

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Валерии Сергеевны Мосеевой «Повышение эффективности противоточного процесса изотопного обмена водорода с водой», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Актуальность темы диссертационной работы.

При решении задач ядерной энергетики и промышленности в области разделения изотопов водорода в настоящее время наиболее перспективной является технология химического изотопного обмена водорода с водой. Этот процесс используется для получения тяжёлой воды, а также для детритизации тяжеловодных и легководных отходов. В настоящее время эта технология реализуется в варианте, при котором химический изотопный обмен сочетается с энергоёмким электролизом всего потока воды, циркулирующем в разделительной колонне. Важным компонентом технологии является гидрофобный катализатор изотопного обмена водорода, работающий при температуре 50 – 80 градусов Цельсия. Разработка такого катализатора позволяет проводить процесс при повышенных температурах и давлении, что даёт возможность существенно уменьшить объём разделительных колонн и, соответственно, объём дорогостоящего катализатора. Перспективной задачей является разработка гидрофобного платинового катализатора на неорганической подложке с термостойкостью до 450 – 500 градусов Цельсия, что позволит решить проблему создания надёжного низкотемпературного каталитического реактора окисления всего потока водорода, выходящего из колонны химического изотопного обмена.

В настоящее время реализация промышленной технологии химического изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах отсутствуют из-за больших объёмов колонн, дорогостоящих катализаторов, высоких эксплуатационных затрат. Применение разработанных в настоящей диссертации методов повышения эффективности процессов изотопного обмена позволит снизить издержки производства и внедрить новую технологию в промышленном масштабе. Цель работы – выбор условий и оптимизация процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Разработка избранной технологии безусловно является **актуальной** задачей.

Научная новизна работы.

1. Показано, что модификация гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами силанов (метилтриметоксисилан, фенилсилсесквиоксан, метилфенилсилсесквиоксан) позволяет получить гидрофобизированный катализатор активации водорода, по каталитической активности сопоставимый с опытно-промышленным катализатором РХТУ-ЗСМ, термостойкий в инертной атмосфере вплоть до 380°C ;

2. Разработан способ приготовления гидрофобного платинового катализатора на основе сополимера стирола и дивинилбензола (СДВБ) применительно к реакции изотопного обмена водорода. Найдено, что активность платинового катализатора на основе СДВБ зависит от способа подготовки носителя и возрастает с увеличением объема пор;

3. На основе гидродинамических исследований комбинированных загрузок в колонну гидрофобных и гидрофильных контактных элементов путем анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера предложена методика оценки влияния объемного отношения гидрофобных и гидрофильных элементов и условий эксплуатации разделительных колонн на сплошность движения потока жидкости, влияющее на распределение задержки по жидкой фазе между статической и динамической составляющими;

4. Для анализа экспериментальных данных предложено математическое описание движения потока жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой по методу случайных блужданий. Подтверждено, что с гидродинамической точки зрения для обеспечения сплошности потока жидкости максимальная доля катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) в смеси с гидрофильной насадкой (СПН 3x3x0,2 мм) не должна превышать 20 об. %, а наибольшее влияние на характер движения жидкости оказывает способ запуска колонны;

5. С использованием полученной базы физико-химических данных о составляющих процесса каталитического изотопного обмена в системе вода-водород выявлены закономерности влияния параметров его проведения на эффективность массообмена. Обнаружено существенное влияние конкурентной адсорбции паров воды и водорода на активных центрах катализатора на скорость каталитической составляющей процесса, а также показано, что снижение отношения потоков водяной пар/водород приводит к падению коэффициента массопередачи.

Практическая значимость работы.

1. Полученная в работе база физико-химических и гидродинамических данных существенно расширяет возможности практического применения исследуемой технологии для разделения изотопных смесей водорода.
2. Результаты настоящего исследования успешно использованы для наработки опытной партии гидрофобного катализатора для системы нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (Договор № 25.05-Д-1-1/2018 от 29.12.2017).
3. Предложен метод исследования структуры потоков в колонне, позволяющий определять оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной составляющих для загрузки противоточной колонны изотопного обмена.

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на ряде международных и отечественных конференциях и конгрессах. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в изданиях рекомендованных ВАК – 9, из них 7 в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science; в сборниках тезисов докладов научных конференций – 6. Получен 1 патент РФ.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении классических методов расчёта массообменных и гидродинамических характеристик и комплекса современных методов исследования (кондуктометрия, жидкостная сцинтилляция, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия), результаты которых дополняют друг друга и согласуются с результатами других авторов.

Структура и объём научно-квалификационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка условных сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 150 страницах, содержит 15 таблиц и 68 рисунков. Список литературы включает 126 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы основные цели и задачи работы, отображена научная новизна, практическая значимость и апробация полученных результатов.

