

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.259.02 на базе
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН по
диссертации на соискание ученой степени КАНДИДАТА наук
Аттестационное дело №

решение совета от 3 октября 2019 г, протокол № 8

О присуждении **Кононенко Олегу Анатольевичу**, гр. РФ, ученой степени
кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства матриц цементного типа
для иммобилизации высокосолевых жидких радиоактивных отходов АЭС и
ионообменных смол» по специальности 02.00.14-радиохимия принята к защите
6 июня 2019 г., протокол № 2 диссертационным советом Д 002.259.02 на базе
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, приказ № 2249-1588 от 09.11.2007.
Соискатель Кононенко Олег Анатольевич, 1978 г. рождения, гражданин
России, окончил в 2001 г. Московский государственный университет им.
М.В.Ломоносова. С 2005 г. работает в Институте физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в настоящее время научным
сотрудником.

Диссертация выполнена в лаборатории хроматографии радиоактивных
элементов ИФХЭ РАН.

Научный руководитель—доктор химических наук Милютин Виталий
Витальевич, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных
элементов ИФХЭ РАН.

Официальные оппоненты

Ананьев Алексей Владиленович, доктор химических наук, главный научный
сотрудник научно-технологического отделения «Высокотехнологического
научно-исследовательского института неорганических материалов им.
академика А.А. Бочвара»,

Соболев Андрей Игоревич, доктор технических наук, профессор, советник по научно-техническим вопросам «Предприятия по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»

дали положительные отзывы.

Ведущая организация – Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН в своем положительном заключении, составленном кандидатом химических наук С.Е.Винокуровым, зав. лабораторией радиохимии и утвержденном доктором геолого-минералогических наук Ю.А.Костицыным, директором Института, отмечает, что автором впервые определены сорбционно-селективные характеристики различных сорбционных материалов в среде высокосолевых ЖРО, впервые изучено влияние ионообменных свойств поверхности и размера частиц минеральных добавок на прочность портландцементных матриц, содержащих растворимые соли, разработаны и впервые синтезированы матрицы на основе окиси кальция и наноразмерного кремнезема для отверждения высокосолевых ЖРО.

Соискатель имеет по теме диссертации 8 статей, общим объемом 51 страница, в журналах, рекомендованных ВАК. Наиболее значительные работы:

1. В.В.Милютин, С.В.Михеев, В.М.Гелис, О.А.Кононенко. Соосаждение микроколичеств цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов в щелочных средах. // Радиохимия – 2009. – Т. 51, №. 3. – С. 258-260
2. О.А.Кононенко, А.Д.Алиев, Ю.С.Павлов, В.В.Милютин, Е.А.Козлитин. Синтез портландцементных матриц с повышенным наполнением по отработанным ионообменным смолам. // Вопросы радиационной безопасности– 2017. – №. 4. – С. 51-60
3. О.А.Кононенко, В.В.Милютин, Н.А.Некрасова. Композиционные связующие для отверждения отработанных ионообменных смол. // Атомная энергия. – 2018. – Т. 125. – С. 228-232.

На диссертацию и автореферат поступило 12 положительных отзывов: ИФХЭ РАН, где работа проходила предварительную экспертизу; Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н.Ельцина (к.х.н. Воронина А.В.); ВНИИ химической технологии (к.т.н. Кузнецов И.В.);

Морской гидрофизический институт РАН (к.х.н. Довгий И.И.); Радиевый институт им. В.Г.Хлопина (д.х.н. Сидоренко Г.В., к.х.н. Похитонов Ю.А.); Институт химии ДВО РАН (д.т.н. Железнов В.В.); Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева (д.т.н. Трошкина И.Д.); Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (д.х.н. Велешко А.Н.); ПО «Маяк» (к.т.н. Козлов П.В.); Дальневосточный федеральный университет (к.х.н. Папынов Е.К.); Научно-исследовательский и проектный институт монтажной технологии (к.т.н. Адамович Д.В.).

В них содержатся следующие замечания, которые не снижают общую положительную оценку работы: почему матрицы на основе боратных ДКО имеют более высокие скорости выщелачивания; какова скорость твердения компаундов с отработанными ИОС, при которой успевает протекать ионный обмен кальция и натрия между ионообменной смолой и наиболее растворимой фазой матрицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$; каким образом готовили образцы отвержденной ИОС для рентгенофазового анализа; в какой форме и с какой влажностью ИОС вводились в матрицу; не приведено сопоставление метода увеличения наполнения матрицы по ИОС путем их предварительного перевода в кальциевую, стронциевую или бариевую форму с известным способом, основанным на предварительной кальцинации ИОС; на рис. 5-9 приведены изображения, полученные в электронном микроскопе. На них указаны области, где идентифицировались составы поверхности. Обычно для этого используются характеристические спектры, но в тексте автореферата их нет; не совсем удачно используется аббревиатура ИОС, которая не соответствует начальным буквам сокращения отработанная ионообменная смола; не указано, на какие сутки твердения определялась прочность компаундов. В отдельных таблицах присутствует индекс 60, но не указано, что это обозначает прочность на 60-е сутки; на стр. 6 автореферата указано, что по ГОСТ 3 51883-2002 цементный компаунд должен иметь среднюю скорость выщелачивания ^{137}Cs за 90 суток не выше 10^{-3} г/см²сут. На самом деле апелляция к средней величине данного показателя – это свободная трактовка автором нормативного

