

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phycbe.ac.ru; <http://www.phycbe.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

10.06.2019 № 12105-01-14/823 В диссертационный совет Д 212.204.09
на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева
Чл.-корр. РАН, проф. Чекмареву А.М.

На №_04\6431 от 17.04.2019



д.х.н. А.К. Буряк

Отзыв ведущей организации

на диссертацию Поленова Георгия Дмитриевича на тему: «Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды с помощью кремнезема и филлосиликатов», представленную в диссертационный совет Д 212.204.09 по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН был подключен к реализации «атомного проекта» в части, касающейся разработки технологий обращения с образующимися радиоактивными отходами (РАО) в СССР с 1943 года, а в международном плане – с 1956 года в рамках сотрудничества МАГАТЭ, и выполняет исследования и разработки в данной сфере до настоящего времени. Именно к этой области химической технологии – переработке и утилизации РАО - относится диссертационная работа Поленова Георгия Дмитриевича на тему: «Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды с помощью кремнезема и филлосиликатов», представленная в диссертационный совет Д 212.204.09 на соискание ученой степени кандидата химических наук, и выполненная в главном профильном

[Герман Константин Эдуардович,
Телефон +74953352004, зав. лабораторией,
Лаборатория химии технеция, эл. адрес исполнителя german@ipc.rssi.ru .

центре по подготовке специалистов химиков-атомщиков – Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертационная работа Поленова Г.Д. направлена на решение проблемы безопасного обезвреживания обедненного гексафторида урана (ОГФУ), являющегося отходом деятельности обогатительных технологий. Данный вид РАО накоплен в количествах более 2 млн. тонн и актуальность задачи его обезвреживания не вызывает сомнений. Одновременно данный вид РАО, согласно заключению МАГАТЭ ISBN 92-64-195245, 2001, рассматривается как ценный энергетический ресурс для использования в реакторах на быстрых нейтронах – приоритета инновационного развития атомной энергетики в России.

Для реализации этой задачи необходимы эффективные химические технологии, одной из которых и является разработка твердофазного процесса конверсии обедненного тетрафторида урана, полученного из гексафторида, в оксиды с помощью кремнезема и филлосиликатов, предлагаемая в диссертационной работе Поленова Г.Д. в рамках «Концепции безопасного обращения с обедненным гексафторидом урана» и в связи с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010, входящая в инициированный Минобрнауки проект 13.G25.31.0051, направленный на «Разработку масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» (2010-2012 гг.).

Для этого необходимо было разработать экономически эффективную технологию конверсии его в форму, удобную для длительного хранения (оксиды урана), с получением особо чистого SiF₄ как прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния, применяемого в микроэлектронике и фотовольтаике (солнечные энергетические модули и установки). Поэтому **актуальность** диссертационной работы Поленова Г.Д. **не вызывает сомнений.**

Научная новизна диссертационной работы Поленова Г.Д. несомненна и состоит в развитии практически неизученных процессов твердофазного взаимодействия в системах фторид металла – оксид неметалла, имеющих важное практическое значение:

1. впервые исследовано влияние природы ОТФУ на его твердофазную конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца;
2. предложен механизм интенсифицирующего действия добавок соединений щелочных элементов к кварцу перед его механической активацией на процесс твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана;
3. на примере каолинита обоснованы варианты предварительной подготовки филлосиликатов с высоким содержанием конституционной воды, обеспечивающие снижение пирогидролиза ОТФУ и повышение степени конверсии его в оксиды урана.

Практическая значимость диссертационной работы Поленова Г.Д. заключается в том, что полученные результаты после проведения укрупненно-лабораторных (полупромышленных) испытаний с использованием необходимого измельчительного и печного оборудования, подтверждающих результаты лабораторных экспериментов, могут быть положены в основу экономически эффективной технологии комплексной переработки ОГФУ в ОТФУ с конверсией последнего в удобную для длительного хранения форму – оксиды урана с получением SiF_4 – прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния. По результатам исследований, проведенных Поленовым Г.Д. в соавторстве запатентован способ конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью кристаллического кварца, механоактивированного в присутствии добавок соединений щелочных элементов.

Диссертационная работа Поленова Г.Д. состоит из введения, литературного оозора, методической части, двух экспериментальных глав,

выводов и списка цитируемой литературы (120 источников), изложена на 155 страницах, содержит 20 таблиц, 106 рисунков.

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

В **Главе 1** (Литературный обзор) представлен обзор работ, посвященных современному состоянию обращения с обедненным гексафторидом урана и способам его конверсии, в т.ч. твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана; обсуждается применение механической активации кварца и филлосиликатов, как эффективного метода интенсификации твердофазных реакций, а также фазовые равновесия в системе UF_4 – фториды щелочных элементов.

В **Главе 2** (Методическая часть) приведена информация о исходных веществах, реактивах и их квалификации, 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 многочисленных современных физических и физико-химических методах исследования образцов, использованных в работе.

В **Главе 3** обсуждаются результаты твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных элементов (СЩЭ). Изучение изменений структурных параметров кварца под действием механоактивации позволило диссертанту установить оптимальные условия механообработки в планетарных мельницах серии Pulverisette (шары 10 мм; степень заполнения барабана $\sim 0,45$, $\tau_{МА} \leq 90$ мин).

