

Отзыв официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Неволлина Юрия Михайловича на тему

«Газофазная окислительная конверсия компонентов оксидного, нитридного и карбидного отработавшего ядерного топлива»,

по специальности 02.00.14 – Радиохимия

Актуальность темы и цель работы

Несмотря на активное развитие возобновляемых источников энергии в последние десятилетия, традиционно востребованными для стабильного функционирования экономики остаются источники высокопотенциальной тепловой энергии, к которым безусловно относится и ядерная энергетика. Безопасное и устойчивое развитие энергетического сектора невозможно без решения проблемы обращения с радиоактивными отходами, возникающими в процессе эксплуатации АЭС. Кроме того, все большее значение приобретает возможность вовлекать большие природные запасы $U-238$ в производство делящихся материалов и получение энергии. Считается, что решением указанных проблем может стать развитие ядерной энергетики на основе замкнутого ядерного цикла (ЗЯТЦ) с использованием реакторов на быстрых нейтронах. В настоящее время в Российской Федерации активно реализуется такой подход, в центре которого находятся реакторы на быстрых нейтронах типа БН и БРЕСТ с топливом на основе оксидных и нитридных систем. При этом развитие сопутствующих технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) происходит с некоторым «запаздыванием». Наиболее проработанным к настоящему времени является комбинированный подход с использованием сухих и водных методов переработки, однако многие заложенные в него идеи далеки от практической реализации. В виду этого перспективным направлением для реализации в рамках ЗЯТЦ может стать совокупность методов газофазной переработки ОЯТ, сочетающих простоту заложенных в них принципов и их эффективность. Одним из таких методов является объемное окисление топливных материалов, называемое волоксидацией. Волоксидация оксидного топлива в атмосферах на основе кислорода является хорошо проработанным процессом в отношении оксидного топлива, в то время как для перспективного топлива на основе нитрида и карбида урана этот процесс

изучен гораздо слабее. Для волоксации возможно также использование альтернативных атмосфер окисления, например, на основе NO_x -газов, однако малый массив данных по этому вопросу требует его дальнейшей проработки. Наконец, важным остается вопрос о способе переработки продуктов волоксации топливных материалов. Здесь вновь перспективным видится использование маловодных методов на основе NO_x -газов. При этом, однако, поведение соединений продуктов деления и актинидов остается неисследованным. Все вышеперечисленное свидетельствует об **актуальности и востребованности темы диссертационной работы**. При этом её цель – разработка научных основ головного процесса переработки оксидного, нитридного и карбидного ОЯТ на основе процессов объемного окисления (волоксации) и конверсии в среде газообразных азотсодержащих окислителей (нитрирования) – в совокупности с поставленными задачами является **обоснованной и соответствующей заявленной теме**.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Содержание диссертационной работы изложено на 193 страницах машинописного текста, иллюстрировано 30-ю таблицами и 74-мя рисунками. Список цитируемой литературы содержит 233 наименования. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (главы 3-6), списка условных обозначений и сокращений и списка использованной литературы.

Во введении обозначена актуальность диссертационной работы, её новизна, область практического применения, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены положения, которые автор выносит на защиту, отмечен личный вклад автора, а также даны сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе (Обзор литературы) кратко рассмотрены наиболее значимые сухие и водные методы переработки ОЯТ, сделан вывод о недостаточном развитии описанных технологии для полномасштабной переработки топлива реакторов на быстрых нейтронах. Затем автор подробно рассматривает технологию волоксации ОЯТ в её историческом контексте и в современном состоянии. Обоснованно делается вывод о недостаточной проработке процессов объемного окисления в отношении карбидного и нитридного ОЯТ. Заключительная часть

обзора литературы посвящена использованию нитрирующих сред для переработки облученного топлива различных типов, продемонстрированы имеющиеся в данной области исследований пробелы. Обзор литературы завершается грамотными выводами, подтверждающими актуальность поставленной цели и задач работы.

