

## **Отзыв**

официального оппонента на диссертационную работу **Савкина Александра Евгеньевича** на тему «Переработка радиоактивных отходов с селективным извлечением радионуклидов и кондиционирование отработавших сорбентов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

### **Актуальность**

Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) является одной из важных составляющих стратегии развития атомной отрасли, без решения которой проблемы невозможно дальнейшее развитие и использование атомной энергии в различных отраслях науки и техники.

В процессе эксплуатации объектов атомной промышленности происходит образование РАО различного агрегатного состояния и уровня активности: жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического и радионуклидного состава, отработанных ионообменных смол, неорганических сорбентов и фильтроматериалов, различных металлических РАО и др. видов отходов.

Используемые до настоящего время методы переработки РАО: сорбционные, мембранные, осадительные, термические и др. обладают теми и иными недостатками: низкой степенью сокращения объема, сложностью технологических процессов, высокими материальными издержками.

В связи с этим, разработка технологий переработки РАО различного состава, отличающихся высокой степенью сокращения объема вторичных РАО, технологической реализуемостью, экономической эффективностью и экологической безопасностью является важной и актуальной задачей.

В диссертации приведены результаты разработки, опытно-промышленной проверки и внедрения целого ряда технологий переработки РАО АЭС, ФГУП «РАДОН», исследовательских ядерных центров и ряда других объектов в атомной отрасли.

### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

#### **Научная новизна работы состоит в следующем:**

- впервые количественно определены сорбционно-селективные характеристики различных сорбентов при сорбции радионуклидов цезия из высокосолевых ЖРО, содержащих органические комплексообразующие вещества;
- разработаны методы селективного осаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО и определены оптимальные условия их проведения;
- впервые изучено влияние органических веществ на процессы сорбции и соосаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО;
- изучен процесс окислительной деструкции органических веществ в высокосолевых ЖРО методом озонирования;

– впервые изучен механизм негативного влияния хромат-ионов на извлечение радионуклидов кобальта из кубовых остатков АЭС и предложен метод устранения этого влияния;

– исследованы методы переработки солевых пластов АЭС с использованием селективного извлечения радионуклидов и определены основные технологические параметры их проведения;

– впервые изучено набухание высушенных ионообменных смол и измерено давление набухания;

– изучен процесс кондиционирования отработавших ионообменных смол путем включения в полимерный компаунд на основе эпоксидных смол непосредственно в контейнере для захоронения и определены основные технологические параметры.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в разработке и опытно-промышленных и пусконаладочных испытаний ряда технологий переработки ЖРО ФГУП «РАДОН», ГНЦ РФ ФЭИ, и ряда АЭС России и Казахстана; разработана технология ультразвуковой дезактивации металлических РАО с селективным извлечением радионуклидов из промывных вод, позволившая значительно сократить объемы вторичных РАО; разработана технология кондиционирования отработавших ионообменных смол путем их включения в полимерный компаунд непосредственно в контейнере для захоронения, что позволило получить конечный продукт, соответствующий требованиям НП-019 и НП-093 в объеме в 4 – 5 раз меньшем, чем при цементировании.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности**

Диссертационная работа изложена на 309 страницах машинописного текста, включает 70 рисунков и 82 таблиц и состоит из введения, 10 глав и заключения. Список использованных библиографических источников насчитывает 223 наименования.

**Во введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость работы, методология, методы исследования, обоснована достоверность результатов исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, объем и структура диссертации.

В литературном обзоре (**глава 1**) рассмотрены и проанализированы источники образования радиоактивных отходов (РАО), классификация РАО, научные и технические аспекты их переработки. На основании проведенного литературного анализа сформулированы цель и основные задачи исследований, направленные на разработку методов селективного извлечения различных радионуклидов при переработке и кондиционировании ТРО и ЖРО, а также кондиционирования отработавших сорбентов.

**Во второй главе** приведены методики проведения сорбционных и осадительных экспериментов, а также определения физико-химических свойств,

исследованных РАО методами атомно-абсорбционной спектрометрии и пламенной фотометрии, альфа-, бета- и гамма спектрометрии. Приведена характеристика исследованных сорбционных материалов.

