

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Козловой Марины Михайловны

«Кинетика окислительной деструкции ионообменных смол водным раствором пероксида водорода»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

На атомных электростанциях ежегодно накапливается значительное количество отработанных ионообменных смол, которые относят к категории так называемых проблемных отходов с отложенным сроком утилизации, поскольку в настоящее время для них практически не существует безопасных и экономически эффективных методов переработки. Применяемые на сегодняшний день технологические приемы для утилизации смол являются относительно дорогостоящими и характеризуются в связи с радиолизом воды и органических веществ образованием взрывоопасных газообразных продуктов.

Для решения указанной проблемы предложен эффективный метод уменьшения объема отработанных ионообменных смол – процесс Фентона, который позволяет перевести их в жидкую фазу с получением достаточно простых конечных продуктов разложения.

Следует отметить, что ранее было частично изучено окислительное разложение ионообменных смол зарубежных марок, однако комплексных кинетических исследований по окислительному разложению ионообменных смол с применением процесса Фентона, в том числе смол отечественного производства до настоящего времени не проводилось. Поэтому диссертационная работа Козловой Марины Михайловны, цель которой – выявление кинетических и физико-химических закономерностей окислительного разложения ионообменных смол на примере сульфокислотного катионита КУ-2-8 и сильноосновного анионита АВ-17-8 водным раствором пероксида водорода, исследование морфологии, состава и конечных продуктов деструкции, является крайне **актуальной** и весьма интересной.

Научная новизна. Полученные в диссертационной работе Козловой М.М. результаты являются новыми и оригинальными.

1. Впервые проведены комплексные кинетические исследования бескаталитического и каталитического окислительного разложения ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8 водным раствором пероксида водорода с определением параметров процесса. Установлено, что природа процесса окислительной деструкции смол является гетерогенно-

каталитической и удовлетворительно описывается кинетической моделью на основе уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона.

2. Установлено повышение эффективной константы скорости процесса бескаталитического разложения катионита с увеличением температуры от 348 до 368 К на порядок (до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин.}^{-1}$). Наиболее эффективно протекание процесса бескаталитической деструкции катионита наблюдается при концентрации пероксида водорода 20 об.% и температуре 368 К при полном разложении смолы в течение 240 мин. Эффективная константа скорости каталитического разложения катионита возрастает с 0.90×10^{-4} до $5.08 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин.}^{-1}$ с увеличением температуры в диапазоне 323 – 353 К. Значения кажущейся энергии активации процесса бескаталитического (114.0 – 83.3 кДж/моль) и каталитического (96.7 – 51.8 кДж/моль) разложения катионита в присутствии 0.001 – 0.005 М добавок CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 соответствуют кинетической области реагирования. Каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

3. Полученные результаты окислительного разложения катионита КУ-2-8 водным раствором пероксида водорода с использованием предварительной сорбции железа(II), продемонстрировали возможность проведения процесса в диапазоне более низких температур: 313 – 323 К. Установлено, что при 323 К эффективная константа скорости процесса при предварительной сорбции железа(II) возрастает в 11 раз (с 4.10×10^{-3} до $4.42 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин.}^{-1}$) при снижении значений кажущейся энергии активации процесса разложения катионита с увеличением сорбируемости железа(II) с 87.4 до 40.3 кДж/моль.

4. Установлено, что бескаталитического разложения анионита АВ-17-8 пероксидом водорода не происходит даже при температуре 368 К. Значения эффективной константы скорости процесса при введении добавок FeSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 в количестве 0.001 – 0.005 моль/л возрастают в 193 раза (с 1.4×10^{-4} до $2.71 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин.}^{-1}$) по мере повышения температуры от 323 до 348 К. Значения кажущейся энергии активации разложения анионита составляют при этом 283.4 – 97.9 кДж/моль. Использованные каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

5. Установлено влияние природы и концентрации каталитических добавок солей железа(II и III) и меди(II) на процесс окислительного разложения катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8. Так процесс каталитической деструкции катионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата железа(II), обеспечивая полное растворение смолы при 348 К в течение 30 мин. Предварительная сорбция железа (II) ускоряет этот процесс при снижении его температуры. В свою очередь окислительная

деструкция анионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата меди(II) при 348 К, обеспечивая его полное растворение в течение 20 мин.

6. С использованием методов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и БЭТ выявлено изменение формы и размера гранул КУ-2-8 и АВ-17-8 в процессе окисления, определена удельная поверхность и места разрывов характерных связей в полимерной матрице. Методом газовой хроматографии масс-спектрометрии выявлен базовый состав продуктов деструкции исследованных ионообменных смол, среди которых выделяются соединения класса алканов: генэйкозан, гексатриаконтан и тетратетрактан.

7. В работе предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8 с использованием процесса Фентона.

Диссертационная работа Козловой Марины Михайловны представляет собой законченное научное исследование, изложенное на 143 страницах машинописного текста, содержащее 46 рисунков и 17 таблиц. Список цитируемой литературы включает 166 ссылок на результаты исследований, опубликованных в зарубежных и российских научных изданиях. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна полученных результатов, показана теоретическая и практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором рассмотрены источники жидких радиоактивных отходов на атомных электростанциях, изучены варианты использования ионообменных смол в процессах очистки технологических сред и традиционные способы утилизации отработанных смол, отмечен перспективный окислительный метод переработки смол на основе химического окисления.

