

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 апреля 2024 г., № 6

о присуждении Паламарчук Марине Сергеевне, гражданке РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Паламарчук М.С. «Кондиционирование отработанных ионообменных смол с использованием гидротермального окисления» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 16 февраля 2024 г. (протокол № 4) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 561/нк от 03 июня 2021 г.

Соискатель, Паламарчук Марина Сергеевна, 05.05.1974 года рождения, гражданка России, в 2003 г. окончила Дальневосточный государственный университет по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». В 2008 г. окончила очную аспирантуру по специальности 02.00.04 Физическая химия Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН). В 2020 г. была прикреплена к ИХ ДВО РАН для написания диссертации сроком на 2 года.

Соискатель работает научным сотрудником в лаборатории сорбционных процессов отдела сорбционных технологий и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории сорбционных процессов отдела сорбционных технологий и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: д.х.н., чл.-корр. РАН Братская Светлана Юрьевна, заведующая отделом сорбционных технологий и функциональных материалов, заведующая лабораторией органических и гибридных функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ:

1. КЫДРАЛИЕВА Камиля Асылбековна, гражданка РФ, д.х.н. (1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия), профессор кафедры 903 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»;

2. КОЗЛОВ Павел Васильевич, гражданин РФ, к.т.н. (05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, 05.17.11. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), доцент, начальник исследовательской лаборатории по обращению и кондиционированию РАО Центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия "Производственное объединение "Маяк"» дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Акционерное общество "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара" (АО «ВНИИНМ»), в своем положительном отзыве, подписанном СЕМЕНОВЫМ Александром Александровичем, к.х.н., главным экспертом, ЛИЗУНОВЫМ Алексеем Владимировичем, к.т.н., директором научно-исследовательского отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции, КАЩЕЕВЫМ Владимиром Александровичем, к.ф.-м.н., директором научно-технического отделения по обращению с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами (протокол № 3/2024 от 18 марта 2024 г.) и утвержденном генеральным директором АО «ВНИИНМ» к.х.н. Леонидом Александровичем КАРПЮКОМ, подчеркнула высокую **актуальность** диссертационной работы, «направленной на решение проблемы кондиционирования ОИОС с выработкой новых подходов, обеспечивающих максимальное экономически и экологически оправданное сокращение объемов радиоактивных отходов в атомной энергетике», а также указала, что «результаты диссертационной работы могут быть использованы при решении вопросов обращения с ОИОС и с прочими радиоактивными отходами на отечественных и зарубежных АЭС, на таких предприятиях как ФГУП «ПО «Маяк», АО «ВНИИНМ» и ФГУП «Радон», а кроме того, в научно-образовательном процессе МГУ имени М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева... Работа Паламарчук М.С. является качественной научно-квалификационной работой. В ней решена важная для атомной энергетики научно-практическая задача обращения с радиоактивными отработавшими ионообменными смолами, а кроме того, в ней заложены основы нового научного направления – гидротермального окисления радиоактивных отходов». В конце отзыва отмечено, что «диссертационная работа соответствует всем требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель Паламарчук М.С. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия».

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ, из них 9 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 4 патента РФ и 5 тезисов докладов научных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Palamarchuk, M., Chervonetskiy, M., Polkanova, N., Bratskaya, S. Toward deep decontamination of intermediate-level-activity spent ion-exchange resins containing poorly soluble inorganic deposits // Sustainability. 2023. Vol. 15. № 5. P. 3990.

2. Palamarchuk M., Egorin A., Golikov A., Trukhin I., Bratskaya S. Hydrothermal oxidation of pre-dissolved resorcinol-formaldehyde resins as a new approach to safe processing of spent cesium-selective organic ion-exchangers // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 416. P. 125880.

3. Palamarchuk M., Voit A., Papynov E., Marinin D., Bratskaya S., Avramenko V. Quantum chemistry and experimental studies of hydrothermal destruction of Co-EDTA complexes // Journal of Hazardous Materials. 2019. Vol. 363. P. 233-241.

4. Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 321. P.326-334.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Отзывы поступили от:

1. д.ф.-м.н. **Фомкина А.А.** – заведующего лабораторией сорбционных процессов им. М.М. Дубинина ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

2. д.х.н. **Милютина В.В.** – заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

3. д.х.н. **Велешко А.Н.** – лаборанта-исследователя лаборатории радионуклидов и радиофармпрепаратов ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»;

4. к.х.н. **Петрова В.Г.** – доцента кафедры радиохимии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н. **Фомкина А.А.** отмечено, что работа посвящена «разработке физико-химических основ высокоэффективной технологии кондиционирования отработанных ионообменных смол» и обладает «убедительной логикой построения и изложения результатов». В отзыве д.х.н. **Милютина В.В.** указано, что обоснование предложенного подхода сделано «достаточно убедительно и исчерпывающе. Задачи, связанные с осуществлением кондиционирования, ... решены автором на высоком научном уровне». В отзыве д.х.н. **Велешко А.Н.** отмечено, что в работе «изложены новые решения, способствующие созданию технологии снижения количества трудноперерабатываемых радиоактивных отходов». В отзыве к.х.н. **Петрова В.Г.** указано, что «работа является всесторонним исследованием, выполненным на высоком научном уровне и имеющим значимые для науки и практического использования результаты».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.ф.-м.н. Фомкина А.А.: 1. «Стр. 7. Желательно указать химический и элементный состав природного магнетита и пояснить, почему выбран образец именно с этим химическим составом»; 2. «Желательно пояснить, почему присутствие свободной ЭДТА затрудняет осаждение кобальта и повышает расход H_2O_2 (рис.10)».

