

Отзыв

оппонента на диссертацию Паламарчук Марины Сергеевны
«Кондиционирование отработанных ионообменных смол с использованием
гидротермального окисления», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Паламарчук М.С. посвящена проблеме обращения с отработанными ионообменными смолами (ОИОС). В настоящее время ОИОС накапливаются в хранилищах, емкостный ресурс хранилищ близок к исчерпанию. Такая ситуация сложилась ввиду того, что отсутствуют приемлемые технологии кондиционирования ОИОС, а предлагаемые методы не обеспечивают надёжную иммобилизацию радионуклидов и снижение конечных объёмов радиоактивных отходов, подлежащих захоронению. Это свидетельствует о высокой **актуальности** работы, направленной на разработку новых способов кондиционирования ОИОС.

Диссертационная работа Паламарчук М.С. изложена на 159 страницах, состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (245 источников), приложения и благодарностей. Работа содержит 60 рисунков, 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обстоятельный обзор отечественной и зарубежной научной литературы по теме диссертации, раскрывающий современные представления об ионообменных смолах и этилендиаминтетрауксусной кислоте (ЭДТА) и их использовании в атомной промышленности. Обзор включает критический анализ методов кондиционирования ОИОС и методов окисления комплексов ЭДТА и раскрывает перспективы использования химической дезактивации и гидротермального окисления (ГТО) пероксидом водорода при кондиционировании ОИОС.

Во второй главе дано описание использованных в работе материалов (ферроцианидных сорбентов, резорцинформальдегидных (РФС) и стиролдивинилбензольных ионообменных смол, модельных коррозионных отложений, оксидных и металлических катализаторов ГТО), методик проведения экспериментов по дезактивации стиролдивинилбензольных и растворению резорцинформальдегидных смол, методов анализа; перечислено использованное аналитическое оборудование и приведены основные расчётные формулы. Описаны устройство и принцип работы лабораторной установки ГТО, а также методики проведения экспериментов в гидротермальных условиях.

В третьей главе оценена применимость метода ГТО при кондиционировании ОИОС в контексте подхода, который на первом этапе включает перевод радионуклидов в раствор, что предложено осуществлять для химически нестойких резорцинформальдегидных смол полным растворением матрицы, а для стиролдивинилбензольных ОИОС – химической дезактивацией растворами на основе ЭДТА с целью растворить коррозионные отложения на смолах. Предположено, что жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), образованные после растворения РФС будут содержать соединения, связывающие радионуклиды и препятствующие их иммобилизации сорбционным методом. На примере резорцина – модельного элементарного звена РФС – показано, что по сравнению с другими методами окисления ГТО имеет ряд преимуществ, а эффективность минерализации органического вещества превышает 80% при температуре 195 °С. Для ЖРО, образованных после дезактивации стиролдивинилбензольных смол, показано, что применение ГТО обеспечивает деструкцию комплексов Со-ЭДТА в широком диапазоне рН и ионной силы с полной иммобилизацией кобальта.

В четвертой главе представлены результаты, полученные при исследовании механизма гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА. Показано, что в основе процесса лежит термическое окисление ЭДТА ионами Со(III), сопровождающееся декарбоксилированием ЭДТА, при этом присутствие пероксида водорода обеспечивает поддержание циклического редокс-процесса, что приводит к глубокой деструкции ЭДТА

и иммобилизации кобальта. С позиции предложенного механизма, сформулированы основные критерии выбора гетерогенных катализаторов ГТО для переработки ЖРО, содержащих комплексы Со-ЭДТА: материал должен включать соединения переходных металлов, ионы которых восстанавливаются электронами лиганда, окисляются пероксидом водорода и образуют стабильные комплексы с ЭДТА в окисленных и восстановленных формах.

В пятой главе представлены результаты, полученные при разработке схемы кондиционирования отработанных РФС, включающей растворение матрицы и гидротермальное окисление трудноокисляемых продуктов растворения. Показано, что РФС полностью растворяются при комнатной температуре при последовательной обработке небольшими объемами растворов азотной кислоты и гидроксида натрия с оптимальной концентрацией 3-5 и 1 моль/л соответственно. В результате образуются растворы, содержащие сложную смесь карбоновых кислот и анионных коллоидов, присутствие которых может затруднить удаление радионуклидов селективными сорбентами из-за комплексообразования или загрязнения поверхности сорбентов. ГТО растворов РФС обеспечивает глубокую деструкцию органических соединений, способных связывать радионуклиды, что значительно облегчает иммобилизацию радионуклидов сорбентами. Показано, что минерализация более 85 % органического углерода достигается при температуре 235 °С и соотношении пероксида водорода и органического углерода 1,25 моль/г. Полученные после ГТО растворы содержат преимущественно ацетат-ионы, которые не образуют устойчивых комплексов с радионуклидами и не препятствуют их иммобилизации сорбционным методом.

