

ВІДГУК ОФЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

головного наукового співробітника Державної установи

«Інститут геохімії навколишнього середовища

Національної академії наук України»

доктора технічних наук, професора

Родіонова Валерія Євгеновича

на дисертаційну роботу Ярошенка Костянтина Костянтиновича «Екологічна безпека процесів вилучення радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів природними та модифікованими сорбентами» подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами, планами, темами. В дисертаційній роботі окреслено актуальну проблему екологічно безпечного поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ). Зазначено, що в сховищах тимчасового типу зберігається тисячі кубічних метрів РРВ, які потребують обґрунтування, розробки та комбінування нових методів їх переробки. Сховища тимчасового типу на атомних електростанціях (АЕС) заповнені більш ніж на 76%. Такі відходи зберігаються у вигляді сольового плаву, що є гострою проблемою екологічної безпеки з огляду на те, що вони не придатні до безпечного довгострокового зберігання та захоронення з ряду причин. Оскільки немає готових рішень та інфраструктури поводження із зазначеними відходами, розробка наукових основ екологічно безпечних методів поводження з РРВ є важливим науково-практичним завданням. Окрім того, таке завдання повністю відповідає стратегії поводження з радіоактивними відходами в Україні, а безпечне поводження з такими відходами необхідне для забезпечення екологічної безпеки подальшої експлуатації АЕС. Відкладання рішення даної проблеми на майбутнє є загрозою негативного радіаційного впливу на довкілля та людину, що може статися в результаті міграції радіонуклідів в навколишнє середовище.

Автор у своїй дисертаційній роботі пропонує схему з комбінацією методів сорбційного вилучення радіонуклідів природними і модифікованими сорбентами та деструкцію органічних комплексоутворювачів, які містяться в РРВ. Останнє необхідно для забезпечення можливості вилучення Co і Mn, які перебувають у стійких та розчинних комплексах з органічними комплексоутворювачами. Крім того,

критерії приймання на довгострокове зберігання чи захоронення радіоактивних відходів виключають наявність в них органічних речовин.

Актуальність теми дисертації обґрунтована автором та виконана відповідно до стратегії поводження з радіоактивними відходами в Україні, концепції національної екологічної політики України на період до 2020 року та іншим нормативно-правовим документам. Робота виконувалась відповідно до п'ятирічних бюджетних наукових тем Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» та іншими господарсько-договірними темами в період 2010 - 2020 р.р., у яких здобувач був одним з виконавців.

Відповідність мети, об'єкту, предмету та завдань дослідження паспорту спеціальності.

Мета, об'єкти, предмети та завдання досліджень дисертаційної роботи відповідають паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека за напрямками досліджень: п. 3 «Удосконалення існуючих, створення нових екологічно безпечних технологічних процесів та устаткування, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля. Екологічний аудит, екологічний менеджмент» та п. 6 «Обґрунтування наукових засад безпечного видобування, зберігання, технології переробки, транспортування, захоронення, знешкодження радіоактивних та інших шкідливих речовин».

Ступінь обґрунтованості і достовірність основних наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень і висновків, представлених у дисертації базується на використанні надійних класичних методів дослідження, таких як: атомно-адсорбційна спектроскопія; β -спектрометрія; порошкова рентгенівська дифрактометрія; електронна мікроскопія; дериватографія; інфра-червона спектроскопія; потенціометрія; метод послідовного вилуговування радіонуклідів. Для досліджень, викладених в роботі характерна відтворюваність результатів. Поставлені в роботі завдання відповідають обраній методології та методикам досліджень. Результати досліджень опубліковані у фахових виданнях, у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз, представлені у вигляді тез та статей на конференціях. Наявні акти впровадження результатів роботи у народне господарство.

