

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Величкиной Натальи Сергеевны «Сорбционная технология регенерации йода из сбросных маточных растворов и газовых потоков при йодидном рафинировании циркония», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**Актуальность** темы представленной диссертации связана с исключительным значением циркония, как конструкционного материала при изготовлении ТВЭЛов атомных реакторов различного назначения. Основным способом получения циркония ядерной чистоты является метод йодидного рафинирования, который позволяет получать металл требуемого качества. Очевидно, что чистота получаемого циркония непосредственно зависит от качества используемого йода, а также от условий проведения всего процесса рафинирования. При существующей на сегодняшний день технологии йодидного рафинирования циркония на АО «ЧМЗ» наблюдаются значительные потери йода, что приводит к заметному экологическому и экономическому ущербу. В связи с этим, задача улавливания и регенерации йода в процессе йодидного рафинирования циркония является весьма важной и актуальной.

**Целью** настоящей работы являлось разработка сорбционной технологии регенерации йода из сбросных маточных растворов и газовых потоков, образующихся на АО «ЧМЗ» при йодидном рафинировании циркония.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

- Впервые изучены физико-химические свойства российского угольного сорбента ВСК-400 в качестве адсорбента для сорбции йода, как из газовых потоков, так и из водных растворов.
- Впервые исследована кинетика процесса сорбции йода из растворов на углях марки ВСК-400 и СУФ.
- Впервые изучен и доказан методом БЭТ механизм десорбции йода с угля ВСК-400 сульфитом натрия, что позволило определить условия устойчивой работы адсорбента в режиме повторяющихся циклов сорбции-десорбции.

**Практическая ценность работы** состоит в следующем:

1. Показана возможность применения угольного сорбента ВСК-400 для улавливания йода из газовых потоков и сбросных маточных растворов.
2. Разработана технология и предложена принципиальная технологическая схема сорбционной очистки газовых потоков и сбросных маточных растворов от йода при йодидном рафинировании циркония.
3. Выданы рекомендации по аппаратурному оформлению процесса очистки сбросных газовых и жидких отходов от йода.
4. Результаты работы могут быть использованы при переработке и иммобилизации газообразных радиоактивных отходов радиохимических предприятий атомной промышленности.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 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, охарактеризованы объекты исследования, сформулированы цели исследований, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** обобщены литературные данные по использованию метода йодидного рафинирования для очистки циркония и гафния. Описаны свойства и способы получения йода. Приведен материал, посвященный активным углям, их классификации, структуре, и химическим свойствам. Даны теоретические основы физической и химической адсорбции на активных углях. По результатам литературного обзора сформулированы основные задачи исследования.

**Во второй главе** приведены методики проведения экспериментов и анализа, сформулированы требования к качеству йода, применяемого при йодидном рафинировании циркония на АО «ЧМЗ». Приведены характеристики угольных сорбентов следующих марок: СКТ-6а, ВСК-1, ВСК-2, ВСК-400, АГ-95, NWM ДН ЗС (СУФ), а также методы определения физико-химических свойств активных углей. Описаны конструкции разработанных экспериментальных установок.

**В третьей главе** исследованы основные причины потерь йода в процессе йодидного рафинирования циркония. Установлено, что потери йода с газовой фазой при сублимационной очистке составляют около 1200 кг в год. В статических и динамических условиях определены значения емкости различных угольных сорбентов по йоду. Показано, что наибольшей сорбционной способностью обладает сорбент марки ВСК-400. В качестве прототипа промышленного аппарата был рекомендован локальный улавливающий модуль – Секционный Угольный Фильтр (СУФ). Десорбцию йода проводили 0,5 N раствором сульфита натрия, при этом в качестве оптимального выбран полунепрерывный вытеснительный режим, который обеспечивает полное извлечение йода из фазы угля при пониженном расходе реагентов. Проведенные лабораторные ресурсные испытания активных углей ВСК-400 и СУФ показали их стабильную работу в циклах сорбции-десорбции йода. Установлено, что сорбционная способность активного угля ВСК-400 примерно в 1,7 раза выше, чем у угля СУФ.

Проведенные ресурсные испытания на АО «ЧМЗ» в цехе № 60 показали, что активный уголь ВСК-400 после пятнадцати полных циклов сорбции-десорбции сохраняет сорбционную способность и не подвергается измельчению и разрушению.

В главе приводятся результаты исследований по созданию антиадгезионных гидрофобизированных покрытий на поверхности сублиматора, что позволило снизить потери йода на стенках аппаратуры.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований по сорбции йода из водных модельных и реальных растворов. Было показано, что наилучшими кинетическими характеристиками обладают угли ВСК-400, ВСК-2, МЕКС-П. Снятие изотермы сорбции йода на угле ВСК-400 позволило провести расчеты необходимого числа ступеней для достижения полного извлечения йода из растворов.

