



ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071. Тел. 955-46-01. Факс: 952-53-08. E-mail: tsiv@phyche.ac.ru.
ОКПО 02699292, ОГРН 1037739294230, ИНН/КПП 7725046608/772501001

16.05.2016 № 12105-01-14/562

На № 04/4207 от 28.03.2016 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Зам. директора по научной работе
член-корреспондент РАН, д.х.н. Ершов Б.Г.

«13» мая 2016 г.


ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию **ГАСПАРЯНА МИКАЭЛА ДАВИДОВИЧА**

«ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ РАДИОНУКЛИДОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ БЛОЧНО-ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛАХ В
ПРОЦЕССАХ ОБРАЩЕНИЯ С РАО И ОЯТ»,

представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

В настоящее время все перспективы развития атомной энергетики связаны с решением проблем безопасной эксплуатации АЭС, переработки постоянно нарастающего количества отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и утилизации радиоактивных отходов (РАО). При этом одной из важнейших задач в процессах обращения с РАО и ОЯТ является создание высокоэффективных технологий, обеспечивающих надежную локализацию газообразных радиоактивных отходов (ГРО), образующихся как на АЭС, так и на радиохимических предприятиях. Главным требованием, предъявляемым к различным материалам специального назначения, является надежная фиксация

летучих продуктов деления при минимальном объеме вторичных отходов. Разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева керамические малообъемные блочные каталитические системы на основе высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) обладают высокой механической прочностью, термической и химической стойкостью, а также набором свойств, обусловленных сетчато-ячеистой лабиринтной структурой ВПЯМ (высокие - доступная внешняя поверхность; степень диспергирования и перемешивания реакционных потоков; низкое гидравлическое сопротивление; высокий коэффициент внешней диффузии). Данный комплекс структурных и физико-химических характеристик позволяет эффективно проводить массообменные процессы при больших значениях объемных расходов жидкостей и газов, при малых концентрациях реагирующих веществ в высокотемпературных и химически агрессивных средах.

В связи с вышесказанным, *актуальность* темы диссертации М.Д. Гаспаряна определяется необходимостью разработать новые массообменные контактные элементы на основе керамических ВПЯМ для гетерофазных процессов сорбции, каталитической конверсии и фазового изотопного обмена (ФИО), применяемых при очистке от радионуклидов вентиляционных и технологических газовых потоков и испытать их в условиях реальных производств.

Цель диссертации М.Д. Гаспаряна заключалась в разработке универсальной технологии высокоэффективных катализаторов, окислителей, сорбентов и контактных элементов фазового изотопного обмена на носителях из керамических блочных ВПЯМ для комплексной очистки газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития.

Успешное решение поставленных задач оказалось возможным благодаря использованию лабораторного комплекса, позволяющего проводить многосторонние исследования процессов очистки газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Синтезированы новые керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы на основе оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого фарфора. Введение комплексной добавки к связующему ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO} + \text{SiC}$) обеспечивает снижение температуры спекания керамик на $100\text{-}200^\circ\text{C}$ и упрочнение материала за счет образования новых фаз – клиноэнстатита и алюмомагнезиальной шпинели, а также увеличение удельной поверхности ВПЯМ.
2. Впервые синтезированы высокоактивные низкотемпературные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых блочных носителей с платиновым и палладиевым активным слоем. Экспериментально установлено, что дожигание водорода на палладиевом катализаторе начинается уже при $t = 50^\circ\text{C}$ и становится стабильным при $t = 100^\circ\text{C}$ с наблюдаемой константой скорости реакции окисления, равной $100,4 \text{ c}^{-1}$. Для платинового катализатора соответствующие значения температуры равны 100 и 150°C , $k_{\text{набл}} = 128,7 \text{ c}^{-1}$.
3. Впервые в колоннах с насадкой из синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов на основе фарфоровых ВПЯМ с нанесенным цеолитовым гидрофильным слоем осуществлен процесс фазового изотопного обмена (ФИО) между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава. Эффективность процесса ФИО характеризуется достаточно низким значением высоты эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС) на уровне $15\text{-}25 \text{ см}$.
4. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода в инертной среде аргона на основе ВПЯМ с нанесенным активным слоем из наноструктурированного оксида меди. Степень использования CuO в реакции окисления водорода превышает 99% , а степень конверсии водорода достигает значений $99,8\text{-}99,9\%$.