Первая глава посвящена обзору наиболее актуальных технологических схем по разделению изотопов водорода, а также основным направлениям для повышения эффективности процесса химического изотопного обмена в системе вода -водород, одним из которых является

синтез высокоэффективных термостойких гидрофобных катализаторов. Показана перспективность метода импульсного ввода трассёра для исследования структуры потоков в колонне с целью подбора оптимального с гидродинамической точки зрения объёмного отношения между гидрофобным катализатором и гидрофильной насадкой.

Во второй главе приведены основные объекты исследования и материалы, используемые в работе и их характеристики. Даны описания используемых массообменных и гидродинамических установок и установок синтеза крупных партий гетерогенных катализаторов.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния параметров предварительной подготовки органического (СДВБ) и неорганического (Al_2O_3) носителей катализатора на его каталитическую активность. Следует отметить, что максимально достигаемая каталитическая активность образцов синтезированного платинового катализатора оказалась примерно в 2 раза выше, чем для промышленного катализатора РХТУ-ЗСМ.

В четвёртой главе представлены гидродинамические исследования насадочно-каталитического слоя с послойной загрузкой синтезированного катализатора Pt/СДВБ и насадки СПН $3 \times 3 \times 0.2$ мм. В результате исследований соотношение катализатор/насадка равное 1к 4 было принято оптимальным, а на основании полученной экспериментально базы была разработана математическая модель процесса перколяции 'COLUMN' на основе метода случайных направленных блужданий по простой кубической решётке.

В пятой главе приведены результаты исследований отдельных стадий фазового изотопного обмена ФИО, каталитического изотопного обмена КИО и суммарного химического изотопного обмена ХИО с оптимальным катализатором (Pt/СДВБ с размером гранул (0.8-1.2 мм) и типом загрузки (1 к 4)).

По работе можно сделать следующие замечания

1. В тексте диссертации нет объяснения факту одинаковой термостойкости синтезированных катализаторов при использовании полимерного (сополимер стирола с дивинилбензолом) и гидрофобизированного неорганического (оксид алюминия) носителей. Кроме того, заключение об их термостойкости сделано только на основании данных ДТА без дополнительной проверки активности подвергнутых термообработке катализаторов в реакции изотопного обмена водорода.

2. В работе не проводилась проверка возможного влияния раствора гексахлорплатиновой кислоты на гидрофобное покрытие носителя на основе оксида алюминия.

3. В экспериментах по гидродинамике противоточной колонны использовалась насадка, имеющая форму спирали из стальной проволоки (СПН). Именно такая форма гидрофильной насадки рассматривается в математической модели. Будет ли в общем случае влиять форма насадки на выводы, получаемые на основе анализа гидродинамики с помощью этой модели?

4. Не для всех экспериментальных данных в работе проведена оценка погрешности. В этой связи целесообразность приведения в табл. 7 значений объемного коэффициента массопередачи с указанием десятичного знака после запятой вызывает сомнения, поскольку исходные для их определения величины высоты единицы переноса экспериментально определяются с погрешностью не менее 3-5%.

5. Работа не свободна от погрешностей в оформлении. Так, например, на рис. 44 приведен для каждой из пяти точек символ «№», но вслед за ним есть только одна цифра «2». Кроме того, описание данных на рис. 46 и 47 в тексте диссертации приводит к заключению, что на оси ординат у них ошибочно приведена величина Δm .

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

По своему содержанию диссертационная работа В.С.Мосеевой соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. “Технология неорганических веществ” в области технических и химических наук. Так, направление исследований совпадает с пунктом паспорта 1.Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, **изотопы**, высокочистые неорганические продукты, **катализаторы; сорбенты**, неорганические препараты. Пункт 12. Создание теоретических основ и разработка методов организации производства неорганических материалов.

На основании проведённой экспертизы можно сделать вывод, что диссертационная работа Мосеевой Валерии Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, имеющую научную новизну и практическую значимость. Совокупность результатов диссертации В.С.Мосеевой можно квалифицировать как решение научной и практически важной проблемы и ряда важных задач технологии неорганических материалов.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Мосеева Валерия Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Заслуженный деятель науки и техники РФ
доктор технических наук, профессор,
ФГБУН «Институт общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова РАН, главный
научный сотрудник лаборатории
Теоретических основ химической технологии
Специальность докторской диссертации:
05.17.08.—Процессы и аппараты
химической технологии
119991 Москва. Россия, Ленинский
проспект, 31
Тел. 89104420483
E-mail; kulov@igic.ras.ru

Кулов Николай
Николаевич

2.11.2022 ✓