В процессе динамических исследований была изучена зависимость удельной объёмной скорости на содержания йода в фильтрате после сорбции и выбрана оптимальная скорость фильтрации ( $5 \text{ ч}^{-1}$ ). Проведено обоснование оптимального состава десорбирующего раствора -  $0,5 \text{ N Na}_2\text{SO}_3$ .

Для оценки работоспособности сорбента ВСК-400 проведены ресурсные циклические испытания на АО «ЧМЗ». Результаты испытаний показали, что в выбранных условиях достигается полное извлечение йода из растворов. Использование в качестве десорбирующего раствора 0,5 N Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> обеспечило 96 % -ную степень десорбции йода. Проведено 8 полных циклов сорбции-десорбции, показано, что уголь ВСК-400 сохраняет сорбционную емкость и механическую прочность.

В главе приводится обоснование выбора конструкционных материалов, пригодных для изготовления узлов оборудования, контактирующих с йодом (фторопласт 4, нержавеющая сталь, титан и цирконий).

**В пятой главе** приводятся результаты исследования образцов углей методом физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной адсорбции (метод БЭТ). В результате определены значения удельной поверхности и сорбционной ёмкости исходных и отработанных углей ВСК-400 и СУФ. Показано, что удельная поверхность и емкость угля ВСК-400 после 15 циклов сорбции-десорбции практически не изменилась. Методом низкотемпературной адсорбции азота на исследованных образцах определено распределение пор по размерам, показано преобладание микропор.

**В шестой главе** представлена принципиальная технологическая схема йодидного рафинирования циркония и проведен технико-экономический расчет предложенной технологии. Приведенные расчеты показали, что эксплуатационные затраты составляют около 860 тысяч рублей, а прибыль – 3,7 миллиона рублей.

*По работе можно сделать следующие замечания:*

1. В тексте диссертации и автореферате в большинстве случаев, не указывается в какой химической форме находится йод - в элементарном или в виде йодид – ионов?
2. Не приводятся объяснения факту снижения емкости угольного сорбента во втором цикле сорбции-десорбции почти в 2 раза (таблица 3.5)?
3. Не было большой необходимости выделять исследование углей методом БЭТ в отдельную главу. Уместнее эти результаты было бы привести в гл.3 при обосновании выбора сорбента.
4. Также имеются замечания по тексту:

- Результаты табл. 3.5 и рис. 3.16-3.22 С.64-69 - дублируют друг друга, что не рекомендуется.
- Титрование по методу нейтрализации в гл.2 описано излишне подробно.
- Автор использует термин «емкость», как при описании процесса сорбции, так и десорбции. Что не верно. Для описания десорбции следует использовать термины «степень десорбции», либо, «количество десорбированного вещества».
- Расчет эксплуатационных затрат и прибыли от внедрения процесса сорбционного извлечения йода с точностью до копеек на уровне нескольких миллионов рублей выглядит неуместным.

Однако высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне, с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены, как данными экспериментальных исследований, так и результатами опытных испытаний в условиях реального производства. Практическая значимость подтверждается патентом РФ, а также справкой о внедрении. Ожидаемый экономический эффект внедрения результатов диссертации составит 3,7 млн. руб. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы неоднократно докладывались на различных научно-технических конференциях и отражены в двух статьях в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ. Кроме АО «ЧМЗ», результаты работы могут представлять интерес для заводов по получению йода и его соединений (например, г. Саки, Республика Крым), а также для АЭС и предприятий атомной промышленности при эксплуатации систем очистки газовых сбросов от радиоактивного йода (ФГУП «ПО «Маяк», АО «СХК» и др.)

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».

Диссертационная работа Н.С. Величкиной представляет собой научно-квалификационную работу, в которой научно обоснована и экспериментально проверена сорбционная технология регенерации йода из сбросных растворов и газовых потоков, образующихся при йодидном рафинировании циркония, имеющая существенное значение для производства редких элементов.

По всем параметрам данная диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Величкина Наталья Сергеевна**, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Милютин Виталий Витальевич,  
заведующий лабораторией хроматографии  
радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,  
доктор химических наук

Тел: +7(495)335-9288, E-mail: [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)

 В.В. Милютин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; Тел.: +7(495)955-4601; <http://www.phyche.ac.ru/>

Подпись Милютин Виталий Витальевича удостоверяю:  
ученый секретарь ИФХЭ РАН,  
кандидат химических наук





И.Г. Варшавская

« 31 » августа 2016 г.