

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 24 мая 2022 г., № 6

о присуждении Токарю Эдуарду Анатольевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Токаря Э.А. «Извлечение радионуклидов Cs-137 из высокоминерализованных щелочных сред с применением резорцинформальдегидных смол» в виде рукописи по специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.5.15. Экология (химические науки) принята к защите 22 марта 2022 г. (протокол № 2) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданном 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, Токарь Эдуард Анатольевич, 07.08.1993 года рождения, гражданин России, в 2017 г. окончил Дальневосточный федеральный университет по программе магистратуры по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с июля 2017 г. по июль 2021 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 19.06.01 Промышленная экология и биотехнологии, профиль Экология (химические науки) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ФГАОУ ВО ДВФУ).

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

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

Научные руководители: д.х.н., чл.-корр. РАН Тананаев Иван Гундарович, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ФГАОУ ВО ДВФУ), директор департамента ядерных технологий и к.х.н. Егорин Андрей Михайлович,

заведующий лабораторией сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ: 1. Горбунова Ольга Анатольевна, гражданка РФ, д.т.н. (05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, 05.17.02 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, 25.00.36 – геоэкология (технические науки)), советник ФГУП «Федеральный экологический оператор» Госкорпорации «Росатом»;

2. Поляков Евгений Валентинович, гражданин РФ, д.х.н. (1.4.4. Физическая химия), заместитель директора, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Акционерное общество "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина", в своем положительном отзыве, подписанном Смирновым Игорем Валентиновичем, д.х.н., профессором (02.00.14 - радиохимия), старшим научным сотрудником, учёным секретарём (протокол № 65 от 26 апреля 2022 г.) и утвержденном врио генерального директора Русских Иваном Михайловичем, указала, что «...синтез, установление зависимости сорбционно-селективных свойств резорцинформальдегидных смол с повышенной химической стабильностью от условий их получения и разработка новых технологических подходов, которые позволят улучшить физико-химические свойства материалов, и тем самым повысить сорбционный ресурс ионитов, является актуальной задачей для очистки жидких радиоактивных отходов сложного химического состава... . Научная значимость исследования заключается в разработке новых типов сорбентов на основе РФС, отличающихся повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к Cs-137, которые могут рассматриваться как перспективные материалы для переработки высокощелочных ЖРО и КО сложного химического состава. Практическое значение работы состоит в том, что предложена схема синтеза пористых и непористых РФС, которые в сравнении с известными прототипами имеют повышенную устойчивость к окислению в щелочных средах и скорость ионообменного процесса. Разработанные материалы отличаются повышенной эффективностью сорбционного извлечения радионуклида Cs-137 и большим значением эффективного фильтроцикла в сравнении с известными аналогами отечественных и мировых торговых марок...».

В конце отзыва отмечено, что «...диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор, Токарь Эдуард Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.5.15. Экология (химические науки)».

Соискатель имеет всего 96 публикаций, из них 50 статей, 40 тезисов докладов и 6 патентов, по теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах.

входящих в перечень ВАК, 1 патент РФ и 9 тезисов докладов научных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tokar E.A., Tutov M.V., Kozlov P.V., Slobodyuk A.B., Egorin A.M. Effect of the Resorcinol/Formaldehyde Ratio and the Temperature of the Resorcinol–Formaldehyde Gel Solidification on the Chemical Stability and Sorption Characteristics of Ion-Exchange Resins // Gels. 2021. Vol. 7, № 4. P. 239-252.

2. Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Azarova Y.A., Egorin A.M. Synthesis and sorption properties of porous resorcinol–formaldehyde resins prepared by polymerization of the emulsion dispersion phase // Journal Materials Science. 2019. Vol. 54, № 23. P. 14330-14342.

3. Egorin A.M., Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Portnyagin A.A., Tutov M.V. Synthesis of porous resorcinol-formaldehyde resins and study of the their sorption characteristics toward Cs in highly mineralized alkaline media // Radiochimica Acta. 2019. Vol. 107, № 12. P. 1145-1153.

4. Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Matskevich A.I., Egorin A.M. Resorcinol-Formaldehyde Resins for Cesium Removal from Solutions Produced after Processing Spent Ion-Exchangers // Key Engineering Materials. 2020. Vol. 842. P. 107-114.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Отзывы поступили от:

1. к.х.н. **Семенищева В.С.** – доцента кафедры радиохимии и прикладной экологии ФГАОУ ВО Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина;

2. д.х.н. **Милютина В.В.** – с.н.с., зав. лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

3. к.х.н, **Грибовой В.В.** – доцента Департамента химии и материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»;

4. к.т.н. **Савкина А.Е.** – ведущего инженер-технолога ФГУП «РАДОН»;

5. к.х.н. **Винокурова С.Е.** – в.н.с. лаборатории радиохимии ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

6. к.т.н. **Козлова П.В.** – доцента, начальника исследовательской лаборатории по обращению и кондиционированию радиоактивных отходов ФГУП «Производственное объединение «МАЯК».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве к.х.н. **Винокурова С.Е.** указано, что «целесообразно, чтобы переработка таких сложных радиоактивных отходов ..., включала предварительное сорбционное выделение радионуклидов цезия при использовании эффективных, химически и радиационностойких сорбентов, поиск которых продолжается». В отзыве к.х.н. **Козлова П.В.** отмечено, что «Ионообменные смолы с улучшенными характеристиками позволят усовершенствовать существующие методы сорбционной переработки ЖРО сложного химического и радионуклидного состава...». В отзыве к.х.н. **Грибовой В.В.** указано, что «При исследовании химической стабильности материалов по проценту растворения смолы видно, что происходит двукратное

снижение скорости растворения...». В отзыве к.х.н. **Семенищева В.С.** отмечено, что «...автором была разработана серия сорбентов на основе РФС с повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию...». В отзыве к.т.н. **Савкина А.Е.** отмечено, что «...в результате проведённых исследований была установлена зависимость сорбционно-селективных характеристик и химической устойчивости РФС от условий их получения. Предложен способ синтеза высокопористых РФС...». В отзыве д.х.н. **Милютина В.В.** указано, что «...диссертация выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве к.х.н. Винокурова С.Е.: 1. «Отдельные рисунки представлены в небольшом масштабе, что осложняет рассмотрение и оценку полученных данных»; 2. «На рис. 2 и 4 по оси X отложены минуты, а не $\text{Log}(t)$ На рис. 4б приведены значения эффективности извлечения (%), а не коэффициента распределения Cs-137»; 3. «На стр. 7 отмечено, что присутствие K^+ в растворе снижает величину коэффициента распределения Cs-137 на 2 порядка. При этом данные, подтверждающие это заключение, из автореферата неочевидны». В отзыве к.х.н. Козлова П.В.: 1. «Не указаны критерии, согласно которым в качестве порообразователя были выбраны карбонат кальция и толуол»; 2. «Не приведены результаты испытаний на реальных жидких радиоактивных отходах»; 3. «В работе приводятся результаты адсорбции ионов кальция и магния, которые не присутствуют в значимых количествах в реальных щелочных жидких радиоактивных отходах в виде растворимых форм». В отзыве к.х.н. Грибовой В.В.: 1. «Встречаются неудачные фразы»; 2. «...какая концентрация олигомерных и мономерных продуктов наблюдалась в растворе и сравнить с ПДК этих веществ?». В отзыве к.х.н. Семенищева В.С.: 1. «В разделе «Публикации» упомянут журнал «Вопросы радиационной безопасности», в списке публикаций статей этого журнала нет»; 2. «Поясните, с чем связано наличие Ni, Co, Cu и Cr (стабильные или радиоактивные?) в таких отходах, а также какова была удельная активность Cs-137 в этих ЖРО?»; 3. «...какая величина отложена на рисунке 7б по оси ординат? Если это остаточная активность сорбента, то данные по циклам 5, 6 не согласуются с текстом выше...». В отзыве к.т.н. Савкина А.Е.: «В работе не рассмотрен вопрос обращения с отработавшей РФС». В отзыве д.х.н. Милютина В.В.: 1. «В чем причина постепенного накопления Cs-137 в матрице смолы после десорбции при работе в циклах?»; 2. «...в автореферате не приводятся результаты, подтверждающие внутридиффузионный механизм»; 3. «Какова причина образования осадков гидроксидов переходных металлов в матрице сорбентов при пропускании раствора-имитатора кубового остатка?»; 4. «Какой реальный тип ЖРО имитирует модельный раствор состава: $\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$?».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области исследования дезактивации, переработки и захоронения радиоактивных отходов, в области сорбционных процессов и

