

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Поленова Георгия Дмитриевича**

**«Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды с помощью кремнезема и феллосиликатов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 - «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

По разным оценкам в настоящее время в мире накоплено более 1,5 млн. тонн обедненного гексафторида урана, образовавшегося в результате изотопного обогащения. Хранение ОГФУ в цилиндрических стальных контейнерах на промышленных площадках под открытым небом представляет потенциальную угрозу здоровью людей и окружающей среде.

Наиболее безопасным решением проблемы, по мнению специалистов разных стран, является перевод ОГФУ в химически-инертную форму – оксиды урана с попутным получением особо чистых побочных продуктов, например, неорганических газообразных фторидов. США не только запатентованы варианты твердофазной конверсии с участием ряда кислородсодержащих соединений, в частности, различных форм кремнезема и слоистых силикатов, но и в промышленном масштабе реализован вариант двухстадийной конверсии ОГФУ в оксиды урана путем восстановления его водородом до обедненного тетрафторида урана (ОТФУ), с последующим превращением последнего в оксиды урана и получением  $\text{SiF}_4$  и  $\text{BF}_3$ .

С учетом актуальности проблемы для России, в рамках проекта Минобрнауки РФ 13.G25.31.0051 «Разработка масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» в 2010-2012 гг. в РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана технология конверсии ОГФУ в оксиды урана и  $\text{SiF}_4$  с участием механоактивированного кремнезема и запатентованы способы конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью кристаллического кварца, механоактивированного в присутствии «стимулирующей» добавки (0,5-3% масс. NaF), и с помощью рентгеноаморфного кремнезема. Использование кварца, механоактивированного в присутствии добавки NaF, позволяет дополнительно снизить температуру процесса конверсии и использовать менее дорогостоящие материалы для оборудования, однако, природа этого не изучалась. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Поленова Г.Д., посвященной интенсификации процесса твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния с

различной кристаллической структурой – кварца, механоактивированного в присутствии добавок соединений щелочных элементов, и слоистых силикатов с разным содержанием кремнезема и примесей, установлению механизма интенсифицирующего действия добавки и влияния на процесс природы другого компонента реакции – ОТФУ, **очевидна**.

Предварительная механическая активация твердых веществ как эффективный метод интенсификации процессов активно изучается, но ее широкое применение в технологии сдерживается зачастую отсутствием необходимого оборудования.

**Научная новизна работы** Поленова Г.Д. заключается в развитии малоизученного, но важного в научном и практическом отношении направления – изучение и интенсификация топохимических (твердофазных) реакций конверсии фторидов в оксиды с использованием добавок неорганических солей.

Получены новые физико-химические данные по изменению свойств кремнийсодержащих компонентов (кварца, филлосиликатов) в процессе механоактивации, с том числе и с применением стимулирующих добавок соединений щелочных элементов (СЩЭ); определены основные закономерности, связанные с влиянием природы реагентов, условиями их подготовки, температурой и средой проведения процесса на степень и длительность конверсии ОТФУ в оксиды урана.

Впервые исследовано влияние природы ОТФУ на его твердофазную конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца и выявлен эффект наследования морфологических особенностей ОТФУ оксидами  $U_3O_8$  – полностью,  $UO_2$  – частично.

Установлены кинетические закономерности процесса конверсии ОТФУ в  $U_3O_8$  с применением исходного и механоактивированного кварца.

Предложен механизм интенсифицирующего действия добавок соединений щелочных элементов к кварцу перед его механической активацией на процесс твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана.

На примере каолинита обоснованы варианты предварительной подготовки филлосиликатов с высоким содержанием конституционной воды, обеспечивающие снижение пирогидролита ОТФУ и повышение степени конверсии его в оксиды урана.

**Практическая значимость** полученных Поленовым Г.Д. результатов заключается в том, что они могут рассматриваться как основа для разработки экономически эффективной технологии комплексной переработки ОГФУ в ОТФУ с конверсией последнего в удобную для длительного хранения форму – оксиды урана и получением  $SiF_4$  – прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния.

Разработанный Поленовым Г.Д. в соавторстве способ интенсификации конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, механоактивированного в присутствии добавок

неорганических СЩЭ, защищен патентом РФ № 2614712, 28 декабря 2015 г., технический результат которого направлен на снижение энергозатрат, высокий выход продуктов, в том числе высокочистого, не загрязненного летучими соединениями урана, тетрафторида кремния.

В работе установлено, что предварительная механическая активация кварца в присутствии 0,5-1,5 % масс. добавок СЩЭ обеспечивает снижение температуры конверсии ОТФУ в оксиды урана на  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ , продолжительность процесса в 6 раз, и позволяет использовать в качестве материала оборудования сталь, легированную никелем.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, двух экспериментальных глав, выводов и списка цитируемой литературы из 120 наименований, изложена на 155 страницах, содержит 20 таблиц, 106 рисунков.

Во **введении** сформулированы актуальность и цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности результатов и выводов, апробации работы.

**Глава 1** посвящена аналитическому обзору научно-технической литературы по состоянию и перспективам обращения с обедненным гексафторидом урана и способам его конверсии в оксиды и ОТФУ – более безопасные формы хранения; критическому анализу перспективных методов конверсии ОТФУ с применением механической активации кварца и филлосиликатов; фазовым равновесиям в системе  $\text{UF}_4$  – фториды щелочных элементов. Изучение топохимических реакций ограничивается описанием реакций термоллиза, а взаимодействие в системах оксид металла – оксид неметалла, представляющее большой практический интерес, не изучено.