Наукова новизна роботи. Основні одержані в роботі нові наукові результати:

- у дисертації стверджується, що постійне підтримування значень рН у сильно лужному діапазоні є умовою для найбільш ефективної деструкції озonom органічних компонентів РРВ, бажано способом безперервного підлюговування. Процес деструкції протікає в два етапи: швидкий та повільний;

- у дисертації як наукову новизну наведено, що за всіма дослідженими параметрами (ступеню сорбції, міцністю фіксації, швидкістю встановлення сорбційної рівноваги) найбільш ефективним щодо Sr, Co та Mn є Na-модифікований бентоніт Черкаського родовища, а щодо ^{137}Cs – лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища;

- у дисертації показано, що зі збільшенням ступеню сорбції досліджуваних радіонуклідів зростає міцність фіксації радіонуклідів. Отже, для найбільш ефективних сорбентів характерна вища міцність фіксації радіонуклідів, а частка водорозчинно-сорбованих радіонуклідів мінімальна для всіх досліджених сорбентів;

- у дисертації проведено оцінку адекватності деяких математичних моделей кінетики сорбції Cs, Sr, Co, Mn двома визначеними експериментально найбільш ефективними сорбентами використовуючи 11 параметрів адекватності та стверджується, що модель кінетики складних хімічних процесів є найбільш адекватною та універсальною моделлю;

- у дисертації запропоновано концептуальну блок-схему дезактивації не упарених РРВ з використанням озонолітичної деструкції органічних компонентів на підготовчому етапі та сорбційного методу вилучення радіонуклідів на основному етапі.

Оцінка висновків здобувача щодо значущості його праці для науки та практики. Результати експериментальних досліджень та математичне моделювання виконане та представлено у роботі дисертанта має важливе значення для науки в області екологічно безпечного поводження трапними водами АЕС, зокрема вивчення озонолітичної деструкції органічних компонентів РРВ та нових сорбційних методів дезактивації РРВ, використовуючи природні та модифіковані сорбенти.

Практичне значення і цінність дисертаційної роботи полягає у тому, що отримані результати можна використати для розробки нової, екологічно безпечної схеми поводження з РРВ АЕС, яка дасть змогу зменшити об'єм РРВ та перевести їх у стан, придатний до довгострокового

зберігання і захоронення. Також, в процесі роботи проведено удосконалення методики визначення активності радіонуклідів у пробах (у рідкому та твердому станах) методом β -спектрометрії і систему радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу.

Впровадження результатів дисертаційної роботи підтверджено відповідними актами впровадження НДР у народне господарство: ДП «Бар'єр» (12.09.2012 р.); на Смолінській шахті ДП «Східний ГЗК» (01.09.2017 р.; 16.07.2018 р.); на Новокостянтинівській шахті ДП «Східний ГЗК» (21.09.2017 р.; 16.07.2018 р.); на Сафонівському урановому родовищі, ТОВ «Атомні енергетичні системи України» (14.02.2018 р.; 15.03.2018 р.; 14.02.2019 р.).

Оцінка змісту дисертації (по розділах), її завершеність у цілому, відповідність оформлення дисертації вимогам, затвердженим МОН України.

Дисертація складається із одного тому: основної частини та 6 додатків. Основна частина містить вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, який містить 151 найменування. Її викладено на 149 сторінках основної частини. Вона містить 18 таблиць і 33 рисунки.

У Вступі обґрунтовано тему дисертації, мету та основні задачі для вирішення, охарактеризовано фактичний матеріал та методи досліджень, показано наукову новизну, практичну значимість, наведено інформацію про апробацію та практичне впровадження результатів роботи та її наукову апробацію, зазначено особистий внесок автора.

У першому розділі «Сучасний стан вивченості проблеми екологічної безпеки вилучення радіонуклідів з РРВ» проаналізовано наукову літературу та сучасний стан вивченості проблеми екологічної безпеки поводження з РРВ АЕС. Обґрунтовано необхідність деструкції органічних компонентів та вилучення радіонуклідів з трапних вод АЕС сорбційним методом. Наведено інформацію про походження, характеристику та класифікацію РРВ АЕС України запропоновано комбінацію методів дезактивації. Описано екологічну безпеку операцій поводження з РРВ на АЕС. Наведено огляд та аналіз різних методів дезактивації радіоактивних відходів. Показано, що в Україні проблема дезактивації трапних вод АЕС дотепер практично не вирішена.

