

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

Актуальность работы. Утилизация отработанных ионообменных смол является одной из экологически важных проблем на предприятиях атомной и тепловой энергетики. Так, на атомных электростанциях ежегодно накапливается значительное количество отработанных ионообменных смол. Аналогичная картина имеет место и на обычных ТЭЦ, где на стадии водоподготовки также применяется ионообменная смола. В качестве традиционных технологий утилизации отработанных ионообменных смол используют различные методы, в том числе иммобилизацию, пиролиз, окисление в сверхкритических условиях. Однако перечисленные технологические приемы являются довольно дорогостоящими и сопровождаются, в связи с радиолизом воды и органических веществ, образованием взрывоопасных газообразных продуктов. В связи с этим разработка новых, более совершенных, безопасных и экологичных методов переработки отработанных ионообменных смол представляет собой важную и актуальную задачу.

В качестве одного из эффективных методов уменьшения объема отработанных ионообменных смол представляет интерес процесс Фентона, который позволяет перевести их в жидкую фазу с получением достаточно простых конечных продуктов разложения. Разработке, исследованию и применимости данного процесса в отношении ионообменных смол, в частности, отечественных ионитов, катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8, посвящена диссертационная работа Козловой Марины Михайловны.

Научная новизна диссертационной работы Козловой М.М. состоит в том, что 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. Установлена гетерогенно-каталитическая природа процесса, который удовлетворительно описывается кинетической моделью на основе уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона. Установлено повышение эффективной константы скорости процесса бескаталитического и каталитического разложения катионита с увеличением температуры в диапазоне 348–368 К и 323–353 К соответственно. Значения кажущейся энергии активации процесса бескаталитического (114.0 – 83.3 кДж/моль) и каталитического (96.7 – 51.8 кДж/моль) разложения катионита в присутствии 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 $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$. Кроме

того, показана возможность проведения процесса окислительного разложения катионита водным раствором пероксида водорода с использованием предварительной сорбции железа(II) в диапазоне более низких температур: 313 – 323 К при снижении значений кажущейся энергии активации процесса до 40.3 кДж/моль. Установлено, что в процессе каталитического окислительного разложения анионита значения эффективной константы скорости процесса при введении добавок FeSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 возрастают по мере повышения температуры от 323 до 348 К. Значения кажущейся энергии активации разложения анионита составляют при этом 283.4 – 97.9 кДж/моль. Используемые каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд: $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

Диссертационная работа Козловой Марины Михайловны представляет собой завершенное 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 прошла апробацию на ряде российских и международных научных конференциях. По её результатам опубликовано 6 статей в российских и международных журналах из списка, рекомендованного ВАК.

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.

Сделанное автором заключение полностью соответствует полученным в работе результатам.

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.

По диссертации Козловой М.М. имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. В работе имеются неудачные выражения, опечатки и неточности.
2. Нет никакой информации о соотношении Т/Ж (или концентрации смолы в растворе) и рН раствора в экспериментах по деструкции ионообменной смолы.

3. Методика предварительной сорбции ионов железа(II) на смоле детально не описана. В чём она заключалась?

4. В работе показано, что если деструкцию ионообменной смолы проводить после предварительной сорбции на ней ионов железа(II), то скорость процесса резко возрастает по сравнению с проведением процесса просто в растворе двухвалентного железа. Чем это объясняется?

5. Чем объясняется автокаталитический характер процесса разложения смолы перекисью водорода?

6. Рис. 3.8 – Чем объясняется такое немонотонное действие сульфата меди на процесс разложение смолы ($5 < 2 < 1 < 3 < 4$)? Какой pH был у раствора во время реакции? Не наблюдалось ли тут выпадение в осадок гидроксида меди?

Приведенные вопросы носят скорее уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы Козловой М.М.

Диссертационная работа Козловой М.М., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям и научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Считаю, что автор работы, Козлова Марина Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией неорганического синтеза
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого
тела Уральского отделения Российской академии наук,

Линников Олег Дмитриевич

30.10.2024

Контактная информация:

Линников Олег Дмитриевич,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН

тел. 8 922 612 69 19, e-mail: linnikov@mail.ru

Подпись Линникова Олега Дмитриевича заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН

кандидат химических наук



Липина Ольга Андреевна