

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

Актуальность темы и цель работы.

Оптимизация процессов переработки и утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) представляет собой «вечно живую» тему ядерной энергетики. Разнообразие технологических процессов на стадиях добычи урана, производства ядерного топлива, деятельности атомных электростанций, переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) приводит к образованию отходов различного химического состава. Это определяет актуальность разработки новых материалов и подходов к извлечению содержащихся в ЖРО компонентов. Во-первых, это извлечение радионуклидов, которые могут присутствовать в различных физико-химических формах в зависимости от элемента и жидкой среды. При этом для большинства актинидов и продуктов деления характерно присутствие в водных растворах в виде катионов. Во-вторых, использование жидкостной экстракции при переработке ОЯТ приводит к частичному поступлению в водные растворы органических веществ (экстрагентов, растворителей), что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними и требует решения задачи их извлечения. Среди новых подходов к извлечению содержащихся в ЖРО компонентов стоит выделить такой метод как ёмкостная деионизация, который поможет в процессе удаления из жидких отходов максимально возможного количества воды и получении радиоактивного концентрата в минимальном объеме, что позволит значительно уменьшить объемы вторичных отходов.

Углеродные материалы перспективны для решения многих актуальных научно-технических задач. К основным достоинствам этих материалов относятся высокие значения удельной площади поверхности, низкая токсичность, низкий удельный вес и даже возможность сжигания для минимизации объема вторичных отходов. Другим достоинством углеродных материалов является возможность их получения/синтеза из недорогого доступного сырья. Возможность существования углерода в различных формах, а также легкость модификации и активации его поверхности обеспечивает привлекательность данного класса материалов.

Таким образом, поставленная **цель работы** – поиск углеродных материалов с заданными характеристиками для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов, несомненно **является актуальной**.

Для достижения поставленной цели соискателем были выбраны основные **задачи**, заключающиеся в получении и характеристике углеродных материалов с заданными свойствами; выявлении закономерностей сорбции органических веществ на примере трибутилфосфата (ТБФ) на поверхности углеродного материала из техногенных растворов; определении характеристик материалов, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов из водных растворов; определении закономерностей процессов емкостной мембранной деионизации (ЕМД) при использовании различных материалов электрода, применимых для неселективной очистки природных и техногенных растворов.

Научная новизна работы 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. Эмпирическим путем становлено, что именно карбоксильные группы в углеродном материале способствуют сорбции U(VI).

3. Впервые был предложен метод получения электропроводящего но в то же время гидрофильного композитного аэрогеля из восстановленного оксида графена (ОГ) и углеродных нанотрубок без каких-либо добавок, характеризуемый низкой плотностью и необходимым сочетанием мезо- и макропористости, а также минимальным вкладом микропор.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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 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 HNO₃.

Предложен метод модификации углеродных материалов, приводящий к увеличению доли карбоксильных групп на поверхности, который может использоваться для активации как восстановленного оксида графена, так и 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 ± 520 мкмоль/г.

Сконструирована и экспериментально опробована электрохимическая ячейка, позволяющая изучать динамический процесс емкостной мембранной деионизации водных растворов. Данная ячейка может быть использована для очистки солоноватых растворов и трапных вод. Создана и апробирована математическая модель для описания процессов деионизации при применении углеродных аэрогелей с развитой структурой пор в качестве электродов, которая позволяет оценить перспективность материалов для процессов электросорбционной очистки.

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».

Объем и структура работы.

Работа изложена на 160 страницах текста и состоит из введения, списка сокращений, основной терминологии в области углеродных материалов, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, приложения и благодарностей. Список цитируемой литературы насчитывает 218 наименований. Работа содержит 25 таблиц и 119 рисунков.

Работа прошла необходимую апробацию в научном сообществе. Результаты исследований отражены в 6 статьях и 2 патентах. Результаты работы были также представлены в виде устных и стендовых докладов на 20 международных и российских конференциях.

К апробации данной работы можно также отнести использование ее результатов при разработке установок по очистке промышленных стоков и опреснения морской воды компанией АО «Газпромнефть».

Диссертационная работа Бахия Т. 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.

При ознакомлении с текстом работы возникли **следующие вопросы и замечания:**

1. Литературный обзор.

1.1) Стр. 7. ОУНТ с диаметром «до нескольких десятков нм» не может существовать.

1.2) Стр. 13. Метод Броди « $KClO_4 + \text{дымящая } HNO_3$ ». На самом деле метод включает $KClO_3$, а не $KClO_4$.

1.3) Стр. 19. Соискатель неправильно трактует механизм реакции окисления графита по методу Хаммерса: «*графит интеркалируется концентрированной азотной кислотой... которая образуется при взаимодействии концентрированной серной кислоты с нитратом натрия.*» Неверное утверждение. Графит интеркалируется исключительно серной кислотой.

1.4) Излишнее по мнению оппонента внимание в литобзоре уделено способам получения ОГ «снизу-вверх». Такими методами можно получить квантовые точки и подобный материал, но не оксид графена, листы которого должны иметь латеральный размер >100 нм и типичную для ОГ структуру из графеновых и окисленных доменов. Это создает у неподготовленного читателя неверное представление о реальных способах получения ОГ. Тем более что в работе соискатель использует только классический ОГ.

