



МАЯК  
РОСАТОМ

**Федеральное государственное унитарное  
предприятие «Производственное  
объединение «Маяк»  
(ФГУП «ПО «Маяк»)**

пр. Ленина, д. 31, г. Озерск,  
Челябинская обл., 456784  
Телефон (35130) 3 70 11, 3 31 05,  
факс (35130) 3 38 26  
E-mail: mayak@po-mayak.ru  
ОКПО 07622740, ОГРН 1027401177209,  
ИНН 7422000795, КПП 741301001

УТВЕРЖДАЮ  
Советник генерального директора по  
науке и экологии, докт. техн. наук

Мокров Ю. Г.



03 2024 г.

19.09.2024 № 193-58/1432

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Отзыв на диссертацию

**Отзыв**

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

Диссертация Паламарчук М.С. посвящена весьма важной задаче – изучению методов дезактивации и кондиционирования отработанных ионообменных смол с целью минимизации количества вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению.

Ввиду отсутствия приемлемых технологий кондиционирования ОИОС, в настоящее время эти РАО не перерабатываются и накапливаются на АЭС и других предприятиях атомной промышленности в значительных объемах.

В качестве кандидатных для переработки ОИОС предлагаются две группы методов переработки: прямое отверждение (в цемент, битум, полимеры) и деструкция (сжигание, пиролиз, окисление) с последующим отверждением полученных остатков. Каждый из перечисленных методов имеет ряд недостатков, что обуславливает отсутствие значимого опыта практического применения в промышленном масштабе.

**Целью диссертационной работы** Паламарчук М.С. было изучение физико-химических процессов глубокой дезактивации стиролдивинилбензолных ОИОС и растворения РФС с последующей гидротермальной обработкой (ГТО)

полученных растворов и их сорбционной очисткой для разработки на основе указанных подходов малоотходной схемы кондиционирования ОИОС.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

- Выявлены причины низкой эффективности химической дезактивации ОИОС растворами минеральных кислот. 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 РФС путем их обработки концентрированными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия с последующим ГТО продуктов растворения РФС и извлечением радионуклидов сорбционными методами.
- Уточнен механизм гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА, что позволило сформулировать критерии выбора 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.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в формулировании новых подходов к кондиционированию стиролдивинилбензолных и резорцинформальдегидных ОИОС, обеспечивающих значительное сокращение объемов радиоактивных отходов. Разработаны составы 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 процесса гидротермального окисления ЖРО, содержащих ЭДТА. Разработаны малоотходные схемы кондиционирования ОИОС.

**Достоверность** полученных результатов обеспечена 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 оформлении результатов интеллектуальной деятельности в виде патентов. Содержание указанных публикаций и автореферата соответствует информации, представленной в тексте диссертации.

**Диссертационная работа включает** введение, шесть глав, выводы, список использованных библиографических источников (245 наименований). Общий объем работы составляет 159 страниц машинописного текста, в том числе 60 рисунков и 19 таблиц.

**Во введении** сформулирована актуальность темы диссертационной работы, задачи и цели исследования, показана научная новизна, практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрено строение стиролдивинилбензолных и резорцинформальдегидных смол, раскрыты современные представления о природе селективности РФС к ионам цезия в щелочной среде. Рассмотрено применение ионообменных смол для поддержания водно-химического режима АЭС и очистки ЖРО, а также причины образования на смолах труднорастворимых неорганических отложений. Раскрыты современные представления об ЭДТА как универсальном комплексообразующем агенте, рассмотрена проблема обращения с ЖРО, содержащими ЭДТА. Проведен критический анализ методов, предлагаемых для кондиционирования отработанных смол и переработки ЖРО, содержащих ЭДТА. Раскрыта сущность метода гидротермального окисления и обоснована перспективность его использования для переработки ЖРО, содержащих трудноокисляемые органические соединения. По результатам литературного обзора сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** описаны методики проведения экспериментов и использованных методов анализа. Приведено описание лабораторной установки, характеристика и режимы работы установки ГТО.

**В третьей главе** дана оценка перспектив применения метода гидротермального окисления в схемах кондиционирования резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензолных смол, исходя из того, что ГТО будет использоваться после перевода радионуклидов в раствор для разрушения органических соединений, препятствующих иммобилизации радионуклидов. Предполагается, что в случае химически нестойких РФС перевод радионуклидов в раствор осуществляется растворением матрицы, а в случае химически стойких стиролдивинилбензолных смол – отмывкой специально подобранными растворами, то есть химической дезактивацией. В обоих случаях образованные ЖРО будут содержать органические соединения, которые могут препятствовать иммобилизации радионуклидов в матрицы, твердеющие при условно низкой температуре.