материалов, внесли значительный вклад в развитие физико-химических основ создания новых органических, неорганических и композиционных материалов, имеют большое число публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов. Ведущая организация, АО "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина", является одним из современных научно-технологических центров, занимается разработкой и исследованием экологически безопасных технологий переработки отработанного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами. Отзыв ведущей организации, содержащий подробную, по главам, характеристику содержания диссертационной работы, высокую положительную оценку актуальности темы исследования, достоверности, новизны, теоретической и практической значимости изложенных результатов, обсужден и одобрен на заседании научно-технического совета АО "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина" в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** новые подходы к получению пористых и непористых резорцинформальдегидных смол, обладающих повышенной химической устойчивостью и эффективностью извлечения радионуклида Cs-137 из жидких высокоминерализованных щелочных радиоактивных отходов;
- **впервые** показано, что увеличение мольного соотношения резорцин/формальдегид приводит к росту скорости ионообменного процесса в 4-6 раз и коэффициента распределения Cs-137 в 4 раза. Определены оптимальные параметры синтеза непористых и пористых образцов РФС, полученных внесением неорганического наполнителя (CaCO₃) и полимеризацией реакционной дисперсионной среды (толуола);
- **изучено** влияние температуры отверждения и мольного соотношения исходных реагентов на степень сшивки полимерной сетки, химическую устойчивость в щелочных растворах и сорбционно-селективные характеристики РФС, в том числе скорость массопереноса внутри матрицы полимера;
- **установлена** зависимость кинетических параметров ионного обмена и химической устойчивости от количества вносимого порообразователя, температуры отверждения полимерного геля и соотношения исходных компонентов реакционной среды.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что полученные в ходе выполнения работы научные результаты расширяют теоретические представления о сорбционных материалах и могут быть использованы для разработки новых сорбентов и расчёта моделей сорбции и десорбции изотопов Cs-137.

Практическая значимость результатов исследования состоит в том, что разработана усовершенствованная схема синтеза резорцинформальдегидных ионообменных смол с улучшенными свойствами. Предложены оригинальные методы получения пористых ионообменных смол, выгодно отличающихся от прототипа

повышенной скоростью ионообменного процесса. С использованием модельных растворов, имитирующих высокощелочные ЖРО сложного химического состава, показано, что полученные материалы отличаются эффективностью сорбционного извлечения радионуклидов Cs-137 и большим значением фильтроцикла в сравнении с прототипом. Разработанные иониты могут быть рекомендованы для практического использования в целях очистки реальных высокощелочных ЖРО сложного химического состава на предприятиях Государственной корпорации «Росатом» (ФГУП «ПО Маяк», ФГУП «РАДОН»), что позволит снизить потенциальные риски радиоэкологического загрязнения при обращении с отходами.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Соискатель проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, обработал и проанализировал полученные экспериментальные данные, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, выступал с докладами на конференциях. Часть физико-химических исследований проведена при участии сотрудников ИХ ДВО РАН.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Токарь Э.А. дал исчерпывающие ответы.


На заседании 24 мая 2022 года диссертационный совет принял решение за решение актуальной в фундаментальном и прикладном отношении проблемы физической химии и экологии создания отечественных селективных органических ионитов для промышленной дезактивации жидких радиоактивных отходов и кубовых остатков щелочного состава, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, присудить Токарю Э.А. учёную степень кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.5.15. Экология (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 23 доктора наук, в том числе 11 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 3 доктора по специальности 1.5.15. Экология и 9 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 3 человека), проголосовали: «за» присуждение учёной степени 24, «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

26.05.2022 г.