

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата наук Бахия Тамуны на тему: «Углеродные материалы для извлечения радионуклидов и органических веществ из техногенных и природных растворов» по специальностям: 1.4.13 Радиохимия, 1.4.15 Химия твердого тела

Диссертационная работа Бахия Тамуны посвящена проблеме обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) с целью минимизации их объемов. Для успешного решения данной проблемы необходимо развитие новых методов извлечения радионуклидов и других компонентов, в частности, остатков экстрагентов из растворов от переработки облученного ядерного топлива. Данная задача может быть решена с использованием углеродных материалов, которые обладают развитой системой пор, высокой удельной поверхностью, а также возможностью химического модифицирования поверхности, что позволяет получать материалы, обладающими рядом специфических характеристик. Высокая электропроводность углеродных материалов позволяет использовать их в ряде электрохимических процессов, в частности при емкостной деионизации водных растворов. К дополнительным достоинствам углеродных материалов относятся их низкая токсичность, возможность получения из доступного природного сырья и возможность утилизации путем сжигания. Все это свидетельствует о том, тематика данной диссертации, направленная на синтез и изучение физико-химических характеристик углеродных материалов для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов является весьма важной и актуальной.

**Целью** данной работы стал поиск углеродных материалов с заданными характеристиками для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов.

В процессе выполнения работы автором были получены и охарактеризованы углеродные материалы с заданными свойствами; выявлены закономерности сорбции органических веществ на примере трибутилфосфата (ТБФ) на поверхности углеродного материала из техногенных растворов; определены характеристики материалов, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов из водных растворов; определены закономерности процессов емкостной мембранной деионизации (ЕМД) при использовании различных материалов электрода, применимых для неселективной очистки природных и техногенных растворов.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

1. Впервые было показано, что именно восстановленные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью могут быть использованы для извлечения ТБФ из разбавленных растворов азотной кислоты.
2. Был предложен новый метод окисления углеродных материалов, увеличивающий содержание преимущественно карбоксильных групп.

Установлено, что увеличение количества карбоксильных групп в углеродном материале увеличивает сорбцию U(VI).

3. Впервые был предложен метод получения электропроводящего гидрофильного композитного аэрогеля из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок без каких-либо добавок, позволяющий получить материал с низкой плотностью и необходимым сочетанием мезо- и макропористости, а также минимальным вкладом микропор.

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в том, что синтезированные углеродные материалы с высокими значениями удельной площади поверхности эффективны для очистки азотнокислых растворов от растворенного ТБФ, что делает их перспективными для очистки технологических растворов от экстрагента. Предложенный в работе процесс десорбции открывает возможность повторного использования разбавленных растворов и самих сорбирующих материалов. Получены рекордные значения коэффициента распределения ТБФ  $K_d$   $22500 \pm 1400$  мл/г из 0,5М HNO<sub>3</sub>. Был предложен метод модификации углеродных материалов, приводящий к увеличению доли карбоксильных групп на поверхности, который может использоваться и для активации материала, полученного из дешевого природного сырья. Данный метод позволяет значительно снизить стоимость высокоэффективных сорбентов для катионных форм радионуклидов. Впервые были получены значения по сорбционной емкости для U(VI), равные  $7040 \pm 520$  мкмоль/г. Создана и экспериментально исследована электрохимическая ячейка, позволяющая изучать динамический процесс емкостной мембранной деионизации водных растворов. Данная ячейка может быть использована для очистки соленоватых растворов и трапных вод. Также стоит упомянуть, что в настоящее время совместно с Тамбовским государственным технологическим университетом осуществляется внедрение разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации в технологические процессы при решении вопросов очистки промышленных стоков и морской воды в компании АО «Газпромнефть».

Диссертация состоит из введения, списка сокращений, основной терминологии в области углеродных материалов, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Материал диссертации изложен на 160 страницах, содержит 119 рисунков и 25 таблиц, в списке цитируемой литературы 218 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость, апробация, структура и объем, публикации.

