

## ОТЗЫВ

официального оппонента Полякова Евгения Валентиновича на диссертацию Наливайко Ксении Андреевны «Разработка технологии извлечения урана из твёрдых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности «2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

**Актуальность.** Предметом исследования автор выбрала объекты переработки рудных и химических концентратов урана. Прежде всего это шламы глубокого карбонатного осаждения растворов урана, возникавших в технологии получения тетрафторида урана. По своей природе эти объекты принадлежат к техногенным месторождениям, минеральный состав которых существенно отличен от состава природного уранового сырья. Объём накопленных предприятиями Росатома низкоактивных отходов от обогащения и переработки уранового сырья к настоящему времени сопоставим с размерами крупных месторождений промышленного назначения. Только на территории ОА «ЧМЗ» накоплено до 2,5 млн. м<sup>3</sup> твёрдых и жидких урансодержащих отходов, содержащих до урана 14.5 тыс. тонн. Общей чертой этих вторичных, техногенных урановых месторождений является присутствие различных минеральных урансодержащих форм, не характерных для природного уранового сырья. Переработка такого сырья с целью реабилитации территории хвостохранилищ и возврата урана в технологический цикл производства ядерного топлива представляет собой **актуальную научно-технологическую проблему использования редких, рассеянных и радиоактивных элементов**. Решению технических аспектов этой проблемы посвящена обсуждаемая диссертационная работа Ксении Андреевны Наливайко.

**Целью исследования является** разработка технологии извлечения урана из твёрдых РАО конверсионного уранового производства для последующего использования его в ядерно-топливном цикле.

В процессе достижения этой цели диссертантка решила задачи: - анализа литературных данных о способах переработки твёрдых радиоактивных отходов (РАО); - определения физико-химические характеристики твёрдых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ»; - установления параметры процесса выщелачивания урана из РАО; - выбора ионитов и условий ионного обмена для концентрирования и очистки урана из продуктивных растворов различного состава с получением конечного продукта – концентрата урана; - разработки технологии извлечения урана из РАО предложенного типа.

**Структура и основное содержание работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа представлена на 172 листах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 54 таблицы.

**Введение** содержит обоснование актуальности темы исследования и степени её разработанности; указаны цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

**1-я глава** представляет обзор отечественной и зарубежной литературы, содержащий сведения о технологических решениях извлечения урана из различных природных и техногенных источников. На основании приведённых данных сформулированы основные пути переработки шламов радиоактивных отходов от конверсионных урановых производств.

Во **2-й главе** описаны методики проведения процессов выщелачивания урана из твёрдых РАО, исследования по сорбции и десорбции урана. Представлены использованные методы анализа физико-химических характеристик исходных образцов твёрдых РАО, продуктов выщелачивания и растворов.

**3-я глава** содержит полученные диссертанткой экспериментальные данные о результатах исследования физико-химических характеристик твёрдых РАО конверсионного уранового производства. На основе полученных данных выполнено исследование химических условий выщелачивания урана и других элементов из твёрдых РАО растворами минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) и карбоната натрия.

Приведены сведения о фазовом составе РАО, основными представителями которых являются гипс, карбонат кальция, фторид кальция (флюорит) и слабо связанная (удаляемая нагревом до  $120^\circ C$ ) вода. По данным лазерной дифракции гранулометрический состав частиц твёрдых РАО представлен как крупными частицами 50-200 мкм, и мелкими частицами менее 3 мкм. Гамма-спектрометрический анализ показал, что радионуклидного состава шлама представлен в основном дочерними продуктами распада  $^{238}U$  ( $^{234}Th$  и  $^{234}Pa$ ) и  $^{226}Ra$  ( $^{214}Pb$  и  $^{214}Bi$ ). Удельная альфа-активность шлама по результатам измерений составила  $(5,1-3,5) \pm 0,4$  кБк/кг, удельная бета-активность –  $(4,6-4,5) \pm 0,2$  кБк/кг. Определён средний изотопный состав урана в шламе (масс. % относительно общего количества урана):  $^{234}U$  –  $0,0055 \pm 0,0004$ ,  $^{235}U$  –  $0,71 \pm 0,09$ ,  $^{238}U$  –  $99,3 \pm 0,3$ . В результате сравнения эффективности карбонатного и кислотного выщелачивания урана из шламов, в главе дано обоснование выбора двухстадийного процесса с 1) - обработкой шлама карбонатом натрия с концентрацией не менее  $50 \text{ г/дм}^3$  при температуре –  $80^\circ C$  в течение 1 часа и 2) - экстракция урана раствором  $HNO_3$  с избыточной концентрацией не менее  $6 \text{ г/дм}^3$ , при температуре  $80^\circ C$ , что подавляет выделение гипса. Общая эффективности двухстадийной экстракции урана из шламов составила не менее 94% при сокращении массы нерастворимого остатка на 85%. Результаты определения радионуклидного состава нерастворимого остатка показали снижение суммарной  $\alpha$ - и  $\beta$ -активности за счёт извлечения урана. По уровню активности все нерастворимые остатки относятся к категории ОНАО.