У другому розділі «Об'єкти та методи досліджень» наведено схему дисертаційних досліджень, характеристику досліджуваних об'єктів, склад модельного розчину, що використовувався у роботі для імітації трапних вод АЕС, приведено перелік використаних сорбентів, їх хімічний та

мінеральний склад, проаналізовано ряд методів та методик для проведення досліджень. Описані методи досліджень, які застосовували в роботі: β -спектрометрія, атомно-абсорбційна спектроскопія, потенціометрія, визначення хімічного споживання кисню (ХСК) та методика послідовного вилуговування радіонуклідів.

У роботі було використано наступні природні та модифіковані сорбенти: природний та модифікований содою бентоніти, палигорськіт Черкаського родовища; бентоніт Горбківського родовища; чеський бентоніт «Black Hill»; чеський бентоніт «Rokle»; природний, лужно- та кислотно-модифіковані цеоліти Сокирницького родовища.

Наведено опис лабораторної модифікації цеолітів: кислотна модифікацію цеоліту Сокирницького родовища проводили в лабораторних умовах наступним чином: реагент – соляна кислота 20%, час обробки – 2 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2; лужна модифікація – реагент NaOH – 5,5 %, час активації – 2,75 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2.

У третьому розділі «Екологічна безпека процесів деструкції органічних компонентів РРВ озonom» наведено результати дослідження озонолітичної деструкції органічних компонентів РРВ (0,01М розчини ЕДТА та щавлевої кислоти) кожен окремо та в складі модельного розчину не упарених РРВ. Встановлено, що постійне підлогування розчинів для підтримання величини рН у сильно лужному діапазоні, дозволяє досягнути найвищої ефективності деструкції органічних комплексуютьовачів озonom, оскільки в процесі відбувається значне зниження величини рН розчину, що в свою чергу призводить до зниження ефективності деструкції. Виокремлено швидкий та повільний етапи процесу деструкції озonom органічних компонентів модельного розчину.

У четвертому розділі «Екологічна безпека процесів сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами з РРВ» наведено результати дослідження кінетики сорбції радіонуклідів з модельного розчину не упарених РРВ природними і модифікованими алюмосилікатами – глинами та цеолітами. Сорбцію проводили з модельного розчину як в статичних умовах (всі сорбенти) так і в динамічних умовах (природний та лужно-модифікований цеоліти). Модифікацію цеоліту Сокирницького родовища кислотним та лужним способом зроблено автором безпосередньо в лабораторії. Також проведено досліджено сорбції радіонуклідів найефективнішими, модифікованими сорбентами (бентоніт та цеоліт) з модельного розчину, в якому були наявні органічні

комплексоутворювачі, та який пройшов стадію попередньої обробки озоном.

Доведено, що в умовах експерименту найефективнішим сорбентом при сорбції Cs є лужно-модифікований цеоліт, а щодо Sr, Mn та Co – Na-модифікований бентоніт. Для найбільш ефективних сорбентів встановлений найменший час досягнення сорбційної рівноваги та найміцніша фіксація радіонуклідів. Таким чином, модифікація бентонітів (розчином NaHCO_3) та цеолітів (розчином NaOH) збільшує сорбційну ємність, швидкість сорбції, ступінь сорбції та міцність фіксації радіонуклідів.

У п'ятому розділі «Математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів та обґрунтування екологічно безпечної концептуальної блок-схеми дезактивації РРВ АЕС» наведено результати математичного моделювання кінетики сорбції радіонуклідів визначеними в розділі 4 найбільш ефективними сорбентами (Na-модифікованим бентонітом Черкаського родовища та модифікованим лугом цеолітом Сокирницького родовища) дифузійними та хімічними моделями (7 моделей) та зроблено оцінку адекватності їх застосування. Визначено, що найбільш адекватною та універсальною моделлю за даних умов є модель кінетики складних хімічних процесів. Дифузійні моделі оцінено як такі, що не можна використовувати для моделювання кінетики сорбції радіонуклідів в умовах модельних розчинів трапних вод АЕС.

Запропоновано та обґрунтовано концептуальну блок-схему екологічно безпечної дезактивації не упарених РРВ АЕС з використанням в як основних елементів очищення методи озонолізу органічних компонентів та сорбції радіонуклідів модифікованими сорбентами – цеолітом та бентонітом.