5. Показана высокая эффективность (до 99,97%) впервые синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для локализации летучих форм радиоактивного йода с активным слоем из нитрата серебра в окислительной и инертной средах. Сорбционная емкость по метилйодиду и молекулярному йоду составляет, соответственно: 0,04-0,07 г CH_3I и до 0,09 г I_2 /г сорбента при степени использования AgNO_3 95-99%.
6. В процессах термоллиза и химического взаимодействия йодистого метила с озоном на поверхности ВПЯМ без активной подложки определены продукты и степень разложения CH_3I . В первом случае образование молекулярного йода подтверждено его последующим улавливанием сорбентами из ВПЯМ с нанесенным металлическим серебром с эффективностью, равной степени разложения (до 98%), во втором случае образование на поверхности ВПЯМ аэрозолей I_2O_5 при степени разложения CH_3I - 99% и их фильтрацию с такой же эффективностью подтверждают результаты РФА и ДТА.
7. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты для локализации паров радиоцезия с активным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , нанесенных на корундовые ВПЯМ. Определены условия образования в процессе высокотемпературной хемосорбции стабильных алюмосиликатов цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит). По результатам РФА и элементного микроанализа в продуктах реакции обнаружено также образование соединений, близких по составу к цезиевому β -глинозему ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Сорбционная емкость по оксиду цезия в статических и динамических условиях при кальцинации стабильного CsNO_3 составляет 0,07-0,32 г Cs_2O /г сорбента, или в пересчете на активный слой – 0,67-1,08 г Cs_2O /г при степени его использования 78-100%.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что:

1. разработана технология блочных катализаторов окисления изотопов водорода с заданными структурными и физико-химическими

- характеристиками на основе корундовых ВПЯМ с платиновым и палладиевым активным слоем.
2. разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов с цеолитовым гидрофильным активным слоем для колонн ФИО. Показано, что насадка на основе фарфоровых ВПЯМ эффективно работает при детритизации как насыщенного, так и ненасыщенного воздуха.
 3. предложена двухступенчатая схема детритизации воздуха гермопомещений и технологических воздушных потоков на основе разработанных катализаторов окисления водорода и контактных элементов для фазового обмена изотопов водорода.
 4. разработана технология керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителей изотопов водорода в инертной среде с нанесенным CuO (в АО «ГНЦ НИИАР» зарегистрирован паспорт секрета производства № КР-106/кт от 06.04.2015 "Способ окисления трития" – "ноу-хау") и сорбентов с активным слоем CaO для последующей локализации образующихся паров воды.
 5. разработана технология сорбентов на основе корундовых ВПЯМ с активным слоем из металлического и азотнокислого серебра для улавливания радиоактивного йода и его соединений в газообразной и аэрозольной форме. Экспериментальный аппарат йодной очистки "ВПЯФ-И.361490.001" передан на испытания в ФГУП "ПО "Маяк".
 6. разработана технология блочных сорбентов на основе керамических ВПЯМ с нанесенным активным слоем заданного состава для улавливания паров цезия в процессе высокотемпературной хемосорбции с образованием его устойчивых алюмосиликатов. На основании результатов экспериментов по улавливанию стабильного цезия разработана конструкторская документация и изготовлен экспериментальный фильтр "ВПЯФ-Ц.361490.001" со сменными фильтрэлементами для локализации радионуклидов ^{137}Cs , опытно-промышленные испытания которого успешно проведены на ФГУП

"ПО "Маяк" в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезийалюмофосфатного стекла в производстве ИИИ. После анализа условий эксплуатации, во время которой превышения установленных контрольных уровней поступления цезия в систему вентиляции не зарегистрировано, изготовлен и передан заказчику модернизированный фильтр "ВПЯФ-ЦИТС.441347.002".

7. разработана конструкторская документация и изготовлена оригинальная экспериментальная система локальной газоочистки (обозначение изделия ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001) с картриджными фильтрэлементами на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и окислителей, предназначенная для непрерывного высокотемпературного комплексного улавливания летучих радиоактивных продуктов деления (Т, ^{137}Cs , ^{129}I) в процессах переработки плотного нитридного ОЯТ. В ходе тестовых испытаний системы ЭСЛГ в технологических камерах ОАО "ГНЦ-НИИАР" при проведении процессов снятия оболочек твэлов и электролиза превышения допустимого уровня радиации по β - и γ -излучению в отходящих из вентиляционной системы газах не наблюдалось.

Разработка "Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ" (патент Российской Федерации № 2474558, авторы: Гаспарян М.Д., Козлов И.А., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Глаговский Э.М.) награждена дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации "100 лучших изобретений России-2013".

Диссертационная работа изложена на 322 страницах машинописного текста и состоит из введения, 7 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 71 таблицу и 130 рисунков. Список литературы включает 340 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении отражены актуальность поставленной проблемы, цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, а также апробация работы. К

сожалению, автор не привел во введении научную новизну и практическую значимость работы.

В главе I (литературном обзоре) рассмотрены литературные данные по современным материалам и технологиям, используемых для очистки газовых сред от летучих радионуклидов в атомной отрасли. Анализ существующих процессов сорбционно-каталитической очистки газообразных радиоактивных отходов (ГРО) позволил автору сделать заключение о том, что катализаторы и сорбенты на керамических высокопористых блочно-ячеистых носителях являются перспективными материалами и их применение будет наиболее эффективным при конверсии и улавливании летучих радионуклидов с малыми концентрациями в больших газовых потоках. Рассмотрены перспективы и дано обоснование применения предлагаемых в работе керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов для локализации летучих радионуклидов цезия, йода и трития из вентиляционных и технологических газовых потоков производств ГК "Росатом".