В **4-й главе** приведены результаты исследований сорбции урана из продуктивных растворов различного анионного состава, полученных в ходе выщелачивания урана из твёрдых РАО. Найдено, что сорбция урана анионитами из сернокислых ПР носит экстремальный характер в зависимости от концентрации кислоты. Причиной падения сорбции является образование высоко-координированных анионов  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$  и конкурентная сорбция бисульфат-ионов. Диссертантка нашла технологическое решение проблемы за счёт нейтрализация свободной серной кислоты в растворе с изменением форм состояния урана в растворе на менее устойчивые анионы  $[UO_2F_3]^-$  и  $[UO_2F_4]^{2-}$ , что привело к увеличению сорбционной способности сильноосновных анионитов. Ввести дополнительной стадии осаждения железа при  $pH=3,0$  существенно увеличило эффективности извлечения урана. В главе приведены результаты отработки динамики сорбции - десорбции урана из сернокислотных растворов, обоснован выбор анионитов Purolite A660/4759 и его отечественного аналога Ахионит U-9, разработана схема осаждения концентрата урана из элюатов.

Сорбция урана из азотнокислых продуктивных растворов (ПР) зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Её рост подавляет ёмкость большинства исследованных диссертанткой ионитов по урану. Установлена высокая селективность к урану ионитов с фосфорильными группами по отношению к урану. Однако их применение усложняет десорбцию урана из ионита. Только применение растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с концентрацией 100-180 г/дм<sup>3</sup> и более даёт количественное и селективно извлечь уран из фазы насыщенного ионита. Основные примесные ионы (Ca, Fe, Mg, Al) остаются при этом в фазе ионита и могут быть выделены на стадии регенерации азотной кислотой. Степень десорбции урана составила 83-89%. Осаждение урана из полученных товарных десорбатов с термическим разрушением карбонатного комплекса урана при 100 °C позволило осаждавать уран в виде аммония уранилфосфата  $(\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  с получением в концентрате до 55 масс. % U.

Для сорбции урана из щелочных карбонатных растворов диссертантка использовала как гелевые, так и макропористые аниониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных групп (Purolite A660/4759, Granion AS-7U, Axionit U-9, AM-п), а также гелевый анионит АМП с бензил-пиридиновой функциональной группой. Выбран динамический режим сорбции с использованием макропористого анионита Axionit U-9 из пятикратно разбавленных продуктивных растворов. Это позволило достичь высокой ёмкости ионита до «проскока» (14,5 кг U/м<sup>3</sup>) и полной обменной динамической ёмкости (24,4 кг U /м<sup>3</sup>).

**Глава 5** посвящена описанию созданных диссертанткой **сернокислотной и содово-азотнокислой технологических схем** извлечения урана из твёрдых РАО. Обе технологические схемы включают: блоки выщелачивания урана из твёрдых РАО, ионообменного концентрирования урана в динамическом режиме и осадительное концентрирование урана из элюата с получением конечного концентрата. По **сернокислотной схеме** выщелачивание урана из твёрдых РАО предусмотрено раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 80 °C, с переводом в раствор более 90 масс. % урана.

Пульпа отделяется фильтрацией от продуктивного раствора. Остаток, содержащий основную массу высокоактивного Ra-226, после промывки направляют на хвостохранилище. Осветлённый раствор очищают от железа 25% раствором аммиака при pH=3 и направляют на участок сорбционной переработки.

Сорбция урана из сернокислого раствора осуществляется на сильноосновном ионите Axionit U-9 в сорбционных напорных колоннах. Маточный раствор подают в голову процесса выщелачивания, а насыщенный ураном ионит после промывки отправляют на десорбцию. Товарный регенерат со стадии десорбции поступает в реактор осаждения фосфата уранила при 50 °C 25% раствором аммиака (pH=7,0). Пульпу после осаждения фильтруют и сушат.

