеет обычную структуру и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), главы 2 «Экспериментальная часть», глав 3, 4 и 5, в которых представлены экспериментальные данные и проводится их обсуждение, выводов, списка сокращений и списка литературных источников, включающего 153 ссылки на отечественные и зарубежные работы. Общий объем работы составляет 127 страниц машинописного текста, в том числе 30 рисунков и 24 таблицы.

Литературный обзор занимает 30 с. (10-39). В целом обзор оставляет хорошее впечатление. В нем дана краткая характеристика образующихся радиоактивных отходов и их состава, а также обзор применяемых в настоящее время матриц. Рассмотрены современные концепции обращения с ВАО и методы определения гидравлической устойчивости матриц для ВАО. В качестве основной матрицы для ВАО выделены два вида стеклянных матриц: алюмофосфатная и боросиликатная. Освещены теории структуры стекла и механизмы выщелачивания. Показаны преимущества стекол перед другими типами матриц для окончательного захоронения радиоактивных отходов. Рассмотрена также радиационная устойчивость стекол. Показано, что облучение стекол приводит к некоторому росту выщелачивания. Достоинством литературного обзора является финальное заключение, в котором определена цель данной работы.

В главе 2 «Методическая часть» на с. 40-46 представлены основные экспериментальные методики. По мнению оппонента, объем главы слишком мал, что не позволило в ней некоторые важные детали. Например, в параграфе 2.4. «Определение радиационной устойчивости исследуемых стекол» всего шесть строк. Непонятно, как применяемый метод облучения

электронами можно сравнить с результатами обычного метода гамма-облучения образцов.

В главе 3 «Выбор оптимального состава стекла» (с. 47-65) представлены экспериментальные результаты по составу натрий-алюмо-железо-фосфатных НАЖФ стекол и приведены их характеристики. Основной задачей было определение влияния железа (3+) на свойства данной матрицы. Для этого мольное содержание алюминия в матрице уменьшалось в ряду 20, 15, 10, 5 и 0 мольных % с одновременным увеличением содержания железа в ряду 0, 5, 10, 15 и 20 мольных %. Было установлено, что все образцы, полученные закалкой расплавов, были рентгеноаморфны и однородны. Таким образом, в закаленных образцах замена оксидов алюминия на оксиды железа не приводит к кристаллизации. Однако после отжига образцы частично закристаллизовались, кроме образца с мольным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1$, который оставался аморфным.

В параграфе «3.2 Строение анионного мотива железосодержащих стёкол» приведены ИК и КР спектры закаленных и отожженных образцов. Эти результаты показывают, что все закаленные образцы содержат стеклофазу, тогда как в отожженных образцах стеклофаза является основной лишь при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1$. Далее в параграфе «3.4 Гидролитическая устойчивость образцов стекла» показано, что кристаллизация стекла приводит к увеличению скорости выщелачивания. Поэтому фиксация повышенной устойчивости НАЖФ стекол при эквимолярном соотношении является весьма важным результатом.

В главах 4 и 5 представлены результаты исследований по применению НАЖФ стекол редкоземельных элементов – продуктов деления и урана. В значительной степени эти результаты обеспечивают практическую значимость диссертации С.С. Данилова. Остановимся на них более подробно.

В главе 4. Влияние редкоземельных элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость представлены результаты определения фазового состава стекол, их строения, состояния окисления основных компонентов стекол и гидравлической устойчивости стекол. При этом были рассмотрены два вида стекол: закаленные и отожженные. Показано, что включение оксидов РЗЭ в количестве до 9,1 масс.% в стекло не приводит к кристаллизации закалённых стёкол, а при отжиге происходит их частичная кристаллизация с образованием монацита, как доминирующей фазы. Установлено, что основные стеклообразующие элементы – натрий, алюминий, фосфор – находятся в типичных для них состояниях окисления, а РЗЭ – присутствуют в стеклах в состоянии окисления (III) независимо от состояния их в вводимых оксидах, а железо – преимущественно в виде Fe(III). Введение РЗЭ в количестве до 9,1 масс.% не влияет на гидролитическую устойчивость закалённых образцов. Однако при отжиге скорости выщелачивания структурообразующих компонентов из стекломатериалов увеличиваются в 2-40 раз. В то же время скорость

выщелачивания РЗЭ в диапазоне $(0,2\text{--}0,8)\cdot10^{-6}$ г/см² остается низкой независимо от степени закристаллизованности образцов стекла. Несомненно, что данные по скорости выщелачивания РЗЭ определяют применимость стекол в качестве матриц для РАО, включающих РЗЭ. Поэтому данный результат следует рассматривать как важное достижение диссертанта.

В главе 5. Влияние урана и трансурановых элементов на фазовый состав, анионный мотив, структуру и гидролитическую устойчивость стекла представлены результаты по фазовому составу, их строению, состоянию окисления урана и железа и гидравлической устойчивости урансодержащих стекол, а также некоторые результаты для стекол, содержащих весомые количества нептуния, плутония и америция. Из полученных результатов наиболее важны данные по выщелачиванию, так как именно они определяют возможность применения НАЖФ стекла в качестве матриц для РАО. Введение оксидов урана следует ограничить 33,4 масс.%, так как большие концентрации приводят к снижению гидролитической устойчивости стекол. Скорость выщелачивания согласно стандарту РСТ (90 °C) как основных структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P), так и урана находится на уровне ($10^{-6} - 10^{-5}$ г/см²·сут).