В шестой главе представлены результаты, полученные при разработке схемы кондиционирования стиролдивинилбензолных ОИОС, загрязнённых радионуклидами, локализованными в неорганических отложениях. Показано, что алюмосиликатные отложения на ОИОС эффективно растворяются при щелочной дезактивации раствором, содержащим 2,25 моль/л нитрата натрия, 0,75 моль/л гидроксида натрия, при этом использование селективных к цезию РФС позволяет сместить

ионообменное равновесие и существенно усилить десорбцию радионуклидов цезия со смол при снижении объёма образующихся вторичных ЖРО, а применение магнитного композита РФС-М улучшает кинетику дезактивации и облегчает процесс разделения смол после дезактивации. Для дезактивации ОИОС, загрязнённых отложениями активированных продуктов коррозии, предложен состав кислого раствора, содержащий 2 моль/л нитрата натрия, 0,05 моль/л нитрата цинка, и 0,05 моль/л ЭДТА, и показано, что повышение эффективности дезактивации при введении ионов Zn^{2+} в раствор ЭДТА обусловлено снижением pH. Представлена схема кондиционирования ОИОС с использованием предложенных составов и результаты её использования на образце среднеактивных ОИОС: коэффициент дезактивации ОИОС превысил 10^3 , а образованные ЖРО были полностью очищены от радионуклидов после использования ГТО и сорбции на Термоксиде-35. Коэффициент сокращения РАО при кондиционировании ОИОС превысил 2,5.

В заключении сформулировано 5 обоснованных *выводов*, в полной мере отражающих основные результаты работы.

Содержание работы указывает на её полное соответствие паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Новизна и достоверность полученных Паламарчук М.С. результатов не вызывает сомнений и подтверждается уровнем журналов, в которых они опубликованы: «Journal of Hazardous Materials», «Sustainability», «Доклады Академии наук», «Экология и промышленность России», «Известия вузов», «Вестник ДВО РАН». Количество публикаций (9 статей, 4 патента, 5 материалов конференций) свидетельствуют о достаточной апробации полученных данных.

Результаты работы могут быть использованы для создания технологии кондиционирования ОИОС на объектах атомной энергетики

и развития метода гидротермального окисления. К результатам, имеющим **практическую значимость**, относится следующее:

- предложены новые подходы к кондиционированию стиролдивинилбензолных и резорцинформальдегидных ОИОС, обеспечивающие значительное сокращение объемов радиоактивных отходов;
- разработаны составы щелочных и кислых дезактивирующих растворов, обеспечивающие высокие коэффициенты дезактивации ОИОС, загрязнённых силикатными и железоксидными отложениями;
- определены оптимальные условия ГТО трудноокисляемых органических соединений, образующихся в процессе кондиционирования ОИОС;
- обоснованы критерии выбора наиболее эффективных катализаторов для осуществления процесса ГТО ЭДТА-содержащих ЖРО;
- разработаны принципиальные схемы кондиционирования резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензолных ОИОС.

Текст диссертации написан грамотным научным языком, изложение работы логично и последовательно. Работа содержит достаточное для понимания изложенного материала количество рисунков, таблиц и ссылок на литературные источники. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По тесту диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В работе автором не уточняется влияние рН на состав продуктов окисления резорцина.
2. К рисунку 23 подпись не очень понятна, нет описания, чему соответствует спектр комплекса, представленный черным цветом.
3. На рисунке 31 хорошо бы было привести рентгенограмму арагонита.
4. Обнаружены опечатки: стр. 27 – «г/г» вместо г/л, стр. 128 – в тексте «...содержащим 2,25 моль/л, 0,75 моль/л NaOH...» – пропущена формула реагента нитрата натрия, в автореферате встречаются несогласованные окончания.