В отзыве д.х.н. Милютин В.В.: 1. «В таблице 1 не указаны соотношения между КУ-2-8 и АВ-17-8 в смеси ионообменных смол, а на рис.1 не понятно, к какому типу ИОС относится приведенное СЭМ – изображение?»; 2. «Утверждение автора, что накопление на смолах радионуклидов ^{137}Cs обусловлено присутствием силикатных отложений, не совсем корректно. Более вероятно связывание цезия алюмосиликатными фазами, обладающими более высокой сорбцией цезия».

В отзыве д.х.н. Велешко А.Н. 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 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 ожеженные отходы и можно было бы попытаться использовать электронный переход пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 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 промышленных установок».

В отзыве к.х.н. Петрова В.Г.: 1. «В таблице 3 указано расчётное время полупревращения, которое при температуре 250°C составляет 0,02 с. Каким образом был сделан данный расчёт? Если из экспериментальных данных, каким образом удалось определить столь короткое время?»; 2. «В рамках одного текста рекомендуется использовать одинаковое обозначение величин, например, «моль/л» или «М».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области исследования полимерных и композитных материалов для иммобилизации радионуклидов, а также в области обращения с радиоактивными отходами и имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну, научную и практическую значимость представленных на защиту результатов, обоснованность и достоверность сделанных выводов. Ведущая организация, АО «ВНИИНМ», является головной организацией Госкорпорации «Росатом» по проблемам материаловедения и технологий ядерного топливного цикла, включая разработку технологий и оборудования для переработки радиоактивных отходов. Отзыв ведущей организации, содержащий подробную характеристику диссертационной работы, высокую положительную оценку актуальности темы исследования, достоверности, новизны и практической

значимости изложенных результатов, рассмотрен и единогласно одобрен на расширенном заседании научно-технического совета Научно-исследовательского отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции АО «ВНИИНМ» (П-230) в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- выявлены причины низкой эффективности химической дезактивации отработанных ионообменных смол (ОИОС) растворами минеральных кислот и **предложены** новые подходы к извлечению радионуклидов цезия из силикатных отложений и радионуклидов коррозионной группы из железоксидных отложений, обеспечившие значительное повышение коэффициентов дезактивации ОИОС;
- **впервые показана** возможность кондиционирования резорцинформальдегидных смол путем их обработки концентрированными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия с последующим гидротермальным окислением продуктов растворения и извлечением радионуклидов сорбционными методами;
- **уточнен механизм** гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА, что позволило сформулировать критерии выбора гетерогенных катализаторов, обеспечивающих наиболее эффективную иммобилизацию радионуклидов кобальта из жидких радиоактивных отходов, содержащих ЭДТА, в том числе образующихся при дезактивации отработанных смол; **впервые показано**, что термическая деструкция комплексов Со(III)ЭДТА происходит вследствие декарбоксилирования ЭДТА в результате переноса электронов с карбоксильной группы лиганда на ионы кобальта.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

- **предложены** новые подходы к кондиционированию стиролдивинилбензольных 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 гидротермального окисления трудноокисляемых органических соединений, образующихся в процессе кондиционирования ОИОС. Обоснованы критерии выбора наиболее эффективных катализаторов для осуществления гидротермального окисления жидких радиоактивных отходов, содержащих ЭДТА;
- **разработаны** принципиальные схемы кондиционирования резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензольных ОИОС, которые могут быть использованы для создания технологии кондиционирования ОИОС на объектах атомной энергетики.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью результатов, использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов, обсуждением установленных закономерностей на научных

мероприятиях с участием ведущих ученых в области тематики работы, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях и оформлением результатов интеллектуальной деятельности в виде патентов.


Личный вклад автора состоит в разработке концепции и методологии работы, анализе современной научной литературы по теме исследования, планировании и выполнении экспериментальной части работы, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по теме исследования, докладов на конференциях и заявок на получение патентов. Автором разработаны схемы кондиционирования резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензолных ОИОС, определены оптимальные составы дезактивирующих растворов, предложен механизм деструкции комплексов Со-ЭДТА при гидротермальном окислении жидких радиоактивных отходов.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Паламарчук М.С. дала исчерпывающие ответы.


На заседании 18 апреля 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Паламарчук М.С. учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе «Кондиционирование отработанных ионообменных смол с использованием гидротермального окисления» актуальной для атомной энергетики научно-практической задачи обращения с радиоактивными отработанными ионообменными смолами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 16 докторов наук, в том числе 12 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 4 доктора наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени – 17, «против» – нет, «недействительных бюллетеней» – нет.

Председатель
диссертационного совета Д 24.1.145.01
академик


Сергиенко Валентин Иванович

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.


Бровкина Ольга Владимировна

19.04.2024 г.