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных применению ВПЯМ в процессах катализа и сорбции, данные по теории и практике применения керамических ВПЯМ для локализации ГРО крайне ограничены, не систематизированы и имеют экспериментальный характер. В связи с этим, поиск новых областей применения и накопление экспериментальных данных по эксплуатационным характеристикам ВПЯМ в различных процессах чрезвычайно важны для их внедрения и промышленного освоения.

Исходя из анализа литературных источников, автором сформулирована цель настоящей работы и направления ее достижения.

В методической части работы (Глава II) представлена методология синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими свойствами. В работе были синтезированы и исследованы материалы со всеми возможными размерами ячеек от 0,1 до 3,5 мм с прекурсорами из пенополиуретана ППУ марок R80 ÷ R10, соответственно. При

выборе исходных материалов для синтеза были поставлены задачи усовершенствовать уже существующую технологию корундовых и фарфоровых ВПЯМ, а также разработать новые материалы на основе оксидов магния, циркония и синтетической благородной шпинели при расширении диапазона плотности пор исходного ППУ. На основе новых керамических ВПЯМ впервые получены катализаторы и сорбенты, содержащие в качестве активного слоя следующие компоненты: композиция $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, металлические платина и палладий, цеолит NaX, наноструктурированные оксиды меди и кальция, нитрат серебра, металлическое серебро, оксиды титана и ванадия.

Следует отметить, что в данных о составе образцов существует противоречие. Так, на стр. 103 при описании синтезированных образцов автор отмечает, что на поверхности корундовых и фарфоровых ВПЯМ образуется композиционная подложка, состоящая из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Одновременно на той же странице отмечено, что *"рентгенофазовый анализ показал наличие в материале следующих кристаллических фаз: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), незначительные количества алюмомагнезиальной шпинели (MgAl_2O_4) и клиноэнстатита (MgSiO_3)"*. Если основная масса материала состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, то его удельная поверхность не может составлять 300-400 м²/г.

Глава III посвящена исследованию возможности применения керамических ВПЯМ в процессах локализации трития в газовых потоках. Автор провел многостороннее изучение процессов детритизации газовых потоков, содержащих тритий как в виде тритированного водорода, так и в виде паров тритированной воды.

В настоящее время общепринятой концепцией обращения с тритированным водородом является двухступенчатая система детритизации воздушных потоков с применением каталитического окисления изотопов водорода на первой ступени и адсорбционной сушки - на второй. Автором предлагается аналогичная двухступенчатая система детритизации с использованием разработанных ВПЯМ как на стадии конверсии тритированного водорода в воду, так и для удаления паров воды методом

фазового изотопного обмена (ФИО) с водой природного состава. В настоящее время на второй стадии используют в основном зарубежные контактные устройства (металлическая регулярная насадка СУ-типа Sulzer Chemtech, Швейцария).

Для удаления тритированного водорода автором были использованы корундовые ВПЯМ с платиновым и палладиевым активным слоем. В своей работе М.Д. Гаспарян провел сравнение эффективности детритизации разработанных катализаторов с промышленным гранулированным платиновым катализатором на основе Al_2O_3 фирмы Johnson Matthey (JM), Великобритания. Автором найдено, что платиновый катализатор при $200^\circ C$ позволяет уменьшить концентрацию тритированного водорода приблизительно в 100 раз, в то время как палладиевый катализатор проявляет аналогичную каталитическую активность уже при $115^\circ C$. Палладиевый катализатор на основе ВПЯМ и катализатор JM обладают сопоставимой каталитической активностью, но катализатор на основе ВПЯМ имеет меньшее аэродинамическое сопротивление. На основании полученных данных автор делает вывод о том, что высокая каталитическая активность палладиевого катализатора делает его перспективным для окисления следовых количеств тритированного водорода в промышленных масштабах.

Для удаления трития из паров тритированной воды в колонках фазового изотопного обмена (ФИО) М.Д. Гаспарян исследовал возможность замены дорогостоящей зарубежной насадки на синтезированную с заданными свойствами насадку из керамических ВПЯМ с активным слоем из цеолита NaX. Автором установлено, что для смоченных насадок эффективность детритизации керамических ВПЯМ с активным слоем из цеолита NaX близка к аналогичной эффективности насадки СУ-типа Sulzer Chemtech. В случае сухих насадок, что имеет место при пуске колонны ФИО, разработанные автором материалы имеют значительное преимущество. Т.е. использование разработанных М.Д. Гаспаряном материалов позволит проводить эффективную

детритизацию паров тритированной воды при любых режимах работы колонны ФИО.