документа, в котором отсутствует уточнение процедуры расчета; из пояснений к рисунку 10 непонятно, каково было соотношение в смеси смол КУ-2(Na^+) и АВ-17 (NO_3^-); автор на стр. 10 пишет портландцемент-анионообменник. Откуда автору известно, что портландцемент анионообменник. Если дисертант это определил, то как; чем принципиально отличается цементирование боратных солевых концентратов от нитратных.; из текста автореферата не ясно, влияет ли анионный обмен на прочность портландцементных матриц? ; почему скорость выщелачивания цезия из портландцементных матриц с анионитом несколько ниже, чем из аналогичной матрицы без ионообменной смолы (рис. 10 автореферата)?; каким методом был определён состав фаз на поверхности матрицы фосфата калия- магния (рис. 5 автореферата)?; из текста следует, (стр. 22) что автором “Разработан метод увеличения наполнения матрицы по ИОС путем их предварительного перевода в кальциевую, стронциевую или бариевую форму” и “Получены матрицы, содержащие около 15% ИОС, полностью удовлетворяющие требованиям к цементированным ТРО”. В тоже время в тексте отсутствуют какие-либо упоминания о полученных патентах (или поданных заявках на патенты), подтверждающих новизну предложенных решений; в реферате отсутствует обоснование перечня выбранных автором сорбентов. Ведь для более прочной фиксации того же цезия, кроме глины, есть гораздо более эффективные; было бы желательно пояснить, с чем связано использование разных сорбирующих добавок; используются устаревшие термины; недостаточно четко сформулирован вывод 2. Лучше было бы «...упрочняющих минеральных добавок при условии, что добавки и матрица проявляют ионообменные свойства по отношению к ионам противоположного заряда»; в тексте автореферата отсутствует информация о «вымываемости» цезия в средах отличных от воды, с которыми может контактировать матрица при захоронении; следовало бы изучить влияние температуры на прочность получаемых матриц и «вымываемости» из них, например, радиоактивного цезия; имеются неудачные формулировки.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана концепция взаимодействия противоположно заряженных поверхностей частиц цемента и высокодисперсных минеральных упрочняющих добавок, позволившая получить ряд матриц цементного типа для инкорпорирования высокосолевых жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с повышенным содержанием отходов;

предложен способ увеличения содержания отработанных радиоактивных ионообменных смол в портландцементных матрицах, основанный на подавлении ионного обмена между смолой и матрицей;

показана экстремальная зависимость прочности матриц от размера частиц упрочняющих добавок, зависимость между величиной коэффициента распределения ^{137}Cs на сорбенте и скоростью выщелачивания ^{137}Cs из матрицы, содержащей этот сорбент.

Теоретическая значимость исследований обусловлена тем, что:

доказано наличие ионного обмена между портландцементной матрицей и находящимися в ней ионообменными материалами, приводящего к разрушению матриц;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы методы радиометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа;

изучены влияние ионообменных свойств поверхности и размера частиц минеральных добавок на прочность портландцементных матриц, содержащих легкорастворимые соли, особенности взаимодействия борсодержащих высокосолевых РАО с портландцементом и фосфатными связующими, а также

сорбционно-селективные характеристики ряда алюмосиликатов по отношению к цезию в среде высокосолевых РАО различного состава;

предложен и обоснован критерий выбора сорбентов для связывания радионуклидов цезия в цементной матрице, согласно которому коэффициент распределения радионуклида на сорбенте в отверждаемой среде должен быть не ниже $20 \text{ см}^3/\text{г}$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны методы отверждения высокосолевых ЖРО и ионообменных смол, позволяющие получать матрицы с повышенным содержанием отходов, удовлетворяющие всем требованиям к цементированным радиоактивным отходам (РАО);

разработаны составы для цементирования ЖРО и отработанных ионообменных смол;

определены физико-химические характеристики полученных матриц.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании, перед началом исследования проведена апробация экспериментальных установок и получены необходимые калибровочные зависимости, показана воспроизводимость результатов исследования;

идеи базируются на анализе накопленного опыта теоретического и экспериментального исследования цементирования жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и ионообменных смол;

использовано сопоставление полученных экспериментальных данных по прочности и выщелачиванию радионуклидов ^{137}Cs с известными литературными данными;

установлено качественное совпадение полученных экспериментальных результатов по влиянию диатомита и кремнеземистых материалов на прочность и выщелачивание ^{137}Cs из портландцементных матриц с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в:

непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных исследований, подготовке докладов, выступлениях на конференциях. Постановка целей и задач исследования, интерпретация и обобщение результатов, формулировка выводов, написание статей выполнялось совместно с научным руководителем.

Работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, т.к. в ней решены задачи по разработке новых цементных матриц с повышенным содержанием радиоактивных отходов, что позволяет уменьшить объем захораниваемых отходов.

На заседании 3 октября 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Кононенко О.А. ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 29

человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.14 – радиохимия, участвовавших в заседании, из 39 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за- 29, против –нет, недействительных бюллетеней –нет.

Зам. председателя диссертационного совета
доктор химических наук

С.А.Кулюхин

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.П.Платонова

7 октября 2019 г.