**В третьей главе** представлены результаты разработки технологии переработки кубовых остатков АЭС. В качестве базового при переработке кубовых остатков (КО) АЭС был выбран метод селективной сорбции радионуклидов.

При очистке КО АЭС необходимо обеспечить очистку раствора от основных дозообразующих радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  до уровня ниже 10 УВ по НРБ-99/2009 при ресурсе используемых сорбентов не менее 200 колоночных объемов. При проведении испытаний различных сорбентов на пяти АЭС РФ и Украины было показано, что ни в одном из случаев не достигается требуемая степень очистки от радионуклидов цезия и кобальта, что связано с присутствием в составе КО органических комплексообразующих веществ. В связи с этим, дальнейшие эксперименты были направлены на изучение методов разрушения органических веществ и их комплексов с радионуклидами, в первую очередь, с  $^{60}\text{Co}$ .

В результате проведенных исследований было показано, что наиболее эффективным способом удаления органических веществ является метод озонирования. При озонировании достигается более глубокое окисление КО, за счет чего повышается эффективность выделения радионуклидов коррозионного происхождения (Co, Mn, Cr, Fe и др.) в виде нерастворимых осадков, а также увеличивается ресурс и степень очистки КО от цезия с использованием селективных сорбентов. Среди изученных сорбентов наибольшей эффективностью обладает ферроцианидный сорбент российского производства марки Термоксид-35 (Т-35). По результатам проведенных исследований предложена технология переработки декантата КО АЭС, включающая стадии озонирования, отделения осадков на мембранных фильтрах и очистки фильтрата от радионуклидов цезия на сорбенте Т-35.

Образующиеся вторичные отходы кондиционируют: концентраты после мембранной фильтрации цементируют; отработанный сорбент Т-35 размещают в фильтре-контейнере. Очищенный КО после глубокой упарки в виде твердого солевого плава захоранивают на полигоне промышленных отходов. Предложенная технология позволяет сократить объем радиоактивных отходов не менее чем в 100 раз.

Проведенные исследования легли в основу создания промышленной установки переработки КО Кольской АЭС, которая была пущена в опытную эксплуатацию в 2007 г. Всего по данной технологии к 2022 г. получено 3,4 тыс. т нерадиоактивных солей, при этом коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов составил ~ 80.

**В четвертой главе** представлены схемы переработки солевых плавов, накопленных на АЭС, которые представляют собой смесь, в основном, нитратов и боратов натрия и калия с удельной активностью от  $1 \times 10^7$  до  $1 \times 10^8$  Бк/кг. Хранят плавы

в 200-литровых бочках со сроком безопасной эксплуатации не более пяти лет. Такой вид хранения представляет серьезную угрозу окружающей среде.

Для переработки солевых плавов было предложено и опробовано 3 варианта:

Вариант 1 заключается в растворении плава, озонировании раствора, отделении осадков и селективной очистки на ферроцианидных сорбентах.

Вариант 2 заключается в расплавлении плава, добавлении стеклообразующих добавок и варке боросиликатного стекла.

Вариант 3 включает стадии растворения плава в воде, окисления, отделения осадков, выделения радионуклидов на вводимых коллекторах и отдельном обращении с полученным осадком и раствором. Осадок, в котором содержится более 99 % радиоактивности, направляют на остекловывание, а раствор - или на глубокое упаривание, или на цементирование. Остеклованный продукт поступает на хранение в хранилище твердых радиоактивных отходов, а отвержденный продукт из раствора – на полигон промышленных отходов.

Проведенные эксперименты показали, что все три варианта реализуемы в промышленном масштабе. Проведен расчет затрат по всем вариантам переработки.

**В главе 5** предложена модернизированная схема обращения с ЖРО ФГУП «РАДОН». Работы по усовершенствованию технологии проводили для увеличения степени очистки ЖРО и снижения количества вторичных радиоактивных отходов. По результатам проведенных лабораторных и полномасштабных опытов предложена модифицированная схема обращения с низкосолевыми ЖРО, состоящая из следующих стадий: предварительная фильтрация от органических веществ и взвесей; двухступенчатый обратный осмос; доочистка пермеата на сорбенте НЖС.