На основании экспериментов по конверсии водорода и ФИО паров тритированного водорода и воды М.Д. Гаспаряном был сделан предварительный расчет системы двухступенчатой детритизации воздуха. Первая ступень – окисление тритированного водорода на керамическом блочно-ячеистом катализаторе Pd(1,0 масс.%) γ Al₂O₃/ВПЯМ. Вторая ступень – фазовый изотопный обмен паров тритированной воды с водой природного изотопного состава в колоннах с контактными устройствами на основе ВПЯМ.

Для окисления T₂ (НТ) и дальнейшей сорбции паров воды в атмосфере аргона в процессе высокотемпературной переработки нитридного ОЯТ автором предложены новые керамические ВПЯМ с нанесенным активным слоем из оксидов меди и кальция. В процессе работы М.Д. Гаспаряном установлено, что для окисления (рекомбинации) T₂ (НТ) наиболее эффективным является корундовый ВПЯМ с активным слоем из наноструктурированного оксида меди. При температуре катализатора ~510⁰С эффективность окисления T₂ (НТ) достигает ~90,0-99,8%. При этом практически весь нанесенный на ВПЯМ оксид меди (92,6-99,9%) вступает в реакцию окисления водорода. Макроструктура блоков керамического окислителя после окисления водорода не изменяется, при этом восстановленная медь прочно удерживается на поверхности перемычек. На основании проведенных экспериментов автор сделал заключение, что *"при многократно завышенном по сравнению с реально применяемым в технологической камере переработки ОЯТ расходе газа-носителя, достигнут коэффициент очистки аргона от водорода более 500 при выходной концентрации на пределе чувствительности датчика водорода 2-10 ppmv"*. В то же время, автор не объясняет, почему в экспериментах начальная концентрация водорода равняется 850-1000 ppmv и как она коррелирует с реальными концентрациями водорода, наблюдаемыми при высокотемпературном переделе нитридного ОЯТ. Кроме того, следует отметить, что низкое содержание CuO в исследованных катализаторах на

основе ВПЯМ потребует использования больших количеств материала в реальных условиях радиохимических производств, что может привести к резкому увеличению габаритов и стоимости газоочистительных установок.

Для поглощения паров воды М.Д. Гаспаряном использованы корундовые ВПЯМ с активным слоем из наноструктурированного оксида кальция. Во всех экспериментах при входной концентрации паров воды 8995 ppmv наблюдался проскок влаги через 15-30 мин, при этом до проскока используется 35,0-50,0% нанесенного СаО. Исходя из полученных данных, на наш взгляд, можно сделать вывод, что использование корундовых ВПЯМ с активным слоем из наноструктурированного оксида кальция для осушки газовых потоков с высоким содержанием пара малоэффективно по сравнению с известными осушителями воздуха (цеолиты, силикагели и т.д.). Однако они могут найти применение при осушке газовых потоков с небольшим содержанием паров воды, например, в газоочистительных установках "горячих" камер.

В главе IV представлены результаты исследования по применению керамических ВПЯМ с активным слоем из нитрата серебра и металлического серебра в процессах локализации летучих соединений радиоактивного йода. Данные материалы обладают высокой внешней удельной поверхностью (1500-2200 м²/г), высоким свободным объемом (до 92%), низким газодинамическим сопротивлением (10-20 Па при скорости газа 0,2-0,3 м/с), высоким коэффициентом внешней диффузии, а также имеют жесткий керамический каркас, который увеличивает надежность работы материала и препятствует образованию каналов (прорывов) в процессе пропускания газа через слой материала.

В процессе работы М.Д. Гаспарян исследовал возможность всестороннего применения разработанных материалов для локализации летучих соединений радиоактивного йода.

Корундовые материалы на основе ВПЯМ с активным слоем из нитрата серебра (3-24 масс%) были исследованы в процессах локализации йодистого метила СН₃I из паровоздушных потоков. Исследования проводились на

аттестованном контрольно-исследовательском стенде "Йодстенд-1", созданном в РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии совместно с ЗАО "Прогресс-Экология". Данный стенд позволяет проводить изучение процессов локализации CH_3I в условиях нормальной эксплуатации АЭС, т.е. из газовых потоков, содержащих 3-4 об % пара. Данный стенд не позволяет проводить исследования для оценки работоспособности сорбентов, предназначенных для локализации радиоактивного йода в аварийных ситуациях, в том числе при протекании запроектных аварий [Обручиков А.В. "Разработка методов контроля и прогнозирования работоспособности иодных фильтров для АЭС" // Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, РХТУ, Москва, 2011].

