

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Поленова Георгия Дмитриевича**

«Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды с помощью кремнезема и филлосиликатов»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

В настоящее время и в мире, и в России, накоплены значительные запасы обеднённого гексафторида урана (ОГФУ), хранение которого в цилиндрических стальных контейнерах на промышленных площадках под открытым небом представляет потенциальную угрозу здоровью людей и окружающей среде. Наиболее действенным решением проблемы для обеспечения безопасности является перевод ОГФУ в химически-инертную форму. Конверсия ОГФУ может быть произведена двумя основными путями – 1) гидролиз с получением оксидов и фтороводорода; 2) использование окислительных свойств шестивалентного урана с получением востребованных продуктов, например, хладонов (автор идеи д.т.н. Орехов В.Т.), с восстановлением сначала до ОТФУ, а затем переработки последнего с получением ценных веществ. При этом считаю необходимым отметить, что первый путь конверсии убыточен, что подтверждает эксплуатация установки W-ЭХЗ (основные убытки завод терпит из-за трудности реализации как плавиковой кислоты, так и безводного фтороводорода, т.к. рынок пересыщен этими веществами, и коррозии оборудования), а у второго пути есть неплохая перспектива внедрения в промышленное производство с получением экономических выгод от реализации востребованных продуктов. В США запатентованы варианты твёрдофазной конверсии с участием ряда кислородсодержащих соединений, в частности, различных форм кремнезёма и слоистых силикатов (филлосиликатов), в промышленном масштабе реализована двустадийная конверсия ОГФУ в оксиды урана путем восстановления его водородом до обеднённого тетрафторида урана (ОТФУ), который превращают в оксиды урана с попутным получением SiF_4 и BF_3 . Вариативные результаты подобных исследований запатентованы в России, в т.ч. для получения GeF_4 .

В рамках проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051 «Разработка масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» (2010-2012 гг.), в РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана двустадийная технология конверсии ОГФУ с участием механоактивированного кремнезёма и получением попутно высокочистого SiF_4 – ценного прекурсора поли- и монокристаллического кремния. Использование механоактивированного SiO_2 позволяет интенсифицировать процесс конверсии и использовать менее дорогостоящие материалы для оборудования. Практический интерес с точки зрения дополнительного снижения температуры представляет использование кристаллического кварца, механоактивированного в присутствии так называемой «стимулирующей» добавки – 0,5-3% масс. NaF . Поэтому **актуальность** диссертационной работы Поленова Г.Д., посвященной интенсификации процесса твёрдофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния с различной кристаллической структурой и слоистых силикатов с разным содержанием кремнезёма и примесей, установлению влияния природы ОТФУ и механизма интенсифицирующего действия добавок, **не вызывает сомнений.**

Полученные данные по твёрдофазной конверсии ОТФУ помимо перспективности применения в технологии, обладают научной ценностью в свете химии урана по управлению компонентами системы в оптимальных условиях с получением конечных соединений с заданными свойствами.

Для достижения поставленной цели диссертантом проведены систематические исследования, **научная новизна** которых состоит в следующем:

1. Исследовано влияние природы ОТФУ на его твёрдофазную конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца.
В более ранних работах не придавали особого значения предыстории производства тетрафторида урана. Диссертант с применением широкого спектра современных методов исследования доказал, что морфологические особенности тетрафторида урана различного происхождения играют определённую роль в процессе конверсии. Эти данные получены впервые.
2. Предложен механизм интенсифицирующего действия добавок соединений щелочных металлов к кварцу и проведению активации смеси в процессе твёрдофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана. Большинство данных также получены впервые.
3. Обоснованы варианты предварительной подготовки филлосиликатов и повышение степени конверсии ОТФУ в оксиды урана.

Считаю, что полученные ранее неизвестные научные знания в области химии урана могут быть использованы при подготовке инженерно-технических работников для атомной промышленности в вузах и других учебных учреждениях.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть положены в основу экономически эффективной технологии комплексной переработки ОГФУ в ОТФУ с конверсией последнего в безопасную для длительного хранения форму – оксиды урана. Второй ценный продукт конверсии, SiF_4 , является прекурсором моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния.

Считаю необходимым отметить, что получаемый фактически ядерно-чистый тетрафторид кремния может быть с применением газоцентрифужной технологии разделён на тетрафторид изотопного кремния, который обладает значимыми преимуществами в электронной области и солнечной энергетике перед поликристаллическим кремнием.

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

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы, целей и задач работы, констатируются научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, достоверность результатов и обоснованность выводов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1 (Литературный обзор)** дан достаточно полный обзор работ, посвященных современному состоянию обращения с обеднённым гексафторидом урана. Описаны способы его конверсии в безопасные формы хранения (в оксиды и тетрафторид), а также направлений использования содержащегося в ОТФУ фтора, в т.ч. в процессе твёрдофазной конверсии в оксиды урана с получением прекурсора моносилана. Проведён

критический анализ перспективных методов конверсии ОТФУ с применением механической активации кварца и филлосиликатов, для интенсификации твёрдофазных реакций. С целью использования в намеченных исследованиях описаны фазовые равновесия в системе «тетрафторид урана – фториды щелочных металлов».