Висновки до розділів та загальні висновки результатів роботи чітко сформульовані, відповідають меті та завданням дисертації та впливають зі змісту роботи.

У цілому, дисертаційна робота *Ярошенко Костянтина Костянтиновича «Екологічна безпека процесів вилучення радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів природними та модифікованими сорбентами»* вирішує актуальну наукову проблему розробки наукового обґрунтування нової, екологічно безпечної схеми дезактивації трапних вод АЕС, вирішення якої в перспективі призведе до скорочення об'єму РРВ та дасть можливість підготувати їх до довгострокового зберігання чи захоронення.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих наукових працях.

В процесі виконання дисертації та за результатами досліджень опубліковано 17 наукових робіт у наукових виданнях, серед яких 9 статей у фахових виданнях, 1 стаття – у виданні, що входить до бази SCOPUS, 7 тез доповідей у збірниках конференцій.

Дисертаційна робота написана ясною та зрозумілою технічною мовою, зрозумілою фахівцям в галузі екологічної безпеки. В кінці кожного розділу дисертації наведено обґрунтовані висновки. Мова та стиль оформлення дисертації та автореферату відповідають вимогам до кандидатських дисертацій та демонструють вміння автора ясно і чітко викладати результати наукової роботи.

Відповідність автореферату змісту дисертаційної роботи.

Зміст автореферату відповідає основним положенням та матеріалам дисертаційної роботи автора.

Загальні зауваження до дисертаційної роботи

1. На думку опонента, в літературному огляді варто було б розмістити інформацію щодо перспективності використання плазми з метою деструкції органічних компонентів РРВ.

2. У другому розділі необхідно було б надати обґрунтування для проведення модифікації зразків цеолітів та бентонітів.

3. В третьому розділі варто було б навести детальне пояснення чому під час проведення озонування відбувається зменшення величини рН розчинів та навести відповідні хімічні реакції.

4. Четвертий розділ дисертації перенасичений різноманітною фактичною інформацією, що ускладнює сприйняття. Можливо деякі таблиці та малюнки варто було б винести у додатки (наприклад таблиці з коефіцієнтами розподілу при сорбції радіонуклідів).

5. В п'ятому розділі бажано було б більш детально зупинитися на описі запропонованої концептуальної блок-схеми очищення РРВ, навести розрахунки потужності та продуктивності такої установки.

6. В дисертації присутні граматичні помилки, пропущена пунктуація в деяких місцях.

Вказані зауваження не знижують наукового рівня роботи.

Загальні висновки опонента.

Дисертаційна робота *Ярошенко Костянтина Костянтиновича «Екологічна безпека процесів вилучення радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів природними та модифікованими сорбентами»*, є завершеною науковою працею, що вирішує актуальну наукову проблему розробки наукового обґрунтування нової, екологічно безпечної схеми дезактивації трапних вод АЕС, вирішення якої в перспективі призведе до скорочення об'єму РРВ та дасть можливість підготувати їх до довгострокового зберігання чи захоронення. Недоліки та зауваження до роботи не принижують високий науковий рівень та наукову цінність роботи, дисертація повністю відповідає формулі та паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека та вимогам до пп. 9, 10, 12-14 положення «Про порядок присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 576 із змінами, має наукову новизну та практичну цінність, може бути використана у деяких галузях народного господарства, зокрема у екології та ядерній енергетиці в частині екологічної безпеки поводження з РРВ АЕС, а її автор *Ярошенко Костянтин Костянтинович* заслуговує присудження ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент,

головний науковий співробітник
відділу ядерно-фізичних технологій
ДУ «ІГНС НАН України»,
доктор технічних наук за спеціальністю
01.04.07 – фізика твердого тіла, професор



В.С. Родіонов

(підпис)

Підпис Родіонова В.С. засвідчую:

Вчений секретар

ДУ «ІГНС НАН України», канд. техн. наук



Ю.В. Литвиненко

*Відсутній офіційний висновок
з.т.п. Родіонова В.С. надійшов до
секретаря 26.08.2014 р. 9.02.21
Голова секретаря Ярошенко*