Автором проведен эксперимент на 2-х последовательно соединенных колонках, содержащих ~35.5 и ~15.0 г корундового материала на основе ВПЯМ с активным слоем из нитрата серебра (15 и 22 масс% соответственно). В первой колонке сорбция CH_3I проводилась из газового потока с температурой ~30°C и относительной влажностью ~90,0%, а во второй колонке - из потока, прошедшего первую колонку и разогретого до температуры ~150°C. В результате установлено, что в первой и второй колонках поглощено ~4.0 и ~0.2 мг CH_3I соответственно, т.е. сорбционная емкость материалов составила ~0,11 и ~0,01 мг CH_3I на 1 г сорбента соответственно. Суммарный фактор очистки DF газового потока от CH_3I составил 1250. В другой серии экспериментов с образцами сорбентов высотой ~6,3 мм и уменьшенным диаметром ~30 мм (плотность пор - 30 ppi), уложенными в испытательной колонке стопкой друг на друга по 5 штук, при температуре 20 и 100°C получены факторы очистки DF газового потока от CH_3I , равные 200 и 500 соответственно. К сожалению, в данном эксперименте не представляется возможным оценить сорбционную емкость материалов, поскольку автором не приведены данные об исходном количестве CH_3I , поданном на колонки с материалами. На основании полученных данных автор делает вывод о перспективности применения

разработанных керамических носителей и сорбентов как в штатных системах вентиляции АЭС, так и в аварийных системах йодной очистки атомных электростанций, где температура и влажность газовых потоков может существенно отличаться. Данный вывод требует своего более детального экспериментального подтверждения особенно в части, касающейся возможности применения разработанных материалов в системах локализации последствий запроектных или даже проектных аварий, т.е. в условиях, когда имеет место не только высокая температура, но и высокое содержание пара в газовой фазе.

Для локализации летучих соединений радиоактивного йода в процессе переработки нитридного ОЯТ М.Д. Гаспаряном предложены корундовые материалы на основе ВПЯМ с активным слоем из нитрата серебра (20,5-22,5 масс%). В процессе работы получены новые данные по хемосорбции CH_3I из атмосферы аргона. Так, при линейной скорости 0,5 см/с (а не 24,0 см/с как указано в табл. 4.6) и температуре сорбента 190°C в колонке, содержащей 29,3 г сорбента, локализуется около 2 мг CH_3I , причем более 99% удерживается в первом слое массой 4,8 г. Т.е. сорбционная емкость корундового материала на основе ВПЯМ 30 ррi с активным слоем из нитрата серебра (22,5 масс%) составляет 0,42 мг CH_3I на 1 г сорбента. Для корундового материала на основе ВПЯМ 45 ррi с активным слоем из нитрата серебра (20,5 масс%) полученная сорбционная емкость при 180°C и линейной скорости 0.45 см/с равна 0,32 мг CH_3I на 1 г сорбента. Анализ условий эксперимента показал, что в обоих случаях количество сорбированного CH_3I эквивалентно количеству CH_3I , поданного в систему. В связи с этим практически невозможно сделать вывод о действительной сорбционной способности разработанных материалов по отношению к CH_3I . Для выяснения этого вопроса необходимы эксперименты с высоким содержанием CH_3I в газовом потоке.

Помимо исследования процессов хемосорбции CH_3I М.Д. Гаспаряном также исследованы процессы термического разложения данного соединения. Для выяснения этого вопроса автор провел серию экспериментов, в результате

которой было показано, что для 100%-ого разложения CH_3I при скорости газового потока 0.5-2.0 л/мин температура разработанных корундовых блочных ВПЯН с подложкой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ должна превышать 500°C . Однако, при анализе экспериментальных данных автором указывается, что "*терморазложение CH_3I в заметной степени протекает уже при температуре $200\text{-}250^\circ\text{C}$* ", хотя анализ рис. 4.11 показывает, что при данной температуре степень разложения CH_3I не превышает 5%. Также, на наш взгляд, некорректно сравнивать разработанные корундовые блочные ВПЯН с подложкой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гранулами чистого силикагеля КСКГ.

Развитием этих работ явились эксперименты по локализации продуктов термического разложения 4.5 мг CH_3I на блочных сорбентах на основе корундовых ВПЯН с нанесенным химическим осаждением металлическим серебром. Показано, что при температуре 300°C , т.е. в условиях, когда степень термического разложения CH_3I не превышает ~10%, на исследованных материалах локализуется ~9.3% радиоактивного йода. При 500°C , т.е. при условии, когда степень термического разложения CH_3I близка к ~100%, локализуется ~90% радиоактивного йода. При этом наблюдается экспоненциальное распределение радиоактивного йода по длине колонки. Следует отметить, что для поглощения радиоактивного молекулярного йода, образовавшегося при термическом разложении 4.5 мг CH_3I , в экспериментах использовано ~23 г блочных сорбентов на основе корундовых ВПЯН с нанесенным химическим осаждением металлическим серебром (5 масс%).

