

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В.Г. ХЛОПИНА»
(АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)**

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО генерального директора
(должность)

Русских И.М.

(подпись руководителя организации)

20 22 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

На диссертационную работу Токаря Эдуарда Анатольевича на тему «Извлечение радионуклидов Cs-137 из высокоминерализованных щелочных сред с применением резорцинформальдегидных смол», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.5.15. Экология (химические науки).

Актуальность темы

В диссертационной работе рассматривается проблема утилизации и переработки жидких радиоактивных отходов различного химического и радионуклидного состава, образованные в ходе выполнения Атомного проекта СССР, а также кубовые остатки АЭС, представляющие собой осветленные части гетерогенных РАО, переработка которых является актуальной, экологически важной задачей. Повышенный солевой состав

(более 100 г/л), щелочная среда и высокая активность, существенный вклад в которую (до 95%) вносят радионуклиды Cs-134,137, ограничивают использование большинства известных высокоэффективных сорбционных материалов в целях очистки ЖРО. По этой причине, проблема извлечения радионуклидов цезия из проблемных ЖРО для последующего захоронения остаётся актуальной.

В качестве перспективных сорбентов в работе рассматриваются резорцинформальдегидные смолы, относящиеся к классу слабокислотных ионитов фенольного типа, обладающих повышенной химической стабильностью, устойчивостью к воздействию комплексообразующих и поверхностно-активных веществ. Однако, не смотря на повышенную избирательность к цезию, материалы подвержены окислению в сильнощелочных жидких средах, которое сопровождается их разрушением и частичной десорбцией радионуклида в раствор.

В связи с этим, актуальной задачей является синтез резорцинформальдегидных смол с повышенной химической стабильностью или разработка новых технологических подходов, которые позволят улучшить физико-химические свойства материалов и тем самым повысить сорбционный ресурс ионитов, с целью очистки ЖРО сложного химического состава.

Научная повизна

В результате проведённых исследований были разработаны новые типы сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол, отличающиеся повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к Cs-137, которые могут рассматриваться как перспективные материалы для переработки высокощелочных ЖРО и КО сложного химического состава. С использованием методов ЯМР, ИК, ТГА и радиоактивных индикаторов установлено влияние параметров синтеза ионитов на степень сшивки полимерной сетки, химическую устойчивость в щелочных растворах и

сорбционно-селективные характеристики резорцинформальдегидных смол (РФС), в том числе на скорость массопереноса внутри матрицы полимера. Определены оптимальные условия синтеза РФС, исследованы кинетические параметры ионного обмена в щелочных средах. Впервые определены оптимальные параметры синтеза пористых образцов РФС, полученных внесением наполнителя CaCO_3 или толуола. В статических и динамических условиях установлены основные закономерности сорбционного извлечения цезия из щелочных растворов ионитами с различной морфологией поверхности. На примере растворов-имитаторов проблемных ЖРО оценена возможность практического применения РФС с повышенной химической стабильностью и скоростью ионообменного процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложена усовершенствованная схема синтеза пористых и не пористых резорцинформальдегидных ионообменных смол, которые в сравнении с известными прототипами имеют повышенную устойчивость к окислению в щелочных средах и скорость ионообменного процесса. Повышенная устойчивость ионитов к окислению формируется вследствие увеличения степени сшивки полимерной сетки в процессе отверждения при заданной температуре, а также за счет выбора оптимального мольного соотношения резорцин/формальдегид на начальном этапе синтеза.

Качественно показано, что полученные материалы отличаются повышенной эффективностью сорбционного извлечения радионуклидов Cs-137 и большим значением эффективного фильтроцикла в сравнении с известными аналогами отечественных и мировых торговых марок.

Полученные материалы имеют существенное значение для развития отечественных технологий в сфере атомной энергетики и могут быть применены на предприятиях Государственной корпорации «Росатом»: ФГУП «ПО Маяк», ФГУП «РАДОН», ФГУП «ФЭО».

Теоретические результаты могут быть также использованы для разработки новых сорбционных материалов и расчета моделей сорбции и десорбции изотопов цезия-134,137. Показано, что иониты с улучшенными свойствами могут быть рекомендованы для практического использования в целях очистки проблемных ЖРО от радионуклидов Cs-137 при повышенных скоростях пропускания раствора.

Общее содержание работы

Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включает 51 рисунок, 30 таблиц. Список литературы включает 186 ссылок на отечественные и зарубежные научные работы.

Во введении даётся обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, проанализирована степень проработанности исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

В главе 1 представлены характеристики различных типов радиоактивных отходов, сложный химический состав которых препятствует сорбционному извлечению радионуклидов Cs-134/137. Представлен анализ научно-технической и патентной литературы, отражающий современное состояние работ, посвященных проблемам извлечения радиоцезия из жидких радиоактивных отходов с помощью природных и синтетических сорбционных материалов. Рассмотрены и обобщены сведения по сорбции и концентрированию Cs-137 из высокоминерализованных жидких сред с помощью фенолоальдегидных ионообменных смол, среди которых резорцинформальдегидные смолы обладают наилучшими сорбционно-селективными характеристиками.

