

**«УТВЕРЖДАЮ»**

директор государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, чл.-корр. РАН

**В.К.Иванов**

«25» октября 2016 г.

## **ОТЗЫВ**

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу. Величкиной Натальи Сергеевны «Сорбционная технология регенерации иода из сбросных маточных растворов и газовых потоков при иодидном рафинировании циркония», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

В настоящее время одной из главных проблем применения циркония в ядерной энергетике является его очистка от примеси гафния, присутствие даже 1.5 % которого повышает сечение захвата нейтронов циркония в двадцать раз. Для получения циркония ядерной чистоты используют метод иодидного рафинирования, который позволяет достичь высокой степени очистки циркония от примесей. В процессе иодидного рафинирования и вспомогательных операций происходят значительные потери иода с газо-воздушной смесью и с маточными растворами, что наносит экологический и экономический ущерб.

**Актуальность и важность** темы, которой посвящена работа Н.С.Величкиной заключается в разработке научно-обоснованных подходов к улавливанию иода, и возвращения его в технологический цикл.

### **Состав и содержание диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 71 наименование. Работа изложена на 167 страницах, содержит 81 рисунок, 42 таблицы, 1 приложение.

**Во введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследований, охарактеризованы объекты исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** диссертации рассмотрен метод иодидного рафинирования циркония. Описаны свойства и способы получения иода. Представлен подробный анализ литературных источников, посвящённый активным углям, их классификации, структуре, и химическим свойствам. Даны теоретические основы физической и химической адсорбции на активных углях. Анализ опыта предприятий атомной отрасли и способов извлечения иода из рассолов и буровых вод. Сделан выбор активных углей в качестве сорбентов для газовой и жидкой фаз, образующихся в процессе иодидного рафинирования циркония.

**Во второй главе** сформулированы требования к качеству иода, применяемого при иодидном рафинировании циркония на АО «ЧМЗ», а также характеристики угольных сорбентов. В работе использовались различные марки углей: СКТ-6а, ВСК-1, ВСК-2, ВСК-400, АГ-95, а также NWM DH 3С (далее по тексту – СУФ). Исходное сырьё для угля СКТ-6а – торф; АГ-95 – каменный уголь; ВСК – скорлупа кокосового ореха; СУФ – специальные сорта каменного угля, обоснован выбор методов аналитического контроля результатов исследований.

**В третьей главе** исследованы основные причины потерь иода в процессе иодидного рафинирования циркония. Подробно рассмотрены потери иода с газовой фазой при сублимационной перечистке, и установлено, что потери иода на этом переделе составляют около 100 кг в месяц или 1200 кг в год. Получены новые результаты исследований по определению емкости различных угольных сорбентов по иоду в статических и динамических условиях в циклах сорбции-десорбции.

**В четвертой главе** приводится анализ причин потерь иода со сбросными растворами. По заводским данным в среднем за год на стадии утилизации сбросных растворов потери иода составляют 230–250 кг, что соответствует месячному потреблению иода на иодидном рафинировании.

Исследования по сорбции иода проводили на модельных растворах и оборотных, полученных с АО «ЧМЗ».

**В пятой главе** приводятся результаты исследования образцов углей методом методом математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции (БЭТ).

Кинетика процесса сорбционного выщелачивания, как любого сорбционного процесса в гетерогенной среде, во многом определяется рабочей поверхностью сорбента. Представляет определенный интерес изучение характера изменения удельной поверхности активного угля при сорбционном извлечении иода из газовой фазы и маточных растворов, и в последующем использование полученных данных в качестве контролирующего параметра. Для этого возможно применение метода низкотемпературной физической адсорбции азота (БЭТ).

**В шестой главе** представлен технико-экономический расчет процесса регенерации иода из газовых потоков и маточных растворов при иодидном рафинировании циркония. Представлена принципиальная технологическая схема.

Эксплуатационные затраты составляют около 860 тысяч рублей, а прибыль – 3.7 миллиона рублей.

В заключении кратко обобщены результаты диссертационной работы.

**Научная новизна** работы в том, что:

- впервые изучены и установлены физико-химические параметры применения российского угольного сорбента ВСК-400 в для сорбции иода как из газовых потоков, так и растворов в широком интервале концентраций от  $5 \text{ мг/м}^3$  до  $5 \text{ г/м}^3$  для газовой фазы и от  $0,07$  до  $3 \text{ г/дм}^3$  для жидкой фазы;

- впервые исследована кинетика процесса сорбции иода из маточных растворов на углях марки ВСК-400 (Россия) и СУФ (Германия);

- впервые исследовано и доказано, что при десорбции иода с угля ВСК-400 сульфитом натрия, образующаяся в результате химической реакции иодводородная кислота деблокирует поры угля, в результате чего возможно увеличение срока эксплуатации угля. Экспериментально и на основании исследований угля методом БЭТ установлено, что величина удельной поверхности углеродного сорбента ВСК-400 и угля марки СУФ после 15 циклов сорбции-десорбции практически не изменилась.

**Полученные в диссертации наиболее значимые научно-технические результаты в том, что:**

- найдены физико-химические закономерности процессов сорбции и десорбции

иода из газовых потоков и маточных растворов;

- определены технологические параметры извлечения иода из газовых потоков и маточных растворов, обеспечивающие значительное снижение потерь иода, его возврат в технологическую схему и исключающие загрязнение окружающей природной среды.