В **Главе 2** (Методическая часть) приведены характеристики объекта исследования, исходных веществ и реактивов; сведения о методиках и установках для проведения механической активации в планетарных мельницах фирмы Fritsch и экспериментов по твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана в контролируемой газовой среде, а также о методах химического анализа и современных физических и физико-химических методах исследования образцов, использованных в работе.

В **главе 3** приведены результаты изучения твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных элементов (СЩЭ) –  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$  и других. Экспериментально подтверждено отсутствие влияния природы ОТФУ на процесс конверсии его в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца, но установлен эффект наследования продуктами морфологии ОТФУ.  $\text{U}_3\text{O}_8$  в большей степени наследует морфологические особенности ОТФУ, чем  $\text{UO}_2$ .

На основании исследований изменения структурных параметров кварца под действием механоактивации определены оптимальные условия его механообработки в планетарных мельницах серии Pulverisette.

Изучение кинетики взаимодействия ОТФУ с исходным и механоактивированным кварцем позволило уточнить механизм процесса и изменение энергии активации стадий процесса конверсии. Показано, что механоактивация кварца в оптимальных условиях способствует снижению энергии активации первой стадии конверсии с 225 до 60 кДж/моль, т.е. в 3,8 раза, а на второй стадии с 100 до 80 кДж/моль, т.е. на 20 %.

Установлено интенсифицирующее действие добавок (фторидов щелочных металлов) на степень конверсии ОТФУ при взаимодействии с кварцем механоактивированного в присутствии этих добавок.

На основании исследований систем с высоким содержанием добавки фторида натрия и термодинамической оценки реакций предложен механизм процесса конверсии ОТФУ в оксиды в присутствии добавки щелочного элемента.

В **Главе 4** представлены результаты конверсии ОТФУ в оксиды урана с применением двух представителей класса слоистых силикатов: каолинита и бентонитов с разным содержанием кварца. Показано, что филлосиликаты могут быть использованы для конверсии ОТФУ в оксиды урана, но продукты будут загрязнены: оксиды урана – фторидами металлов из состава филлосиликатов.

На примере каолинита показано, что предварительная обработка (термообработка при 700°C и 1000°C в течение 2 ч, а также механоактивация каолинита в тех же условиях, что и кварца) позволяет снизить содержание воды в продуктах, и, соответственно, содержание HF с 40 до 1-7%, т.е. в 6-40 раз.

По материалам диссертации имеются некоторые замечания:

1. Автором установлено, что эффективность действия добавки убывает с увеличением размера катиона щелочного элемента:  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ . Однако с учетом действия минерализаторов, описанного на стр. 30 диссертационной работы, влияние добавок NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> и др. (стр.94) коррелирует с их температурой плавления. Следовало более детально разобраться в механизме влияния свойств СЦЭ на характеристики кварца после механоактивации. Возможно, локальное повышение температуры при механоактивации способствует более равномерному распределению добавки по поверхности, а также проявлению эффекта залечивания дефектов, что увеличивает степень кристалличности кварца (стр.101)?

2. Стр.104. Рисунки 5.53 и 3.54. С учетом ранее проводимых исследований влияния механоактивации на структурные изменения экстремум изменения микродеформации

свидетельствует о переходе одного вида структурных изменений в другой. Для более полного понимания влияния расхода СЦЭ на структурные изменения в решетке кварца целесообразно было привести и изменение параметров его кристаллической решетки.

3. Стр. 108,112. Отсутствует обоснование выбора количества NaF и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для проведения исследований в процессе фазообразования в системе UF<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>.

4. На стр. 15 приведены значения термодинамических характеристик во внесистемных единицах и при неизвестных условиях.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. Научные положения и выводы, достоверность результатов которой подтверждается воспроизводимостью данных, полученных с разными навесками смеси, использованием комплекса физико-химических методов анализа на сертифицированном оборудовании, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в образовательных и научных организациях (РХТУ им. Д.И. Менделеева, СТИ НИЯУ МИФИ и др.) в курсах химии и технологии урана, а также на предприятиях Топливной компании «ТВЭЛ» ГК «Росатом».

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах, включенных в перечень ВАК, докладывались в виде устных и стендовых докладов на 15 научных международных и российских конференциях, получен 1 патент РФ.

По своему содержанию диссертационная работа Поленова Г.Д. соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности части формулы специальности «Редкие элементы (как геохимическое и технологическое понятие); естественные и искусственные радиоактивные элементы. Особенности их химического поведения в технологических процессах. Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследования «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья. Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности. Утилизация освобождающихся в результате конверсии

ресурсов (фтор, обеднённый уран и т.п.) в различных отраслях промышленности. Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

Диссертация Поленова Г.Д. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки в области конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды, имеющие существенное значение для развития атомной отрасли страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «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, Поленов Георгий Дмитриевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Профессор кафедры цветных металлов  
и золота, доктор технических наук  
Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4  
Тел.: 8.495-647-23-32  
e-mail: Helen\_Bogatureva@mail.ru

Богатырева  
Елена Владимировна

Подпись профессора Богатыревой Елены Владимировны удостоверяю:

Проректор по безопасности и общим вопросам  
ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Исаев  
Игорь Магомедович

« 11 » ИЮНЯ 2019 г.