В Главе 2 (Методическая часть) приведены сведения об исходных веществах, реактивах, методиках и установках для проведения механоактивации в планетарных мельницах и экспериментов по твёрдофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана в контролируемой газовой среде, представлены использованные методы исследования и анализа образцов.

Использование многочисленных современных методов исследования и приборов, результаты анализов которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также сопоставление полученных результатов с результатами других авторов обеспечивают достоверность полученных Поленовым Г.Д. результатов.

В Главе 3 представлены результаты изучения твёрдофазной конверсии ОТФУ различного происхождения в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных металлов, с подробным изучением добавки фторида натрия.

Отмечается, что оба образца ОТФУ имели различную предысторию получения и химический состав, что предполагало их различную реакционную способность. Однако эксперименты показали, что природа ОТФУ практически не влияет на процесс конверсии его в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца, но сказывается на морфологии продуктов: U_3O_8 в большей степени наследует морфологические особенности ОТФУ, чем UO_2 .

Наибольшее научное значение проведенных исследований имеет, на мой взгляд, следующее.

1) Изучение изменений ряда структурных параметров кварца под действием механической активации – снижение степени кристалличности, размеров кристаллитов, повышение в кварце доли метастабильного β -кристобалита, что резко повышает его реакционную способность, позволило установить оптимальные условия механообработки кварца.

2) Изучение кинетики взаимодействия ОТФУ как с исходным, так и с механоактивированным кварцем, показало, что в обоих случаях массоперенос направлен от кварца к ОТФУ и описывается уравнением анти-Яндера и Таммана соответственно. При этом показано, что механоактивация кварца в оптимальных условиях способствует снижению энергии активации первой стадии конверсии с 225 до 60 кДж/моль.

3) Изучение влияния на степень конверсии ОТФУ при взаимодействии с механоактивированным кварцем в присутствии добавок фторидов щелочных металлов показало, что последние оказывают интенсифицирующее действие на процесс. При этом доказано, что наибольшее воздействие оказывает фторид с наименьшим ионным радиусом катиона (LiF).

4) Несомненный интерес представляют результаты по изучению фазообразования в системе « $UF_4 - SiO_2 - NaF$ »: образованию фтороуранатов натрия при температуре начала взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем. Изменение соотношения $UF_4 : NaF$ (за счёт исчерпания тетрафторида) в системе с повышением температуры приводит к последовательному превращению $NaUF_5$ в Na_2UF_6 , затем – в $Na_7U_2F_{15}$ с выделением NaF ($550^\circ C$). Выше $550^\circ C$ в данной системе обнаружены только

фазы UO_2 и NaF .

5) На основании результатов ДТА гомогенизированных смесей UF_4 с NaF (5-12% масс.), рентгенофазового анализа продуктов конверсии в инертной и кислородсодержащей среде в системе UF_4 – кварц, активированный в присутствии добавки NaF 23% масс., при разных температурах и термодинамической оценки реакций образования фтороуранатов натрия и их взаимодействия с кварцем предложен механизм процесса конверсии ОТФУ в оксиды в присутствии добавки соединения щелочного элемента.

В **Главе 4** представлены результаты изучения конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью двух представителей класса филлосиликатов: каолинита (алюмосиликат, содержащий кварц в виде примеси) и бентонитов (основная фаза – монтмориллонит) с разным содержанием кварца: 1-50% масс. и его высокотемпературной модификации – α -кristобалита (15%).

Наибольшая научная ценность полученных результатов заключается в фактическом подтверждении исследований, изложенных в главе 3, посвященной конверсии ОТФУ в оксиды с помощью кварца, механоактивированного в присутствии добавок соединений щелочных металлов. Наибольшая реакционная способность наблюдается у бентонита, содержащего α -кristобалит и весомое количество соединений щелочных элементов. Активное взаимодействие ОТФУ с практически монофазным монтмориллонитом без кристобалита, содержащим меньшее количество соединений щелочных элементов происходит при более высокой (на ~ 50 град.) температуре.

Предложены варианты предварительной подготовки филлосиликатов как реагентов для твёрдофазной конверсии ОТФУ, а также механоактивации каолинита в условиях, аналогичных кварцу.

В **выводах** обобщены основные результаты работы.

Оценивая в целом положительно как научное, так и практическое значение диссертационного исследования Поленова Г.Д., необходимо сделать ряд замечаний.

1. Обосновывая опасность хранения ОГФУ на открытых складах, автор пишет, что «существует риск нарушения герметичности контейнеров и образования вследствие гидролиза ОГФУ паров фтороводородной кислоты» Автор не учёл факт, что, зная содержание пара воды в воздухе, воды хватит на гидролиз лишь части ОГФУ с образованием не паров кислоты, а чистого фтороводорода, который по ГОСТ 12.1.005-88 относится к 1 классу опасности, а фтороводородная кислота и большинство её солей, а также солей комплексных фторидов ко 2-му, а иногда и к 3-му, классу. Поэтому работа, напрямую связанная с конверсией ОГФУ, более актуальна, чем её сам автор позиционирует.