**Достоверность результатов работы** обоснована обобщением значительного объёма информационных источников. Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном научном оборудовании. Аналитические исследования выполнялись в ИАЦ АО «ВНИИХТ» и АО «НИИГрафит», аккредитованных в Системе аккредитации аналитических лабораторий.

**Практическая значимость диссертации заключается в следующем:**

1. Показана возможность и преимущества применения угольного сорбента ВСК-400 для улавливания иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов (Патент РФ № 2534250).
2. Разработана принципиальная технологическая схема сорбционной очистки газовых потоков и сбросных маточных растворов от иода при иодидном рафинировании циркония.
3. Выданы научно-обоснованные рекомендации по аппаратурному оформлению процесса очистки сбросных газовых и жидких отходов от иода.
4. Результаты работы могут быть использованы при переработке и иммобилизации газообразных радиоактивных отходов радиохимических предприятий атомной промышленности.
5. Ожидаемая прибыль от внедрения технологии составит 3.7 млн. рублей в год.

**Содержание автореферата** полностью соответствует основным положениям диссертации.

По теме диссертации опубликовано 3 научные работы, в том числе: 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент и выпущено 3 отчета о НИР, имеющих государственную регистрацию.

Материалы диссертации опубликованы в отчетах о НИР, актах испытаний, рекомендациях, докладах на конференциях молодых специалистов АО «ВНИИХТ» (2011, 2013, 2015 гг.).

**По диссертационной работе Н.С.Величкиной имеются следующие замечания и пожелания:**

В оформлении диссертации допущены некоторые небрежности и неточности как графические, так и стилистические.

1. Общепринятые правила оформления рисунков допускают в поле рисунка самые необходимые обозначения, а пояснения и спецификация выносятся в подпись после названия рисунка. В диссертации сделано наоборот, что затрудняет восприятие рисунков.

2. Начертание технологических схем и схем установок (включая лабораторные) предполагает использование принятых условных обозначений для типовых частей (насосы, запорная арматура, емкости, трубопроводы и т.д.), которые диссертантом не использовались. С другой стороны, изображения тривиальных установок и приборов в диссертации представляются излишними, так же как и подробное описание титрования и расчетных уравнений к нему (стр.39). При использовании ГОСТов достаточно указать номер и не цитировать их (стр.44).

3. По ходу изложения автор нередко использует т.н. «производственный жаргон», например, «полунепрерывный» процесс, возможно, так можно охарактеризовать работу аппарата или установки, а лежащий в основе их функционирования процесс может быть либо периодическим, либо непрерывным.

4. Гл.1 посвящена обзору свойств активированных углей и процесса сорбции, однако описание метода БЕТ сделано в гл.5, что представляется нелогичным.

5. Вызывает вопросы выбор объектов исследования (активированных углей) стр.38, табл.2.2. Первая позиция: уголь СКТ-6а не выпускается отечественными предприятиями больше 15 лет, нормативные сроки хранения его неликвидов многократно просрочены. Позиция вторая: NWM DH 3С (СУФ) импортный уголь с изначально худшими, по сравнению с отечественными, характеристиками. Угли ВСК, производимые из кокосовой скорлупы не могут быть импортозамещаемым продуктом.

6. Стр.72, табл.3.6 – непонятно в каких единицах измеряется время контакта.

7. Стр.74, рис.3.24а – почему при подаче раствора сверху не был сделан гидрозатвор для предотвращения каналообразования?

8. Стр.113. Фраза «Основные принципы методики исследований процесса с

перемешиванием те же, что и методики исследований процесса с неподвижным слоем угля. В первом случае изучают кинетику (скорость) процесса, а во втором – динамику» требует пояснения.

9. Стр.121, рис.4.10. Какие единицы представлены на горизонтальной оси? Чем отличается «удельная объемная скорость» от «удельной нагрузки»?

10. Стр.139, раздел 4.6. Как обоснован выбор именно этого типа оборудования?

11. Стр.156, табл.6.2. Почему в расчетах, в соответствии с п.4, вынесенного на защиту, не учтено снижение экологической нагрузки.

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Н.С.Величкиной, а также ценности полученных результатов.

Применение изложенных технологических решений внесет значительный вклад в экономическое развитие, в улучшение экологической обстановки на предприятиях РФ и в укрепление обороноспособности страны. Результаты работы могут быть использованы на предприятиях, занимающихся производством циркония, например АО "Чепецкий механический завод", АО «Троицкий иодный завод».

Диссертационная работа Н.С. Величкиной соответствует паспорту специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережения, охраны окружающей природной среды в технологии редких и рассеянных элементов», и Области исследования «снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

**Представленная диссертация** является законченной научно-квалификационной работой, содержащей совокупность научных положений и практических результатов по решению важной задачи разработки промышленного способа извлечения иода из газовых потоков и сбросных маточных растворов для последующего применения в процессах иодидного рафинирования циркония, гафния, титана и др., а также при переработке и иммобилизации газообразных радиоактивных отходов радиохимических предприятий атомной промышленности.

Применение изложенных технологических решений внесет значительный вклад в экономическое развитие, в улучшение экологической обстановки на предприятиях РФ и

в укрепление обороноспособности страны.

Диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук, «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Величкина Наталья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Н.С.Величкиной был рассмотрен и одобрен на расширенном семинаре лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук 19.октября.2016 г. (протокол № 6).

Ведущий научный сотрудник  
ИОНХ РАН, кандидат  
технических наук

С.В.Фомичев

Фомичев Сергей Викторович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (Москва, Ленинский проспект 31, раб. тел. 495-952-0827, e-mail: fomichev@igic.ras.ru).