1.5) Значительную часть литобзора составляет описание способов восстановления ОГ. Однако здесь содержатся неточности. Соискатель использует термин «термическое восстановление ОГ» вслед за массой публикаций подготовленных исследователями из “materials” сообщества. Однако в квалификационной работе по специальности «химия» следовало по крайней мере сделать оговорку о том что на самом деле данный процесс представляет собой «разложение» или же в терминах окислительно-восстановительных реакций - диспропорционирование. Также соискатель упоминает «*использование органических восстановителей на примере этанола, 2-пропанола, метанола, ацетона.*» Данные вещества не являются восстановителями и не могут сами по себе приводить к восстановлению ОГ.

2. Экспериментальная часть.

2.1) Стр.59, раздел 2.2.1 не позволяет понять и воспроизвести методику приготовления биочара.

2.2) Стр. 61. Раствор персульфата аммония с концентрацией 10 г/л не является «насыщенным».

3. Обсуждение результатов.

Имеются проблемы с характеристикой использованных и синтезированных материалов методами КРС спектроскопии и РФЭС.

3.1) На стр. 78 соискатель верно отмечает что КРС спектроскопия не информативна для характеристики аморфных углеродных материалов, к каковым относятся и ОГ и все его производные в виду высокой плотности дефектов. Тем не менее, ниже на стр. 95-97 приводится расчет размерности графеновых фрагментов на основе формулы взятой из источника [176]. Данная формула может быть использована только для графенов с низкой плотностью дефектов, в КРС спектре которых D и G моды являются однокомпонентными и потому узкими Лоренцовскими. В спектрах ОГ и ВОГ эти сигналы уширенные так как состоят из нескольких компонентн, а размер бездефектных графеновых доменов в реальности почти на порядок ниже значений, полученных соискателем, и приведенных в диссертации.

3.2) Стр. 98. «Спектр $C1s$ чистого меламина (рисунок 3.26) состоит из четырех основных компонентов: $C-C (sp^3)$ (284,9–285,5 эВ); $C-O$ (286,7–287,0 эВ); $N=C(-N)-N$, $O=C-O$, $O=C-N$ (288,2–288,3 эВ).» См. также Табл. 15. Степень конденсации и точный состав меламина-формальдегидной смолы, называемой соискателем «чистым меламином» не известны. Однако, данный материал однозначно не должен содержать $C-C$ связи, а только $C=N$ и $N-C(H_2)-N$. Судя по положению пика (обозначенного на Рис.3.26 как $C-C$) степень конденсации довольно глубокая, и материал содержит преимущественно $C=N$ углерод. Этим и объясняется положение основного пика примерно при 285.4 эВ, а не при 284.6 эВ как следует ожидать для $C-C$ углерода. Также на рис. 3.26, для ВОГ-модифицированных образцов не правильно произведена деконволюция интегрального спектра. Судя по Рис. 3.24, ВОГ составляет лишь незначительную часть композитного материала, а значит сигнал $C-Csp^2$ (а его источником в композитном материале может быть только ВОГ) не может составлять столь большую долю интегрального $C1s$ спектра, как это представлено на рисунке и в таблицах. Также компонент $C-Csp^3$ для исследуемых материалов не должен находиться при более высоких энергиях связывания, нежели $C-Csp^2$. Что по

мнению соискателя является источником C-Csp³ атомов? Какова степень окисления углерода в этих фрагментах?

3.3) Возникают вопросы с результатами экспериментов по сорбции.

Стр. 80, Табл 5. Обращает на себя внимание огромные значения коэффициента распределения при изучении сорбции ТБФ. Полученные в работе значения более чем на порядок превосходят литературные данные [167]. Причем это зарегистрировано даже при использовании известных коммерческих продуктов. Например, активированный углерод Kuraray Co и пористый углерод ACS Material продемонстрировали коэффициент распределения соответственно в 17(!) и 7 раз более высокий, чем активированный уголь в работе [167]. Это при том что данные материалы по своей природе не должны сильно отличаться друг от друга. Оппонент не нашел в диссертации попыток объяснения данного феномена. Возможно разница обусловлена не столько самим материалом, сколько различием в методиках определения сорбционной емкости. Для объяснения/подтверждения столь большой разницы с литературными данными следовало протестировать хотя бы один-два из литературных образцов в экспериментальных условиях данной работы. Без подобных контрольных экспериментов, представленные данные вызывают вопросы, на которые, к сожалению, в работе нет ответа.

Технические замечания.

- 1) Отсутствует единообразие в названии методов. Растровая и сканирующая микроскопия. Рамановская спектроскопия и спектроскопия КРС.
- 2) Ссылки 197 и 200 являются одной и той же работой.
- 3) Довольно частые орфографические ошибки в виде неправильных падежных окончаний и глагольных форм.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на основные сделанные в работе выводы, и потому не умаляют значимости диссертационного исследования. 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:

Димиев Айрат Маратович

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник,

руководитель научно-исследовательской лаборатории «Материалы для зеленой энергетики» Химического института им. А.М. Бутлерова

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.21 – Химия твердого тела.

Димиев Айрат Маратович



28.11.2024 года