В главе 2 «Экспериментальная часть» дана характеристика используемых материалов, реактивов и модельных растворов, объектов

исследования и способов их получения, методов физико-химического исследования, использованных при выполнении работы. Представлены методики проведения сорбционных экспериментов, способов оценки экспериментальных данных. Особенности молекулярной структуры и состава были изучены с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии. Характер и особенности морфологии поверхности ионитов изучали с помощью растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа. Исследование удельной поверхности материалов проводили с помощью газосорбционного анализатора. Анализ растворов на содержание стабильного изотопа Cs и других металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре. Активность радионуклида Cs-137 определяли радиометрическим методом.

Химическую и термическую устойчивость смол косвенно оценивали по результатам термогравиметрического анализа, ЯМР ^{13}C , а также по кинетическим кривым сорбции Cs-137.

В главе 3 представлены результаты исследования зависимости сорбционно-селективных параметров извлечения Cs, а также химической устойчивости РФС от условий синтеза ионитов. Представлены результаты и обсуждение влияния температуры отверждения геля полимера в диапазоне 105 – 250 °С на физико-химические характеристики, в том числе сорбционно-селективные. На основании полученных экспериментальных результатов установлено, что с повышением температуры отверждения РФС улучшаются сорбционно-селективные характеристики и химическая устойчивость к воздействию щелочных растворов с $\text{pH} \geq 13$. Представлены результаты и обсуждение влияния мольного соотношения резорцин/формальдегид (Р/Ф) на физико-химические и сорбционно-селективные характеристики РФС. Приведены результаты испытаний образцов РФС, показавших наилучшие характеристики в растворах, имитирующих проблемные ЖРО. Экспериментально обоснован оптимальный режим синтеза ионитов.

В главе 4 предложены способы получения пористых РФС путем предварительного внесения в жидкую олигомерную смесь порообразователя в виде порошка CaCO_3 , а также толуола с последующим эмульгированием в присутствии ПАВ. Приведены результаты исследования зависимости сорбционных свойств пористых РФС, от количества вносимого в жидкую олигомерную смесь наполнителя на этапе получения ионита. Приведены результаты исследования термодинамических свойств полученных материалов, а также сорбционные характеристики ионитов полученные в статических и динамических условиях сорбции цезия из модельных растворов имитатов ЖРО.

Научные положения сформулированы точно и согласуются с **выводами** исследования, которые подтверждены экспериментальными результатами, достоверно полученными и представленными в тексте работы. Выводы диссертационной работы соответствуют поставленным задачам и цели исследования.

Материалы диссертации были опубликованы в 18 научных работах, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 1 патент РФ на изобретение и 9 тезисов докладов российских и международных конференций. Публикации соответствуют содержанию работы.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

В диссертационной работе приводятся сведения, что в качестве порообразователя применяются карбонат кальция и толуол, которые предварительно вносят на этапе синтеза в жидкую олигомерную смесь с последующей полимеризацией. Однако Автор ограничивается только тремя образцами для карбоната кальция и двумя для толуола. Возможно, следовало бы оценить сорбционные характеристики смол с меньшим содержанием порообразователей.

Автор приводит сведения, что в динамических условиях при многократном повторении циклов сорбции и десорбции происходит постепенное накопление цезия в ионообменной смоле. Автору следовало бы рассчитать суммарный объем очищенных жидких радиоактивных отходов до того момента, когда ресурс смолы будет исчерпан. Также не затрагиваются вопросы дальнейшей утилизации отработанных резорцинформальдегидных смол.

Автор приводит сведения, что в процессе окисления резорцинформальдегидной смолы происходит ее деполимеризация. Однако, в работе не приводятся сведения о составе продуктов растворения смолы. Возможно, как и в случае ферроцианидных сорбентов, происходит образование коллоидных частиц, что и становится причиной снижения эффективности очистки раствора.

В диссертационной работе приведены сведения, что температура 210 °С является оптимальной с точки зрения сшивки полимерной сетки при длительности тепловой обработки в 6 часов. Однако автор не приводит объяснения, почему выбрана именно такая длительность тепловой обработки.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую ценность результатов диссертационной работы. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, отличающейся актуальностью, научной и практической значимостью. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация Токаря Э.А. отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук (п.9-14 «Положение о присуждении учёных степеней», утв. Постановлением Правительства России от 24.09.2013 г. № 842). Токарь Эдуард Анатольевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.5.15. Экология (химические науки).

Диссертационная работа обсуждена, отзыв рассмотрен и одобрен на заседании научно-технического совета АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», протокол № 65 от «26» апреля 2022 года.

Смирнов Игорь Валентинович

Учёный секретарь,

Доктор химических наук (02.00.14 - радиохимия), старший научный сотрудник

Тел.: +7 (921) 949-43-13

E-mail: igor_smirnov@khlopin.ru



Handwritten signature and date stamp: 26.04.22

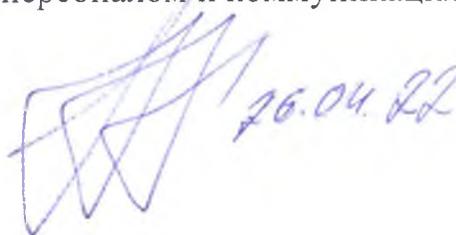
Подпись Смирнова И.В. заверяю:

Лужбин Кирилл Сергеевич

Начальник управления по работе с персоналом и коммуникациям

Тел.: +7 (812) 346-90-29 доб. 4020

E-mail: ksluzhbin@khlopin.ru



Handwritten signature and date stamp: 26.04.22

Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, 2-ой Муринский проспект, дом 28

Телефон: (812) 346-90-29

E-mail: radium@khlopin.ru; office@khlopin.ru