**Содово-азотнокислая схема** переработки твёрдых РАО исключает образование вторичных твёрдых РАО в процессе выщелачивания, сокращает массу исходных РАО на 80-85%. Этот эффект достигается за счёт карбонатной обработки твёрдого РАО содовым раствором при нагревании с конверсией гипса в карбонат кальция. Степень потери урана в раствор составляет не более 0,03%. Отделённый осадок карбонатов отмывают от сульфата водой передают в реактор распульковки и далее в реактор кислотного выщелачивания урана 65%  $\text{HNO}_3$  с нагревом пульпы до 80 °C острым паром. Полученный нерастворимый остаток кислотного выщелачивания промывают и отправляют на стадию нейтрализации с последующей его утилизацией на хвостохранилище. Осветлённый продуктивный раствор содержит

основную массу Ra-226. Из осветлённого продуктивный раствор выделяют уран ионообменным способом на участке сорбционной переработки на фосфорсодержащем амфолите Tulsion CH93.

Насыщенный по урану ионит из верхней части колонки отмывают от маточного раствора технической водой и далее в колонне десорбции выделяют уран в две стадии раствором углекислого аммония с возрастающей концентрацией карбоната. Раствор второй стадии используют в схеме десорбции урана, а товарный регенерат первой стадии десорбции поступает в реактор осадительного выделения урана.

Осаждение урана проводят в растворе с температурой, близкой к температуре кипения, для разрушения карбонатного комплекса урана и выделения осадка аммония уранилфосфата. Этот осадок, после фильтрации пульпы разрушают при 50° раствором NaOH для очистки концентрата от фосфора. Сгущённую часть осадка фильтруют, сушат и прокаливают.

**Опытно-промышленные испытания** подтвердили лабораторные показатели сернокислотной схемы растворения твёрдых урансодержащих РАО с осаждением на конечной стадии полиураната аммония. По результатам проведения опытно-промышленных испытаний переработано более 400 т урансодержащих твёрдых отходов и получено 2,5 т влажного концентрата с массовой долей урана 2,34-5,40%.

**Научная новизна результатов диссертационной работы.** Выполнен комплекс физико-химических исследований, включая элементный, рентгенофазовый и рентгено-флуоресцентный анализ, сканирующую электронную микроскопию, результатом которого **впервые установлен состав и морфология твёрдых РАО** хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ», определено химическое состояние урана и характер его распределения в осадке. Это составило основу предложенных диссертанткой технологических схем выделения урана из твёрдых РАО.

Выявлены технологические **закономерности выщелачивания урана** из твёрдых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ», поведение основных сопутствующих урану элементов, включая радиоактивные элемент генетической цепочки U-238 в ходе выщелачивания урана. Установлено влияние природы растворителя, температуры, концентрации выщелачивающих реагентов, продолжительности процесса на эффективность выщелачивания урана из твёрдых РАО производства тетрафторида урана.

Впервые показаны **закономерности сорбции урана в статическом и динамическом режимах** из продуктивных растворов выщелачивания твёрдых РАО селективными ионитами отечественного производства.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов.** Автор использовала в своём исследовании значительное количество взаимно дополняющих друг друга методов физико-химического анализа твёрдых и жидких объектов, включая образцы РАО, продуктов выщелачивания и сорбционной переработки растворов. Среди них - сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, ИК-Фурье спектроскопия, лазерная дифракция, рентгенофазовый и рентгено-флуоресцентный анализ, спектральные методы ICP-AES и ICP-MS, стандартные методики химического анализа (титрование, гравиметрия и т.д.). Полученные ими данные не противоречат друг другу, воспроизводятся в параллельных измерениях и не противоречат сведениям литературных источников. Указанное сочетание методов представляется обоснованным и достаточным для положительной оценки достоверности результатов диссертации и обоснованности сделанных в работе выводов.

**Практическая значимость полученных результатов.** Диссертантка получила ряд новых экспериментальных результатов о химическом и фазовом составе твёрдых РАО, возникших на АО «ЧМЗ» в результате переработки рудного и химического концентратов урана производства тетрафторида урана периода 1968 по 2016 гг. За время эксплуатации хвостохранилища было сформировано техногенное месторождение объёмом ~ 2,5 млн. м<sup>3</sup> урансодержащих отходов. Создание технологических основ **переработки** подобных **техногенных месторождений** является актуальной проблемой технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Предложенные автором серноокислотная и карбонатная технологические схемы переработки являются оригинальными и подкреплены опытно-промышленными испытаниями одной из перспективных технологических схем. Концентрат урана после переработки 400 т РАО содержит 2.34-5.40 масс. U % .