Экспериментально подтверждено отсутствие влияния природы ОТФУ на процесс конверсии его в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца и показано, что происхождение ОТФУ сказывается на морфологии оксидов. Большая степень наследования морфологических особенностей ОТФУ U_3O_8 , чем UO_2 , по мнению диссертанта, связана с различиями плотности оксидов и предшественника.

[Герман, Константин, Эдуардович,
+74953352004, зав. лабораторией,
Лаборатория Химии технеция, электронный адрес german@ipc.rssi.ru.

Обработка кинетических зависимостей степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 с помощью уравнений формальной кинетики позволила диссертанту получить дополнительную информацию о механизме двухступенчатого процесса, а также оценить влияние механоактивации на энергию активации процесса конверсии. Механоактивация кварца в оптимальных условиях в течение 30 мин способствует снижению E_A первой стадии \sim в 4 раза (с 225 до 60 кДж/моль) и второй стадии – на 20% (со 100 до 80 кДж/моль).

На примере изучения фторидов элементов разных групп показано, что наиболее выраженным интенсифицирующим действием на конверсию UF_4 в U_3O_8 с участием кварца, активированного в оптимальных условиях в присутствии добавки фторида, обладают только соединения щелочных элементов, при этом эффективность действия добавки убывает с увеличением размера катиона щелочного элемента: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

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

В **Главе 4** представлены результаты конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью двух представителей класса слоистых силикатов: каолинита и бентонитов с разным содержанием кварца.

Изучении взаимодействия филлосиликатов с ОТФУ методом ДТА/ТГ–МС позволило установить, что основная часть воды из бентонитов удаляется до начала выделения SiF_4 , однако остатки воды в филлосиликатах способствуют пирогидролиту UF_4 , что снижает качество газообразного продукта реакции. В связи с этим на примере каолинитом были обоснованы и изучены варианты предварительной подготовки, обеспечивающие удаление воды из образцов: термообработка при 700°C и 1000°C в течение 2 ч, а также механоактивация каолинита в тех же условиях, что и кварца.

Обоснованность выводов и достоверность полученных данных не вызывает сомнений, поскольку базируется на применении многочисленных современных методов исследования, результаты которых не противоречат друг другу, сопоставлении результатов с литературными данными, использовании приборов, прошедших государственную поверку, и корректных методик обработки экспериментальных данных.

Диссертационная работа Поленова Г.Д., конечно, не свободна от недостатков:

- 1) автором установлено, что эффективность действия добавки убывает с увеличением размера катиона щелочного элемента: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, однако никаких дополнительных пояснений не дается. Кроме того, если наилучшей добавкой являются соединения лития, в частности, фториды, то почему большая часть исследований посвящена фториду натрия?
- 2) несмотря на то, что автор претендует на соискание ученой степени к.х.н., представляется, что присутствие в работе хотя бы принципиальной аппаратурно-технологической схемы процесса и каких-либо прикидочных расчетов сделало бы формулировку ее практической направленности более убедительной;
- 3) на рис. 4.4 приведена дериватограмма каолинита, однако расшифровка типа линий отсутствует (можно конечно догадаться, но необходимо было указать тип линий, а для ДТА указать также знак эффекта).
- 4) на стр. 134 указывается, что на рисунке 4.17 представлены результаты ДТА/ТГ–МС для механоактивированного каолинита, однако приведены данные только ДТА, причем знак теплового эффекта по оси ординат не указан (и очевидно противоположен использованному на рис. 4.4).

Указанные замечания не затрагивают существа работы, не портят общего хорошего впечатления от работы Поленова Г.Д. в целом и не сказываются на ее положительной оценке.

Результаты диссертационной работы Поленова Г.Д. могут быть рекомендованы к внедрению в рамках «Концепции безопасного обращения с обедненным гексафторидом урана» на таких предприятиях ГК Росатом, как ФГУП «Горно-химический комбинат» (ГХК, г. Железногорск, Красноярский край), ФГУП «РосРАО» с несколькими филиалами по стране (в частности, СЗЦ «СевРАО» и ДВЦ «ДальРАО»), ФГУП «НО РАО», Федеральный центр ядерной и радиационной безопасности (ФЦ ЯРБ), ПО «Маяк», Научно-производственное объединение «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина».

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.

Объектом исследований в диссертационной работе Поленова Г.Д. является естественный радиоактивный элемент – уран, его химия и технология, в том числе особенности его химического поведения в новом технологическом процессе, а также создание технологической схемы конверсии тетрафторида урана в диоксид. Таким образом, диссертационная работа Поленова Г.Д. по своему содержанию **полностью соответствует паспорту 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, отвалный 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».

Работа Поленова Г.Д. является завершенной научно-квалификационной работой. В ней изложены новые научно обоснованные технологические разработки в области решения задачи конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды урана, 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 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.

Диссертационная работа Георгия Дмитриевича Поленова была рассмотрена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии на заседании межлабораторного коллоквиума трех лабораторий – лаборатории химии технеция, лаборатории анализа радиоактивных материалов

и лаборатории химии трансурановых элементов и получила высокую оценку
(Протокол межлабораторного коллоквиума № 3-6-2019 от 5 июня 2019 г.).

Кандидат химических наук,
заведующий Лабораторией химии
технеция Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

Герман Константин Эдуардович

Тел. +74953352004 эл.адрес german@ipc.rssi.ru

Подпись Германа Константина Эдуардовича заверяю
Ученый секретарь Института
канд. хим. наук

И.Г. Варшавская