

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.

Диссертационная работа Козловой М.М. посвящена комплексным кинетическим исследованиям окислительного разложения ионообменных смол на примере сульфокислотного катионита КУ-2×8 и высокоосновного анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода. В настоящее время вопрос обращения с отработанными ионообменными смолами является одной из экологически важных, однако неэффективно решаемых проблем на предприятиях атомной энергетики. Традиционные технологии утилизации такие, как цементирование, пиролиз, термовакуумная сушка, окисление в сверхкритических условиях являются высокзатратными и имеют ряд недостатков, в частности возможность радиолиза оставшейся в порах смолы воды с образованием взрывоопасных газов. В качестве перспективного метода утилизации предлагается процесс Фентона, который позволит сократить объем отработанных ионообменных смол, требующих долгосрочного хранения.

Ранее с использованием процесса Фентона был выполнен ряд предварительных исследований, посвященных разложению ионообменных смол некоторых зарубежных марок. Однако комплексных кинетических исследований окислительного разложения ионитов, в том числе смол отечественного производства до настоящего времени не проводилось, что является **весьма актуальным**.

В работе использованы современные эффективные методы исследования, такие как электронная сканирующая микроскопия, газовая хроматография масс-спектрометрия и ИК спектроскопия. Все экспериментальные методики применяются автором корректно, что подтверждает **достоверность** полученных результатов.

Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

– 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.

– Установлено повышение эффективной константы скорости процесса бескаталитического разложения катионита с увеличением температуры от 348 до 368 К на порядок (до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). 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 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 $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

– 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.

– 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 $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

– 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.

– 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.

Проведённые автором исследования имеют большое **практическое значение**, результаты которого представляют собой теоретическую базу для разработки экономически эффективной химической технологии утилизации отработанных ионообменных смол в атомной энергетике, а также могут служить основой для утилизации других сложных органических соединений. Кроме того, полученные автором экспериментальные результаты вносят значительный **теоретический вклад** в разработку условий протекания гетерогенных каталитических процессов с использованием реакции Фентона, поскольку позволяют определить оптимальные параметры процесса деструкции: и установить ряд физико-химических закономерностей окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода:

Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 46 рисунков и 17 таблиц, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 166 источников.

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.

Материалы диссертации достаточно полно отражены в научных публикациях: 17 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 статьи размещены в базе данных Scopus, из которых 2 статьи – в базе данных Web of Science, а также 11 тезисов докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций. Получен патент РФ. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания:**

- 1) Ссылка на рисунок на стр. 53 неверная. Должна быть 3.4(б), а не 3.2(б);
- 2) На странице 59 соискатель приводит ряд активности каталитических добавок железа и меди $FeSO_4 > FeCl_3 > Fe_2(SO_4)_3 > Fe(NO_3)_3 > CuSO_4$. Далее делается вывод, что каталитическая активность этих соединений будет зависеть от устойчивости их комплексов в рассматриваемой системе. Чем устойчивее будет комплекс, тем медленнее процесс разложения катионита. Хорошо известно, что хлоридный комплекс Fe^{3+} устойчивее, чем его же сульфатный комплекс и тем более нитратный. Возникает противоречие с приведенным соискателем рядом активности каталитических добавок. Изучали ли соискатель ионное состояние каталитических добавок в смешанных пероксо-хлоридных, пероксо-сульфатных и пероксо-нитратных средах при заданных концентрациях и кислотности растворов? Интересно мнение соискателя о других причинах снижения каталитической активности приведенного ряда, например, о возможном гидролизе железа?

3) Чем обоснован выбор времени насыщения катионита – 15 мин? Изучалась ли кинетика сорбции? Определялась ли емкость катионита после сорбции? Можно предположить, что количество участвующего в каталитической реакции сорбированного Fe^{2+} при предварительном насыщении из раствора с выбранной концентрацией и количество Fe^{2+} в этом растворе без предварительного насыщения будет разное.

4) Требуется более подробное пояснение вывод соискателя на стр.74 «...повышение содержания окислителя до 25 об.% может привести к частичному поглощению гидроксильных радикалов $\cdot OH$ в системе?». Что соискатель понимает под терминами «поглощение» и «система»?

5) Какие практические выводы можно сделать по результатам газовой хроматографии продуктов разложения катионита и анионита?

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Козловой М.М. Диссертантом выполнено комплексное систематическое исследование, посвященное актуальной тематике и содержащее достоверные результаты по окислительному разложению ионообменных смол водным раствором пероксида водорода, исследованию физико-химических закономерностей процесса для разработки экономически эффективной химической технологии утилизации отработанных ионообменных смол в атомной энергетике, а также для утилизации других сложных органических соединений.

Таким образом, рецензируемая работа полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а по актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы, глубине проработки и научной значимости полученных результатов соответствует научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Считаю, автор работы, Козлова Марина Михайловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Кириллов Сергей Владимирович
кандидат технических наук, доцент кафедры
редких металлов и наноматериалов
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»
620062, Российская Федерация, г.Екатеринбург
ул. Мира, д. 19.тел.: +7(922)6087863
e-mail: s.v.kirillov@urfu.ru

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ

Кириллова С.В.



Кириллов Сергей Владимирович

Кириллов Сергей Владимирович

1.11.2024