Наиболее интересные результаты получены М.Д. Гаспаряном при изучении процессов химического окисления CH_3I озоном. Для улавливания продуктов взаимодействия озона и CH_3I были применены корундовые ВПЯН при температуре $30\text{-}500^\circ\text{C}$. Во-первых, М.Д. Гаспаряном экспериментально подтверждено образование йодноватого ангидрида I_2O_5 в виде тонкодисперсных аэрозолей в результате взаимодействия озона и CH_3I . Во-вторых, им показана возможность применения корундовых ВПЯН для локализации аэрозолей I_2O_5 . К сожалению, из-за отсутствия данных об

исходном количестве CH_3I , взятого в эксперимент, очень затруднен анализ данных, приведенных в табл. 4.11. Во-первых, неясно, что такое $\Delta m(\text{CH}_3\text{I})$? Во-вторых, приведены только данные по уловленному йоду, причем неясно, в какой форме йод локализуется на ВПЯН? В-третьих, нет данных, в какой форме и в каких количествах йод находится в проскоке?

Полученные результаты по локализации различных летучих соединений йода позволили М.Д. Гаспаряну провести сравнение эффективности и сорбционной емкости блочных сорбентов на основе ВПЯМ и гранулированных промышленных йодных сорбентов "Термоксид" и "Физхимин". Расчеты, проведенные М.Д. Гаспаряном на основании экспериментов с неактивным йодом, показывают, что динамическая емкость по молекулярному йоду сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$, содержащих от 3,0 до 12,6 масс% серебра, при 200°C изменяется от 22 до 90 мг I_2 на 1 г сорбента. Динамическая емкость по CH_3I сорбентов $\text{AgNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$, содержащих от 4,9 до 8,4 масс% серебра, при 200°C изменяется от 40 до 68 мг CH_3I на 1 г сорбента. Т.е. динамическая емкость по йодистому метилу в 2 раза выше, чем по молекулярному йоду. Полученные данные крайне удивительны, поскольку для всех сорбентов, используемых для локализации летучих соединений радиоактивного йода, сорбционная эффективность по отношению к йодистому метилу ниже, чем к молекулярному йоду. Кроме того, полученные результаты вступают в противоречие с данными, полученными М.Д. Гаспаряном для соединений радиоактивного йода, в которых сорбционная емкость разработанных материалов, содержащих до 22 масс% соединений серебра, не превышала 0,3-0,4 мг CH_3I на 1 г сорбента. На наш взгляд, в экспериментах с неактивными соединениями йода допущена систематическая ошибка, связанная с взвешиванием сорбентов в процессе экспериментов. В связи с этим, вывод о высокой эффективности улавливания CH_3I на уровне лучших зарубежных и отечественных образцов, а также о том, что керамические высокопористые блочно-ячеистые йодные сорбенты имеют значительно большую сорбционную емкость по сравнению с гранулированными сорбентами, на наш взгляд требует

дальнейшего всестороннего обоснования. В то же время полученные результаты представляют несомненный интерес для систем очистки газовых потоков, содержащих невысокие концентрации летучих соединений радиоактивного йода, например, при производстве радиофармпрепаратов.

В главе V представлены результаты по применению керамических ВПЯМ для локализации паров цезия в высокотемпературных процессах обращения с РАО и ОЯТ, а также в производстве цезиевых источников ионизирующего излучения (ИИИ).

Для улавливания паров цезия в первой серии экспериментов использованы сорбенты на основе корундовых ВПЯМ 30 ррi со спекающей добавкой из MgO и TiO₂ с нанесенной композицией γ -Al₂O₃ и SiO₂. Удельная поверхность образцов, рассчитанная по методу БЭТ, в пересчете на активный слой находится в интервале 250-280 г/м². Отношение γ -Al₂O₃ и SiO₂ в подложке находилось в диапазоне от 30 : 70 до 45 : 55 масс%. Массовое содержание подложки в образцах сорбентов изменялось от 6,5 до 20,2 масс%. Как следует из приведенных данных, образцы содержат заметные количества γ -Al₂O₃, однако рентгенофазовый анализ образцов показал наличие в материале корунда (α -Al₂O₃), незначительных количеств алюмомагнезиальной шпинели (MgAl₂O₄) и α -кварца (α -SiO₂) в следовых количествах. В результате возникает вопрос, если в образцах содержится в основном α -Al₂O₃, то откуда получается удельная площадь поверхностного слоя 250-280 м²/г, как у γ -Al₂O₃.

Исследование сорбционной емкости по оксиду цезия в статических условиях проводили на установке, в которой генераторами аэрозолей оксидов цезия служили CsNO₃ или Cs₂CO₃. В случае CsNO₃ исследуемые образцы сорбентов на основе ВПЯМ нагревали до температуры 700-1000°C, а в случае Cs₂CO₃ - до 1000°C. Эксперименты проводились в течение 30-60 ч, при этом через каждые 5 ч образцы взвешивались. К сожалению, автор не указывает, охлаждались или нет образцы перед взвешиванием. Если охлаждались, то, какое время занимал процесс охлаждения и повторного нагрева. В этих условиях процесс сорбции протекал не непрерывно, а в режиме "нагрев-

остывание-нагрев". Если образцы перед взвешиванием не охлаждались, то, каким образом проводилось взвешивание образцов с температурой 700-1000°C. В результате М.Д. Гаспаряном установлено, что исследуемые образцы сорбентов поглотили от 0,27 до 0,69 г Cs₂O, что соответствует сорбционной емкости 70-150 мг Cs₂O на 1 г сорбента. Проведенные эксперименты показали, что новые фильтры-сорбенты после поглощения паров цезия не разбухают, не осыпаются и сохраняют необходимую для транспортирования механическую прочность, однако их максимальная сорбционная емкость недостаточно высока по сравнению с фильтрами из пористого шамота (300 мг Cs₂O на 1 г сорбента).