**В обзоре литературы** приведено описание и характеристика основных классов используемых углеродных материалов, приведены история создания данных материалов и возможные применения в процессах емкостной деионизации водных растворов, для сорбции катионов радионуклидов, для решения проблемы

загрязнения ТБФ азотнокислых растворов при экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива. Также в работе описаны научные аспекты и принципы данных сфер применения.

В **экспериментальной части** подробно описаны методики получения углеродных материалов, используемых в работе, приведен весь спектр методов исследования и характеристики полученных углеродных материалов и получаемых растворов, а также описаны установки и методики проведения экспериментов по сорбции органических веществ, различных радионуклидов и емкостной мембранной деионизации водных растворов.

**Обсуждение результатов** разделено на 3 главы. 1-я глава посвящена сорбции трибутилфосфата на углеродных материалах, где определена ключевая роль удельной площади поверхности в вопросах извлечения органических загрязнителей. Подтверждена эффективность методики десорбции сорбированного ТБФ с поверхности синтезируемых материалов для возможности повторного использования сорбентов. Во 2-й главе были изучены процессы извлечения различных радионуклидов из водных растворов с использованием углеродных материалов, характеризующиеся большим вкладом карбоксильных групп. Обсуждена роль удельной площади поверхности и степени окисленности в вопросах очистки природных и техногенных растворов. 3-я глава посвящена емкостной мембранной деионизации водных растворов, где определены параметры процесса и характеристики углеродных материалов, необходимых для реализации процессов ЕМД.

Диссертационная работа соответствует специальностям: 1.4.13 Радиохимия, 1.4.15 Химия твердого тела, а именно следующим ее направлениям: экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии; химия ядерного топлива; научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами; разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

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

1. С.80. В уравнении Генри:  $S = K_d \cdot C$ , S обычно называют не сорбцией, а емкостью.
2. С.81-82. Диссертантом не определено значение площади удельной поверхности углеродных материалов после контакта с 3М азотной кислотой. Возможно, факт снижения сорбции ТБФ связан с уменьшением площади поверхности.
3. С.83. Автором утверждается, что «...в технологическом цикле после экстракционных процессов в азотнокислом растворе могут содержаться...

следовые содержания радионуклидов». Однако, рафинате Пурекс-процесса осколочные радионуклиды содержатся в весовых количествах, от граммов до десятков грамм на литр.

4. Там же. Чем обусловлен выбор  $^{241}\text{Am}$  (III) для изучения сорбции? В продуктах радиохимических производств присутствуют в значительно более высоких концентрациях радионуклиды цезия, стронция, РЗЭ, циркония, платиновых и др. металлов.
5. С.84. Потеря массы на термогравиметрической кривой образцов, насыщенных ТБФ при температурах около  $300^\circ\text{C}$  диссертант связывает с процессом разложения сорбированного ТБФ. Однако, при этой температуре, особенно в инертной среде происходит не разложение, а испарение ТБФ, температура кипения которого составляет  $289^\circ\text{C}$ .
6. С.88. При регенерации углеродных материалов а-биочар и а-ВОГ путем температурной обработки и последующей промывки водой емкость по ТБФ для этих сорбентов снижается примерно на 40 и 20% соответственно. Без проведения более длительных экспериментов утверждение диссертанта о промышленном применении углеродных материалов с повторным их использованием является несколько преждевременным.
7. С.131 На рисунке 3.62 при емкостной мембранной деионизации солесодержание раствора снижается до 0,2 г/л, а затем снова начинает увеличиваться. Можно ли этот процесс называть деионизацией, которая предусматривает значительно более глубокое обессоливание?

Однако, указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, выполненной на высоком экспериментальном и научном уровне с использованием современных физико-химических методов анализа. Достоверность и новизна научных положений и выводов, основана на большом экспериментальном материале и сомнений не вызывает. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Законченность и полноту исследования подтверждают наличие 8 публикаций, из них 6 статей – в рецензируемых научных журналах. Практическая значимость подтверждена двумя патентами Российской Федерации. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальностям: 1.4.13 Радиохимия (по химическим наукам), 1.4.15 Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций

на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Бахия Тамуна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 1.4.13 Радиохимия, 1.4.15 Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Милютин Виталий Витальевич

02.12.2024 г.

*Дата подписания*