Во второй главе приведены характеристики исходных реактивов и оборудования. Изложены методики окислительного разложения ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8. Описаны методы исследования окисленных ионообменных смол и водно-органического раствора.

Третья глава посвящена изучению влияния температурных условий, концентрации окислителя и природы катализаторов на скорость окислительной деструкции катионита КУ-2-8. Проведено сравнение кинетических моделей твердофазных реакций среди уравнений Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Журавлева-Лесохина-Темпельмана, Картера-Валенси, Ерофеева-Колмогорова-Авраами, Грея-Веддингтона. Для расчета кинетических параметров выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, наилучшим образом описывающее процесс гетерогенного разложения катионообменной

смолы КУ-2-8. Приведены результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии окисленных гранул катионита КУ-2-8.

В четвертой главе приведены результаты влияния температурных условий, концентрации окислителя и природы катализаторов на скорость окислительной деструкции анионита АВ-17-8. Для расчета кинетических параметров выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, наилучшим образом описывающее процесс гетерогенного разложения анионообменной смолы АВ-17-8. Приведены результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии окисленных гранул анионита АВ-17-8.

Пятая глава посвящена анализу результатов кинетических исследований окислительного разложения катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8. Состав продуктов водно-органического раствора, полученного в процессе окислительного разложения ионообменных смол идентифицирован методом газовой хроматографии масс-спектрометрии. Предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8.

Сделанные автором выводы полностью вытекают из приведенных экспериментальных результатов, полученных в диссертации.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненным на современном научном уровне, что позволило Козловой М.М. успешно справиться со всеми поставленными в диссертации задачами.

При выполнении работы диссертант использовал современные методики физико-химического анализа. Это позволило Марине Михайловне получить **достоверные сведения** о морфологии поверхности ионообменных смол в процессе окисления, местах разрыва характерных связей в полимерной матрице, базовом составе продуктов деструкции исследованных ионообменных смол.

При прочтении текста диссертации возникло несколько вопросов и замечаний:

1. Как определяли время завершения деструкции? Ведь после разложения основной массы смолы в растворе могли остаться низкомолекулярные фрагменты?
2. В ряде случаев полосы поглощения на ИК-спектрах имеют значения на уровне шумов, поэтому ряд выводов, сделанных по ИК-спектрам, например, об изменениях в области поглощения ОН-групп, может иметь лишь оценочный характер.
3. На страницах 47 и 109 указано: «сорбция катионита КУ-2×8 сульфатом железа(II)». Так что на чём сорбируется?

4. Формулы КУ-2-8 на С. 48 и АВ-17-8 на С. 59 – не структурные формулы ионитов, а структурные формулы их мономеров.
5. По ходу анализа результатов имеются некоторые противоречия, например, на С. 62: «...после предварительной сорбции железа(II) с использованием 0.001 моль/л FeSO₄ полное растворение смолы происходит в течение 106 мин. При концентрации 4 0.002 и 0.003 моль/л длительность окислительной деструкции еще больше снижается: процесс заканчивается через 45 и 41 мин соответственно. Предварительная сорбция железа(II) из 0.004 и 0.005 М растворов FeSO₄ способствует еще более быстрому протеканию процесса разложения: смола полностью растворяется в течение всего 36 и 32 мин соответственно.». А на С. 63: «Таким образом, варьирование концентрации сульфата железа(II) не оказывает существенного влияния на изменение скорости окислительного разложения катионита».
6. В некоторых предложениях не согласованы времена глаголов и/или падежи. Сокращение «мин.» приведено без точки, что неверно, так как это не стандартная единица. Удельная поверхность названа «удельной площадью поверхности», что тоже неверно.

Приведенные вопросы носят уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы Козловой М.М. В целом диссертация написана хорошим литературным языком и аккуратно оформлена.

Диссертационная работа Козловой Марины Михайловны является законченной научно-исследовательской работой, выполненном автором самостоятельно на высоком научном уровне с привлечением современных физических методов исследований. Недостоверных сведений не обнаружено. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, выводы и заключения научно обоснованы. Все основные результаты диссертации опубликованы в реферируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и доложены на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. На основании изложенного выше считаю, что диссертационная работа Козловой Марины Михайловны «Кинетика окислительной деструкции ионообменных смол водным раствором пероксида водорода», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует научной специальности 1.4.4. Физическая химия. По актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов работа полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что

автор работы – Козлова Марина Михайловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Авдин Вячеслав Викторович



29.10.2024

Доктор химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия,
профессор по специальности 1.4.4. Физическая химия,
заведующий кафедрой экологии и химической технологии
Института естественных и точных наук федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
454080 Челябинск, проспект Ленина, д. 76.
тел.: (351) 267-95-17
E-mail: avdinvv@susu.ru

Подпись Авдина удостоверяю
Начальник управления
по работе с кадрами Кузнецова