С целью повышения сорбционной емкости фильтров-сорбентов были синтезированы новые корундовые ВПЯМ с добавкой из SiC и MgO (20-45 масс%). В результате была достигнута сорбционная емкость, равная 160-320 мг Cs₂O на 1 г сорбента при температуре образцов 1000°C и продолжительности экспериментов 40-90 ч. При этом в динамическом режиме максимальная сорбционная емкость по цезию составила 100-180 г Cs₂O на 1 г сорбента, что примерно в 1,5 раза ниже, чем в статическом режиме в аналогичных условиях.

Методом РФА исследованы соскобы с рабочих поверхностей испытуемых сорбентов. В составе всех образцов присутствуют корунд, алюмомагнезиальная шпинель, клиноэнстатит, а также вновь образованные кристаллические фазы: поллцит и кальсилит в различных соотношениях. При этом М.Д. Гаспаряном отмечено, что *"область белого цвета на образцах после испытаний (рис. 5.8) соответствует образовавшимся в процессе хемосорбции алюмосиликатом цезия, покрывающим ячеистый каркас по всей толщине фильтра-сорбента"*. К сожалению, из-за отсутствия фотографии среза образцов сорбентов затруднительно оценить распределение поллцита и кальсилита по толщине образцов сорбентов.

Важным результатом работы является факт установления сверхстехиометрической сорбции оксидов цезия исследуемыми образцами. Установлено, что в процессах сорбции принимают участие не только поверхностный активный слой, но и алюмосиликатная подложка ВПЯМ.

Глава VI содержит результаты опытно-промышленных и тестовых испытаний разработанных материалов на основе ВПЯМ.

При испытании керамических высокопористых фильтров-сорбентов для улавливания ^{137}Cs в процессе опытно-промышленного производства ИИИ разработана конструкция и изготовлен экспериментальный фильтр. В экспериментах использовали образцы, в которых содержание активного сорбционного слоя составляло 30% от массы корундового каркаса при соотношении в нем оксидов алюминия и кремния 35 : 65, что соответствовало массовому соотношению Al_2O_3 и SiO_2 в поллуците. Испытания проводили в ФГУП ПО "Маяк" на установке для варки цезийалюмофосфатного стекла (ЦАФС) в производстве ИИИ. Заданная сорбционная емкость по ^{137}Cs - не менее 0,20 г/г фильтра-сорбента.

Эксперименты по изучению состава отходящих газов в данном производстве позволили М.Д. Гаспаряну установить, что в отходящих из варочного тигля газах ^{137}Cs находится в аэрозольном (99,94%) и газообразном (0,05%) виде. Поскольку стандартные газоочистные фильтры (стекловолоконистые фильтры типа "ФАРТОС" и фильтры Петрянова), а также барботеры и холодильники не способны улавливать газообразную форму цезия, то для ее локализации в системе были использованы разработанные М.Д. Гаспаряном фильтры-сорберы при температуре 850°C. В результате установлено, что исследуемые фильтры-сорберы на основе ВПЯМ поглотили 0,10-0,15% ^{137}Cs от его возможного общего уноса в аэрозольном и газообразном состоянии. Полученная величина хорошо коррелирует с теоретически рассчитанной величиной для содержания цезия в газообразном виде. На основании проведенных испытаний М.Д. Гаспарян делает вывод о том, что *"результаты опытно-промышленных испытаний установки для варки ЦАФС в процессе производства ИИИ с экспериментальным фильтром в составе системы локальной газоочистки для локализации радионуклида ^{137}Cs показали высокую эффективность керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов в процессе улавливания парогазовой фракции цезия, что*

позволило существенно снизить нагрузку на штатную систему газоочистки и обеспечить величину выброса ниже нормы." Данный вывод, на наш взгляд, очень преувеличен. О каком существенном снижении нагрузки на штатную систему газоочистки может идти речь, если на разработанных материалах улавливается менее 0.2% цезия, попадающего в газовую фазу. Кроме того, проскок цезия через стандартные "сухие" и "мокрые" газоочистительные системы может быть связан не с образованием парообразного цезия, который не может существовать в воздушной атмосфере, а с образованием тонкодисперсных гидрофобных аэрозолей с нанометровыми размерами частиц, например, частиц стекла с сорбированным на них радионуклидом ^{137}Cs . Также непонятно, почему наблюдается такая маленькая величина сорбции ^{137}Cs , если разработанные материалы способны сорбировать оксид цезия в граммовых количествах на 1 г сорбента (см. Глава V)? Кроме того, из приведенных данных неясно, достигнута ли заданная сорбционная емкость по ^{137}Cs (не менее 0,20 г/г фильтра-сорбента).