В 2010 году станция водоочистки с предложенной схемой была запущена в эксплуатацию. Опыт эксплуатации показал, что при использовании предложенной технологии объем вторичных радиоактивных отходов снизился в 4 – 5 раз.

На ФГУП «РАДОН» для кондиционирования солевых ЖРО используют процессы остекловывания и цементирования. Для иммобилизации солевых ЖРО вместо прямого остекловывания или цементирования предложено и опробовано введение коллекторов с последующим остекловыванием сгущенного осадка. Проведенное технико-экономическое сравнение показало, что предлагаемая технология, по сравнению с прямым цементованием, позволяет снизить затраты на обращения примерно в 1,5 раза.

**Глава 6** посвящена разработке технологии обращения с ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ. ЖРО данного типа характеризуются высоким солесодержанием и объемной активностью  $3,9 \times 10^8$  Бк/дм<sup>3</sup>, при этом доминирующим радионуклидом является <sup>137</sup>Cs. Предлагаемая технология включает стадии селективной очистки ЖРО от радионуклидов цезия на ферроцианидном сорбенте Т-35 с последующим цементованием очищенного концентрата.

Для реализации предложенной технологии была разработана установка производительностью 100 л/час. Использование селективного извлечения радионуклидов цезия в сочетании с цементованием при переработке ЖРО с

повышенной объемной активностью позволяет отверждать отходы на установках цементировании с однозонной планировкой, что снижает стоимость переработки и дозовые нагрузки на персонал.

**Глава 7** посвящена разработке технологии переработки вторичных ЖРО, образующихся в термических процессах переработки ТРО. Термические методы позволяют значительно сократить объем ТРО, но для них характерно образование значительного объема вторичных ЖРО, в частности, скрубберных растворов системы газоочистки. Для очистки скрубберных растворов предложен метод включающий стадии озонирования, фильтрации и селективной сорбции. При реализации данного метода удельная активность всех присутствующих в скрубберном растворе радионуклидов снижается до значений ниже УВ, что позволяет перевести данный вид отходов в разряд не радиоактивных.

**В главе 8** описаны методы дезактивации металлических РАО (МРАО). Для дезактивации МРАО с повышенным уровнем загрязнения совместно с ФГУП НИКИЭТ и ООО «АЛЕКСАНДРА-ПЛЮС» была разработана, изготовлена и испытана опытная ультразвуковая установка жидкостной дезактивации. Испытания проводили на ФГУП «РАДОН» и в филиале № 1 СевРАО в губе Андреева на реальных фрагментах чехлов типа 22М и ЧТ-4 для отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) из нержавеющей стали. Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность дезактивации чехлов для ОТВС на опытной установке до фоновых значений.

Для сокращения объемов вторичных ЖРО проводили сорбцию радионуклидов цезия и стронция на сорбентах Т – 35 и МДМ соответственно. После пропускания 100 колоночных объемов объемная активность полученного фильтрата была ниже минимально детектируемой активности.

По результатам испытаний опытной установки был разработан технический проект промышленной установки ультразвуковой дезактивации МРО для Балаковской АЭС. В 2016 году установка запущена в опытную эксплуатацию.

**Глава 9** посвящена разработке технологии переработки ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе» (республика Грузия). Объем отходов составляет около 50 м<sup>3</sup> ЖРО, активность ЖРО составляет ~ 2020 Бк/кг <sup>226</sup>Ra.

Для проведения очистки ЖРО последовательно пропускали через колонки, заполненные сорбентом МДМ на основе модифицированного диоксида марганца и катионит. Суммарная объемная альфа – активность очищенной воды составила 11 Бк/дм<sup>3</sup>, что позволяет сбросить ее в окружающую среду после получения разрешения надзорных органов. Коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов составил 75,8. По окончании работ установка была демонтирована и выведена из эксплуатации.