Во второй главе (Экспериментальная часть) подробно описаны использованные автором методики синтеза соединений урана и некоторых продуктов деления. Также дано описание оснастки и оборудования, использованного в экспериментах по конверсии материалов в воздушных и нитрирующих средах. Автором представлено описание использованных методов диагностики структуры и состава как исходных соединений, так и продуктов конверсии как в твердой фазе, так и в форме жидкостей и газов. В целом можно отметить широкий круг современных аналитических подходов и их адекватность по отношению к поставленной задаче. Применение комплекса современных физико-химических методов придает исследованию информативность, позволяя с доверием отнестись к полученным результатам.

В третьей главе описаны результаты, полученные автором при прямой конверсии нитрида и карбида урана в нитрирующих атмосферах. Изучено поведение перечисленных материалов в атмосфере сухих NO_x -газов, а также влажных атмосфер на основе NO_2 либо паров HNO_3 в широком диапазоне условий. Исследовано влияние условий конверсии на состав продуктов конверсии. Автором показано, что использование сухих NO_x -газов при температуре 200-400 °C не несет преимуществ по сравнению с окислением в традиционных атмосферах на основе воздуха. При этом введение паров воды в нитрирующую атмосферу представляется перспективным, и позволяет, как было показано в диссертационной работе, напрямую получать водорастворимые нитраты актинидов при конверсии UN и UC уже при нагреве до 130-150 °C. Однако здесь возникают трудности, мешающие практической реализации указанного подхода. В частности, нитрирование UN сопровождается образованием труднолокализуемого N_2O в газовой фазе, а конверсия UC в атмосфере нитрирующих агентов приводит к образованию труднолокализуемых органических коллоидов. Автором делается обоснованное заключение о целесообразности использования окисления UN и UC в атмосферах

на основе воздуха с возможностью последующего нитрирования продуктов волоксации.

Четвертая глава содержит данные по окислению UN в воздушной и паровоздушной атмосферах. Целью проведенных исследований было уточнение режимов окисления, позволяющих осуществить конверсию материала, исключая его горение. Также важным аспектом являлась проверка наличия нежелательного N_2O в газовой фазе продуктов окисления. Параллельно автором был изучен фазовый состав продуктов конверсии в зависимости от температуры процесса, влагосодержания и использования динамических условий. Было показано, что окисление UN в воздушной и паровоздушной атмосферах при температуре 450-550 °C не сопровождается горением материала при общем давлении газовой фазы 10 кПа. При этом в составе газообразных продуктов горения закиси азота не наблюдается. Полученные автором данные являются важными при практической реализации процесса объемного окисления в отношении перспективного «плотного» топлива.

Содержание пятой главы целиком посвящено проблеме переработки интерметаллидных систем (ИМС) урана и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd). Известно, что указанные соединения являются инертными по отношению ко многим химическим воздействиям. Предметом же этой главы явилось изучение окисления данных ИМС в воздушной, либо нитрирующей атмосферах. Автором исследован фазовый состав и закономерности окисления ИМС на воздухе в интервале температур 25-1200 °C. Показано, что реакционная способность ИМС зависит от входящего в его состав благородного металла и уменьшается в ряду $Pd > Ru > Rh$. Автором сделан вывод, что для полной конверсии UM_3 ($M = Ru, Rh, Pd$) в оксидные формы урана необходимо окисление ИМС на воздухе при температуре выше 1100 °C. Также рассмотрен подход к конверсии ИМС с использованием нитрирующих сред. Показано, что все ИМС за исключением UPd_3 остаются инертными в условиях эксперимента, что делает этот подход нецелесообразным. По результатам данной главы автор справедливо замечает, что наличие значительной доли урана в форме ИМС в облученном топливе будет сопровождаться сложностями в переработке и, возможно, приведет к необходимости использования высокотемпературной волоксации ОЯТ.

В шестой главе рассмотрена возможность использования нитрирующих сред в процессе переработки, следующим за волокисадацией. В связи с чем объектами исследования в этом разделе являются различные оксидные системы урана и некоторых продуктов деления. Автором исследован фазовый состав продуктов конверсии и их растворимость в воде при использовании атмосфер на основе NO_x -газов либо паров HNO_3 в широком диапазоне условий эксперимента. Важным результатом этой части исследований является демонстрация возможности использования нитрирующих сред для эффективного извлечения урана в водорастворимую форму при конверсии его различных оксидных фаз. Кроме того, автором показано, что предложенный подход позволяет отделить проблемные соединения Mo и Zr в головной стадии переработки ОЯТ.