Получены результаты по валентному состоянию нептуния и плутония. Так, по данным РФЭС на поверхности приготовленных образцов нептуний находится преимущественно в форме Np(IV), а также частично Np(V). В то же время установлено, что плутоний присутствует в форме Pu(IV), так и Pu(III).

Установлено, что скорость выщелачивания из образцов стекла на 30-е сутки составляет для Np, Pu и Am, г/(см²·сут): $2,7\cdot10^{-8}$; $4,0\cdot10^{-9}$ и $3,8\cdot10^{-9}$, соответственно, что соответствует действующим нормативным требованиям НП-019-15 для алюмофосфатного стекла (для Pu-239 – не более $1,0\cdot10^{-7}$ г/см²·сут).

На основании данных главы 5, а также глав 3 и 4 диссидентант Данилов С.С. делает вывод, что «Матрица (мол.%: 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅), выбранная на основе проведенных исследований и как показано обладающая необходимой кристаллизационной, радиационной и гидролитической устойчивостью может быть использована для практической иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов».

Научная новизна диссертационной работы Данилова С.С. заключается в разработке натрий-алюмо-железо-фосфатного (НАЖФ) стекла, которое может быть использовано в качестве матрицы для иммобилизации РАО со средней и высокой активностями.

К числу наиболее существенных результатов, полученных Даниловым С.С., относящихся к области специальностей 02.00.14- радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, следует отнести следующие:

1. Впервые установлено, что эквимолярное замещения алюминия на железо в составе натрий-алюмо-фосфатного (НАФ) стекла позволяет повысить кристаллизационную и гидролитическую устойчивость стёкол.

2. Выбранный оптимальный состав матрицы обладает высокой гидролитической устойчивостью и способен выдерживать облучение электронами до дозы 10^6 Гр.

3. Установлено, что в стекле Nr находится в форме Nr(V), а Pu - в форме Pu(IV) и Pu(III). Это обуславливает более высокие значения скорости выщелачивания Nr в сравнении с Pu, при этом сохраняя соответствие нормативным требованиям, как для плутония, так и для нептуния.

Практическая значимость диссертации Данилова С.С. заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы на радиохимических предприятиях России, том числе на ПО «Маяк», для совершенствования технологии иммобилизации и прогнозирования степени надежности выбранного метода отверждения ВАО.

К сожалению, по диссертационной работе Данилова С.С. можно сделать ряд замечаний:

1. В параграфе 5.5. Изучение стекол, содержащих весовые количества нептуния, плутония и америция приведены данные по степени окисления и гидролитической устойчивости весомых количеств нептуния, плутония и америция. Однако, методики измерения весомых количеств нептуния, плутония и америция в главе 2. Методическая часть отсутствуют.

2. В главе 3 обосновано введение в стекло НАФ железа с переходом к НАЖФ: «Выбран оптимальный состав стекла, мол.% (в скобках – масс.%): 40 (23) Na_2O , 10 (9,5) Al_2O_3 , 10 (14,8) Fe_2O_3 , 40 (52,7) P_2O_5 , обладающий наибольшей кристаллизационной и гидролитической устойчивостью». Состав обоснован данными рис.. 3.9. Фактически доказывается, что 5 % (мол.) – мало, 15 % – много. Однако на рис. 3.9 отсутствуют погрешности измерений, вследствие чего нельзя считать, что величины для 5 % железа значимо отличаются от величина для 10 % железа.

3. Не совсем понятно, почему был сделан выбор на облучение быстрыми электронами, вместо обычно применяемого облучения гамма-квантами кобальта-60.

4. К сожалению, из автореферата исчезла «Практическая значимость», которая есть в диссертации.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на достаточно высоком научном уровне.

Автореферат с достаточной полнотой отражает содержание диссертации.

Результаты работы представлены в 18 научных публикациях, в том числе в 8 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

По своему содержанию диссертационная работа С.С. Данилова. соответствует паспорту научной специальности 02.00.14 - радиохимия в области «8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации», а также паспорту научной специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в области «Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности. Утилизация освобождающихся в результате конверсии ресурсов (фтор, отвальный уран и т.п.) в различных отраслях промышленности. Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Данилов Сергей Сергеевич**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.14 - радиохимия и 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Очкин Александр Васильевич
профессор кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ
им. Д.И.Менделеева, доктор
химических наук, профессор 
Тел.: +7(495)496-4557. E-mail: ochkin@rctu.ru

Очкин А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет им. Д.И.
Менделеева Министерства науки и высшего образования РФ
125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9
Тел.: +7(499)978-8722
<http://www.muctr.ru>

Подпись профессора РХТУ им. Д.И. Менделеева Очкина А.В. заверяю
Ученый секретарь университета



Сергей Варфоломеев