**Достоинствами диссертации** являются **смелость постановка задачи** разработки технологии переработки старогодних урансодержащих РАО производства тетрафторида урана с существенным сокращением объёмов отходов и возвратом урана в ЯТЦ. Решение поставленной задачи **достигнуто современными методами** химической технологии с применением методов гидрометаллургии. Диссертантка экспериментально **обосновала несколько вариантов** технологических схем выделения урана из РАО, комбинация которых позволяет существенно повысить эффективность процесса в целом.

**Недостатки.** 1 - В предложенных схемах переработки РАО с выделением U-238 **не предусмотрено** технологический передел по выделению из продуктивных растворов Ra-226. Извлечение и переработка ценного радионуклида Ra-226 из РАО позволило бы дополнительно получать промышленные количества долгоживущие источники гамма-излучения большой мощности, предотвратить высокий уровень гамма-фона и выделение радона на территории хранения шламов. 2 - Предметом диссертационной работы является создание радиохимического производства с участием природных радионуклидов ряда U-238. Однако в схемах переработки не достаточно сведений по поведению радионуклидов – отдельных членов природного ряда U-238, что затрудняет оценку радиационной безопасности предлагаемого радиохимического производства.

**Замечания по диссертационной работе.** Работа есть незначительное количество опечаток и грамматических ошибок. Так, в автореферате и диссертации иногда использован термин «рентгенофлуорисцентный», есть немногочисленные пропуски и неточности (см., напр. «пути решения переработки шламохранилищ», стр.7 автореферата, неточность с стехиометрическими коэффициентами в ур-и (3.1), стр.46 диссертации). В автореферате не разъяснены различия серноокислотной технологической схемы извлечения урана из твёрдых РАО, рис.5. автореферата и рис.5.1. диссертации, и технологической схемы извлечения урана при переработке твёрдых РАО серноокислотным способом, рис.7 автореферата и рис. 5.3. диссертации.

**Вопрос.** 1. В диссертации использовано сочетание реагентных, ионообменных и осадительных способов концентрирования урана из продуктовых растворов. Диссертантка удачно выделила группу ионитов для концентрирования катионов и смешанных комплексов урана из растворов. Однако для отделения мешающих ионов продуктового раствора, в частности карбонат-ионов и ионов железа, технологю приходится прибегать к многократному (до 5-ти раз!) разбавлению продуктового раствора. Нельзя ли использовать на конечной стадии концентрирования урана методы экстракционной хроматографии, в частности элементов КАР-БЭКС-процесса, который разработан в РФ применительно к карбонатно-щелочной переработке отработавшего ядерного топлива?

2. В разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» диссертантка говорит о разработке и предложении к испытаниям инновационной комбинированная схема переработки твёрдых РАО, стр.5 автореферата. Имеется ли патентная защита предложенных схем?

Итоги диссертации достаточно полно представлены в 14 печатных работах, включая 3 статьи в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science) и 11 тезисов докладов.

Содержание диссертации соответствует шифру научной специальности «2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» в части направлений исследований «Технические науки»: 1 - Химические способы обогащения рудных концентратов редких и радиоактивных элементов; 3- Способы утилизации техногенного и вторичного сырья; 4 - Способы разложения сырья различных видов с переводом целевых компонентов в подвижное (удобное для дальнейшей переработки) состояние; 6 - Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий; 10 - Снижение отходности производств, фиксация отходов малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

**Заключение.** Считаю, что диссертация Наливайко Ксении Андреевны «Разработка технологии извлечения урана из твёрдых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности «2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», выполнена на высоком научном и технологическом уровне, результаты её научно обоснованы, адекватно представлены в научной печати и апробированы на научных конференциях и в опытно-промышленных испытаниях. Работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также требованиям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, от 13.05.2024г». Автор диссертации, Наливайко Ксения Андреевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальности «2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Поляков Евгений Валентинович, \_\_\_\_\_

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия; старший научный сотрудник, специальность 02.00.01 – неорганическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН. Заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник.

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91; Телефон: (343)3744814, сот. тел. +79222111665, эл. почта: [polyakov@ihim.uran.ru](mailto:polyakov@ihim.uran.ru)

Я, Поляков Евгений Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Полякова Е.В. заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрФУ

к.х.н. 29.11.2024г.





О.А. Липина

СП