Выводы отражают существо проделанной работы, в полной мере обоснованы и логичным образом вытекают из материала экспериментов. Автореферат работы соответствует её основному тексту и дает полное представление о приставленном к защите исследовании.

В целом, диссертационная работа Неволлина Ю.М. представляет собой законченное научное исследование, выполненной по актуальной и востребованной тематике практической радиохимии с использованием современного комплекса подходов к проведению и анализу результатов эксперимента. Работе присущее грамотное целеполагание, отчетливая внутренняя логика работы, полнота и обоснованность сделанных выводов. Все это обеспечивает научную новизну и практическую значимость представленного исследования, а также позволяет высоко оценить квалификацию автора, как исследователя. Основным научным достижением работы является получение массива экспериментальных данных в купе с их интерпретацией, необходимых для решения конкретной и востребованной радиохимической задачи - разработки научных основ головного процесса переработки ОЯТ перспективных реакторов.

Диссертационная работа Неволлина Ю.М. прошла необходимую апробацию в научном сообществе. Результаты исследований, выносимые на защиту, представлены в 10 статьях журналов, индексируемых в WoS и Scopus, а также представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 российских и международных конференциях.

Общие замечания

1. В разделе 2.1. диссертации описаны методы синтеза соединений UN, UC, ИМС урана с Pd, Rh, Ru, уранатов, молибдатов, смешанных оксидов РЗЭ с ураном. Идентификация продуктов проводилась методами РФА и РФЛА. Однако, результаты определения не представлены в тексте раздела.

2. Вызывает вопросы методика проведения эксперимента по газофазной конверсии UN и UC в атмосферах "NO_x-воздух", "HNO₃(пар)-воздух" и "NO_x-H₂O(пар)-воздух" в статических условиях. Каким образом контролировалось давление внутри эксикатора при его нагревании до 400°C? Выдержит ли эксикатор давление газа внутри его при таком нагреве? Условия эксперимента соответствуют режиму работы автоклава.

3. Экспериментальные дифрактограммы следует дополнять штрих диаграммами идентифицированных соединений из базы данных. Это облегчило бы восприятие материала.

4. Не находит разумного объяснения факт – почему степень конверсии UN в атмосфере "NO_x-воздух" при 400°C значительно ниже, чем при 290°C?

5. В процессе конверсии нитрида и карбида урана контролировались только температура и время контакта материала с паро-газовой средой. Другие важные параметры процесса, такие как давление оксидов азота, паров воды и азотной кислоты не контролировались в этих экспериментах.

6. Автор обосновывает более высокую степень конверсии U₃O₈ в атмосфере "NO_x-H₂O(пар)-воздух" по сравнению с "HNO₃(пар)-воздух" образованием экзотического соединения тринитратоуранилата нитрозония. Вывод об образовании этого соединения сделан на основании появления закиси азота в газовых продуктах реакции. Это объяснение не очевидно, тем более, что образование тринитратоуранилата нитрозония в твердом виде крайне маловероятно.

Гипотетическая реакция (5) стр. 125, иллюстрирующая схему образования «ТТН» не может быть уравнена по стехиометрии.

7. Результат, полученный по поведению ZrO₂ в атмосферах "HNO₃(пар)-воздух" и "NO_x-H₂O(пар)-воздух" представляется тривиальным и вытекает непосредственно из хорошо известных свойств диоксида циркония.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает всем 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 в п.п. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Неволин Юрий Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – «Радиохимия».

Главный научный сотрудник научно-технологического отделения П-220 АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара,

доктор химических наук

 Ананьев А.В.

Тел: +7(499)190-8999; E-mail: alvlananyev@bochvar.ru

Акционерное общество "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара"

123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

тел.: +7 (499) 190-82-97

<http://www.bochvar.ru>

Подпись главного научного сотрудника АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, доктора химических наук Ананьева А.В. заверяю.

Ученый секретарь

АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара,

кандидат технических наук



Поздеев М.В.

Дата: 25.08.2020