**В четвертой главе** обсуждается предполагаемый механизм гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА и роль пероксида водорода в этом процессе. Исходя из предполагаемого механизма окисления комплексов, рассматривается влияние на иммобилизацию кобальта избытка ЭДТА в растворах и формулируются основные критерии выбора гетерогенных катализаторов ГТО для переработки ЖРО, содержащих комплексы Со-ЭДТА.

**В пятой главе** представлены результаты, полученные при разработке схемы кондиционирования отработанных РФС, включающей растворение матрицы катионита и ГТО трудноокисляемых органических соединений в образованных ЖРО с последующим сорбционным выделением радионуклидов и локализацией их в минимальном объеме сорбента.

**Шестая глава** посвящена разработке схемы кондиционирования стиролдивинилбензолных ОИОС, в основе которой лежит глубокая дезактивация с применением растворов, состав которых подбирается для эффективной десорбции радионуклидов с учётом химической природы отложений на смолах. Представлена итоговая схема, предложенная для кондиционирования ОИОС, включающая блок дезактивации, блок регенерации РФС-М и блок очистки ЖРО. Заложенные в схему технические решения апробированы на образцах реальных ОИОС, подтверждены основные характеристики процессов. Коэффициент сокращения РАО при кондиционировании образца ОИОС превысил 2,5, что в сочетании с высокими коэффициентами дезактивации доказывает перспективность разработанного подхода.

**В заключении** приведены основные результаты и выводы по работе.

Текст диссертации изложен логично и последовательно. Достоверность полученных в работе результатов основана на большом экспериментальном материале и сомнений не вызывает. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

**По тесту диссертации имеются следующие замечания и вопросы:**

1. В разделе 3.2 на Рисунке 20 (стр.80) – не вполне наглядный показатель откладывается по оси У. С учетом того, что в знаменателе у данного показателя существенно различающиеся концентрации реагентов, сравнение кривых сложно сделать.

2. В разделе 5.2 оценивается эффективность разложения органических соединений в растворе после разрушения РФС и утверждается, что это необходимо для более полного сорбционного выделения радионуклидов, на примере кобальта. В то же время, РФС является селективным сорбентом относительно цезия. Происходит ли связывание радионуклидов цезия органическими соединениями в растворе? Возможно, эта проблема комплексования связана только с радионуклидами переходных элементов?

3. В разделе 6.1 нет объяснения, почему дезактивация стиролдивинилбензолных смол от цезия щелочными растворами лучше проходит в присутствии нитрата натрия. Просто констатация факта.

4. В разделе 6.4 при расчете коэффициента сокращения объема учитывался объем непосредственно отложений, сорбентов или всего материала с учетом упаковки (сорбент в фильтрующем картридже, реактор с отработанным катализатором, магнитные отложения в контейнере/фильтр-патроне и т.д.)? При сдаче НО РАО на захоронение объем РАО считают вместе с упаковкой.

5. В разделе 2.4.4 «Сорбция радионуклидов  $^{57}\text{Co}$  из растворов РФС» указано, что метка радионуклида вводилась в готовый раствор РФС. При реализации реального процесса радионуклиды кобальта будут также претерпевать гидротермальное воздействие в условиях указанной системы. Насколько допустим использованный способ моделирования?

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследований. Актуальность работы, а также ее научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений.

Таким образом, представленная диссертационная работа отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а ее автор **Паламарчук Марина Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовил оппонент:

Начальник исследовательской лаборатории ЦЗЛ по обращению и кондиционированию РАО, кандидат технических наук (05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), доцент, Козлов Павел Васильевич

 П.В. Козлов

Название организации: Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «МАЯК».

Адрес: 456784, Челябинская область, г. Озерск, пр-т Ленина, д. 31.


Телефон: (35130) 3 70 11, 3 31 05

Факс: (35130) 3 38 26

Email: [mayak@po-mayak.ru](mailto:mayak@po-mayak.ru)

Телефон рецензента: (35130) 33269

Email рецензента: [cpl@po-mayak.ru](mailto:cpl@po-mayak.ru)

Подпись Козлова Павла Васильевича  заверяю

Заместитель начальника ЦЗЛ  
по науке и технологии

  
подпи

С.А. Лукин

дата

19.03.2024