2. Стр. 64. По формуле 3.1. Диссертант написал, что « K – эмпирический коэффициент, характеризующий свойство соударений (упругость и т.п.)...», который при небольшом количестве шаров в барабане (шары не препятствуют движению друг друга) зависит только от упругости соударений», а « φ_m – коэффициент, учитывающий заполнение барабана шарами ...». Рекомендуется значение $\varphi_m = 0,45$, т.е. барабан заполнен шарами наполовину, при этом было принято, что $K = 1$, т.е. шары не соударяются меж собой и всю энергию удара передают измельчаемому веществу, что явно не соответствует действительности.

Вопрос: Хоть какая-то оценка этого коэффициента K была произведена?

3. Стр. 96. Почему в качестве основной добавки отдано предпочтение NaF? Чуть выше автор пишет: «... эффективность действия добавки убывает с увеличением размера катиона щелочного элемента: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ». На стр. 85, к сожалению, не приведён состав получаемого оксида урана в присутствии NaF; большое сомнение вызывает поведение кремния в нём, т.к. температура разложения кремнефторида натрия около 600°C. А если бы детальному изучению был подвергнут процесс с добавкой LiF, то проблемы образования кремнефторида лития не существовало, т.к. температура разложения его не превышает 200°C, т.е. тетрафторид кремния гарантировано удалялся бы из системы.

Итак – почему выбран NaF?

4. Стр. 111. Написано: «... а инициировать процесс конверсии в оксиды урана будут реакции 3.15 и 3.16». Согласно табл. 3.9 реакция 3.15 неосуществима даже с учетом громадной отрицательной энергии Гиббса по табл. 3.8. Каким образом эта реакция сможет инициировать процесс, если она не идёт? Или в табл. 3.9 не проставлен знак минус?

5. 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.

В данном случае, подготовка филлосиликатов в активную форму оправдана, но только не для снижения пирогидролита ОТФУ, т.к. конечная цель – это конверсия ОТФУ в оксиды, вода отличный реагент для гидролиза тетрафторида урана при температуре выше 500°C (установка W-ЭХЗ по французской технологии концерна ORANO), а диоксид кремния, да вдобавок активированный, прекрасно будет взаимодействовать с выделяющимся при гидролизе ОТФУ фтороводородом.

Прошу диссертанта дать более обоснованное объяснение полученного положительного эффекта.

6. То, что из кремнезёмов выбран кварц – понятно. Уточните, почему из многообразия силикатов выбраны филлосиликаты?

7. Прошу автора пояснить, в каком случае при конверсии ОТФУ можно применить кварц, и какой кварц, а в каком филлосиликат?

8. К сожалению, в текстах диссертации и автореферата присутствуют досадные недочёты и оплошности.

Например, данные по накопленному объёму ОГФУ и его переработке датированы 2001 г, что несколько старовато. В настоящее время только в России этот объём уже составляет около 1 млн. тонн, а во Франции (кстати, концерн Cogema - AREVA сейчас именуется ORANO) его практически нет, т.к. он переведён в оксиды по технологии W, а часть переправлена в Россию для доизвлечения урана-235. Темп накопления ОГФУ в мире составляет 40 – 50 тыс. тонн/год. Таким образом, перспектива применения Вашей работы повышается. Кроме того, принята также «Концепция по обращению с ОГФУ - 2015», правда, надо признать, что основные цели и задачи по обращению с ОГФУ фактически остались прежние.

В табл. 1.2 использована внесистемная единица «ккал». На некоторых графиках не расшифрованы названия осей, присутствует обозначение осей на иностранном языке, на

рис. 2.1 неудачное название литеры 1, на с. 75 небрежность изложения, на рис. 3.38 различная шкала осей ординат вносит путаницу результатов и др.

Конечно, вышеизложенные замечания несколько снижают общее благоприятное впечатление о работе, но, тем не менее, позволяют дать положительную оценку диссертации с учётом громадного экспериментального материала, скрупулёзности работы автора и важности результатов для практического применения. Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, например, в ТПУ им. С.М. Кирова, 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», в частности, в АО «СХК», где в настоящее время проводят работы по отработке вариативных технологий конверсии обедненного гексафторида урана в закись-окись урана.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 15 научных конференций и опубликованы в 3 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 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 «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 обеднённого тетрафторида урана в оксиды, имеющие существенное значение для развития атомной и сырьевой отраслей 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 учёной 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.

Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории материаловедческого и химико-технологического обеспечения разделительно-сублиматного комплекса Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

30.05.2019

Громов
Олег Борисович

123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.
Тел: +7 (499) 190-89-99 доб. 81-04.
E-mail: ollgromov@mail.ru

Подпись Громова Олега Борисовича удостоверяю:

Ученый секретарь НТС АО «ВНИИИМ»,
кандидат экономических наук

“ 30 ” 05 2019 г.



М.В. Поздеев