

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Паламарчук Марины Сергеевны **«КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ»**, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Поддержание стабильной работоспособности ядерных энергетических установок (далее - ЯЭУ) является важным компонентом их бесперебойного функционирования. Чаще всего в качестве теплоносителя в них используется вода, обладающая рядом удовлетворительных теплофизических и теплотехнических свойств. Однако с точки зрения химических свойств нагретая вода в состоянии близком к критическому является весьма коррозионноактивным веществом. С целью поддержания в воде низкой концентрации солей, а также для очистки от примесей, в том числе и радиоактивных, используются ионообменные смолы (далее – ИОС). К сожалению, хотя и основным типом взаимодействия примесных компонентов теплоносителя являются равновесные химические реакции, а ИОС обладают возможностью регенерации своих основных свойств, часть веществ, содержащихся в теплоносителе вступает в реакцию с активными центрами ИОС необратимо. Все это приводит к постепенной деградации ёмкостных характеристик, а иногда и механических и требует замены ИОС.

С момента начала эксплуатации первых ЯЭУ накоплены значительные количества отработанных ИОС, по некоторым оценкам несколько десятков тысяч тонн, и эта наработка продолжается и по настоящий день. В основном эти объёмы находятся в хранилищах, построенных при АЭС и сейчас они близки к исчерпанию. Разработаны экспериментальные методы переработки отработанных ИОС для последующего длительного хранения, однако большинство из них, например, битумирование, цементирование, помещение в компаунд, сухое хранение лишь увеличивают объём материала для размещения. Одним из способов, снижающих массу отработанных ИОС является сжигание, но при термическом способе переработки могут возникать опасные газообразные отходы, а кроме того золы становятся высокоактивными веществами, обращение с которыми требует специальных компетенций. Поэтому разработка метода, компактирования отработанных ИОС с одновременным извлечением радионуклидов может оказаться перспективной задачей.

Научная новизна рассматриваемой работы заключается в выявлении причины низкой эффективности химической дезактивации ОИОС растворами минеральных кислот, разработке новых подходов при извлечении радионуклидов цезия из силикатных

отложений и радионуклидов коррозионной группы из железоксидных отложений, которые обеспечивают значительное повышение коэффициентов дезактивации ОИОС. Автором работы впервые продемонстрирована возможность кондиционирования резорцинформальдегидных смол (далее – РФС) путем их обработки концентрированными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия с последующим гидротермальным окислением (далее – ГТО) продуктов растворения РФС и извлечением радионуклидов сорбционными методами, уточнен механизм ГТО комплексов Со-ЭДТА, что позволило сформулировать критерии выбора катализаторов ГТО, обеспечивающих наиболее эффективную иммобилизацию радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА, в том числе образующихся при дезактивации отработанных ИОС. Впервые показано, что термическая деструкция комплексов Со(III)-ЭДТА происходит вследствие декарбоксилирования ЭДТА в результате переноса электронов с карбоксильной группы лиганда на ионы кобальта.

Работа имеет и высокую практическую значимость. Так автором работы предложены новые подходы к кондиционированию стирол-дивинилбензолных (далее стирол-ДВБ) и РФС ИОС, обеспечивающие значительное сокращение объемов радиоактивных отходов, разработаны составы щелочных и кислых дезактивирующих растворов, обеспечивающие высокие коэффициенты дезактивации отработанных ИОС, загрязненных силикатными и железоксидными отложениями, определены оптимальные условия ГТО трудноокисляемых органических соединений, образующихся в процессе кондиционирования отработанных ИОС. Обоснованы критерии выбора наиболее эффективных катализаторов для осуществления процесса ГТО ЭДТА-содержащих ЖРО, разработаны принципиальные схемы кондиционирования РФС и стирол-ДВБ ИОС, которые могут быть использованы для создания технологии кондиционирования отработанных ИОС при эксплуатации ЯЭУ.

Таким образом, научная новизна, практическая значимость работы Паламарчук М.С., а также достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывают сомнений.

Вместе с тем хотелось бы отметить в качестве замечаний по автореферату следующее:

1. Из выводов работы не до конца понятно, к какому типу и/или виду отходов можно будет отнести продукты переработки отработанных ИОС, можно ли их будет рассматривать как нерадиоактивные отходы и размещать в дальнейшем на объектах размещения отходов IV М класса опасности или этот способ позволит лишь перевести среднеактивные отходы в низко или особо низкоактивные отходы.
2. Выбор кобальта в качестве переносчика заряда в процессе окисления ЭДТА не кажется очевидным, потому что в этом случае перерабатываются ожелезненные отходы и можно было попытаться использовать электронный переход пары  $Fe^{2+}$

$Fe^{3+}$  в качестве транспорта заряда, поскольку окисление кобальта до высшей валентности требует исключительно жестких условий.

3. Хотя системы, использующие как окислитель перекись водорода, и являются приемлемыми с технологической точки зрения, но основным их недостатком при масштабировании может стать взрывоопасность, которую необходимо учитывать в дальнейшем при разработке полупромышленных установок.

Однако, данные замечания не влияют на основные результаты исследования. Диссертация Паламарчук М.С. выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые решения, способствующие созданию технологии снижения количества трудноперерабатываемых радиоактивных отходов.

Представленная диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Паламарчук Марина Сергеевна рекомендуется к присуждению учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Велешко Александр Николаевич

Лаборант-исследователь лаборатории радионуклидов и радиофармпрепаратов  
доктор химических наук по специальности 02.00.14 - радиохимия  
тел.: +7 (499) 196-92-93, e-mail: Veleshko\_AN@nrcki.ru

01 апреля 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, г. Москва, пл. Ак. Курчатова д.1  
Тел.: +7 (499) 196-95-39  
www.nrcki.ru

Подпись Велешко Александра Николаевича заверяю:  
главный ученый секретарь  
НИЦ «Курчатовский институт»

Борисов Кирилл Евгеньевич