**В главе 10** описана переработка отработавших ионообменных смол (ИОС). С целью отработки технологических параметров процесса переработки ИОС были опробованы следующие методы переработки и кондиционирования ИОС: сушка,



обезвоживание, включение в матричные материалы, пиролиз, сверхкритическое водное окисление, пероксидное окисление, дезактивация, цементирование и включение в полимерную матрицу.

Проведенная оценка технико-экономических показателей вышеперечисленных методов показала, что наиболее приемлемым является включение ИОС в полимерную матрицу. Была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка кондиционирования отработавших ИОС, реализующая технологию обезвоживания и включения ИОС в полимерное связующее на основе эпоксидных смол российского производства методом пропитки в контейнере для захоронения. К 2023 г. на данной установке выполнено кондиционирование 15 м<sup>3</sup> ИОС со станции спецводоочистки ФГУП «РАДОН» и 7,6 м<sup>3</sup> ИОС Калининской АЭС. Кондиционированные ИОС в сертифицированных контейнерах направлены на временное хранение. Полученные компаунды полностью соответствуют всем требованиям к отвержденным РАО.

**В заключении** приведены основные результаты и выводы по работе.

В целом диссертационная работа Савкина А.Е. производит хорошее впечатление, написана ясным и понятным научным языком.

**Замечания и вопросы по работе:**

1. Термин «ионоселективная очистка» может быть отнесен только к случаю сорбции радионуклидов цезия на ферроцианидных сорбентах. Селективной сорбции других радионуклидов, в частности, кобальта, на всех известных сорбционных материалах не наблюдается.
2. Лабораторные исследования по сорбции цезия из кубовых остатков АЭС были проведены, в основном на сорбентах НЖА, НЖС и KCoFeCN-PAN. В то же время, в дальнейшем, автор предлагает для очистки КО от радионуклидов цезия сорбент Термоксид-35.
3. В табл.3.5 не показаны коэффициенты очистки кубового остатка от радионуклидов кобальта и марганца.
4. Вызывает удивление присутствие более 25 масс. % нитратов в составе осадка (табл.5.8). Практически все нитраты являются растворимыми в воде и не могут находиться в составе твердой фазы.
5. При характеристике полученных матриц на основе стекла диссертант указывает только скорость выщелачивания. Другие показатели, предусмотренные в нормативных документах не приводятся.
6. Текст диссертации перегружен количеством глав. Главы 6-9, посвященные переработке ЖРО ГНЦ ФЭИ, вторичных ЖРО, образующихся в термических процессах переработки ТРО, дезактивации металлических РАО и очистки ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе» содержат во многом сходные технологические приемы и могли бы быть объединены в одну главу.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной

диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе, атомно-абсорбционной спектрометрии, пламенной фотометрии, ионной хроматографии, альфа-, бета- и гамма- спектрометрии, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Практическая значимость подтверждается результатами опытных и опытно-промышленных испытаний разработанных технологий, в частности на Кольской АЭС, ФГУП «Радон», пункта захоронения «Саакадзе» и ряде других предприятиях. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях атомной отрасли, в частности, во ФГУП «Маяк», ФГУП «Радон», АО «ГХК», АО «СХК», АО «ВНИИНМ», российских и зарубежных АЭС.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 33 научных конференций и опубликованы в 12 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, в том числе 7 в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования.

По своему содержанию диссертационная работа Савкина А.Е. соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований: п.8 «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» и п.10 «Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

Диссертация Савкина А.Е. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи создания современных эффективных технологий переработки твердых и жидких радиоактивных отходов различного химического и радионуклидного состава, а также способов кондиционирования отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Савкин Александр Евгеньевич** заслуживает присуждения ему учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук (02.00.14 – Радиохимия), заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Милютин Виталий Витальевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), РФ, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru>  
Тел.: +7(495)335-9288;  
E-mail: [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)

Подпись Милютина Виталия Витальевича удостоверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

Емельянова Наталья Александровна

“ 22 ” января 2024 г.