Для тестовых испытаний системы локальной газоочистки на основе ВПЯМ в процессе переработки нитридного ОЯТ была разработана и сконструирована специальная установка ЭСЛГ-1. В первой зоне установки (температура 200-600°C) расположены фильтры-сорбенты с нанесенным активным слоем из нитрата серебра и металлического серебра для локализации летучих соединений радиоактивного йода, во второй зоне (температура 700-850°C) - фильтры-сорбенты с нанесенным алюмосиликатным активным слоем для локализации оксида цезия, в третьей зоне (температура от 850 до 500°C) - катализаторы на основе ВПЯМ с нанесенным оксидом меди для окисления молекулярного тритированного водорода и молекулярного радиоактивного йода, в четвертой зоне (температура ниже 200°C) - сорбенты на основе ВПЯМ с нанесенным оксидом кальция для поглощения паров тритированной воды. После блоков из ВПЯМ располагался слой гранулированного цеолита LiLSX толщиной 25 мм.

На основании предварительного тестирования емкости фильтров-сорбентов по отдельным летучим соединениям цезия, йода и парам тритированной воды и с учетом расчетных количеств летучих радионуклидов, накопленных в твэлах с ОЯТ, М.Д. Гаспарян делает вывод о том, что *"ориентировочная суммарная сорбционная емкость одного фильтрэлемента сможет обеспечить их улавливание при переработке около 100 твэлов."* В то же время, анализ массы активных веществ в различных блоках, при их собственном весе 15-20 г, показал, что блоки содержат не более 3-4 г активного вещества. Одновременно из таблицы 2 приложения П5 следует, что 100 твэлов нитридного ОЯТ будут содержать около 8 кг радиоактивного йода и 39,4 кг радиоактивного цезия. Учитывая экспериментально определенную автором емкость отдельных материалов на основе ВПЯМ по йоду и цезию, считаем, что автор заметно преувеличивает возможности применения разработанных материалов. Кроме того, при проведении экспериментов в отдельных частях фильтроэлемента не обнаружены как альфа-излучающие элементы, так и радиоактивный йод. При этом количества других радионуклидов, локализованных в фильтрэlemente, находятся на уровне 10^{-2} - 10^{-10} мкг на 1 г сорбента. Из-за отсутствия данных о содержании радионуклидов в проскоке представляется затруднительным оценить эффективность работы фильтрэлемента.

В главе VII представлены данные о перспективных направлениях применения разработанных материалов на основе ВПЯМ в атомной отрасли.

М.Д. Гаспаряном изучена возможность применения материалов на основе ВПЯМ для фильтрации газовых потоков от радиоактивных аэрозолей. Исследования по фильтрации аэрозолей из атмосферного воздуха на блочно-ячеистых фильтрах из корундовых ВПЯМ 10 и 45 ррi проведены на специализированном стенде АО "ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского". В результате проведенных экспериментов установлено, что эффективность очистки атмосферного воздуха при больших скоростях потока воздуха, соответствующих условиям работы вентсистем АЭС, составила: для аэрозолей

размером свыше 5 мкм – 100% на мелкоячеистых (45 ррi) и 95% на крупноячеистых фильтрах (10 ррi); для аэрозолей средним размером 2 мкм эффективность очистки составила, соответственно 72% и 22%. Примером перспективного применения керамических блочно-ячеистых фильтров может служить фильтрация аэрозолей, образующихся при сгорании натрия, аварийно протекшего из теплоносителя. Средний размер таких аэрозолей составляет 4,5-5,5 мкм.

По результатам исследований М.Д. Гаспаряном сделан вывод о том, что исследуемые блочно-ячеистые фильтрующие элементы с плотностью пор 10-45 ррi могут быть отнесены к классам G4-F6 (грубой и тонкой очистки) и могут быть рекомендованы в качестве аэрозольных фильтров предварительной очистки воздуха для защиты контрольно-измерительной аппаратуры и оборудования газовых контуров ЯЭУ с жидкометаллическими (Na, Pb, Pb-Bi) теплоносителями (СВБР, БРЕСТ, БН).

Фарфоровые ВПЯМ 20 ррi с промежуточным покрытием из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 масс. %) и каталитически-активным титано-ванадиевым слоем (5-6 масс % при соотношении $\text{TiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 30 : 70$ в масс%) исследованы в процессах финишной конверсии оксидов азота аммиаком в газовой фазе при температуре 320°C. Установлено, что при данной температуре происходит практически полное восстановление NO и NO₂.

Наиболее интересными результатами являются данные по очистке расплавов эвтектического состава Ga-In от продуктов деления (оксиды Nd, Ga, In в виде пленок на поверхности расплава) и порошкообразной меди. Установлено, что фильтры из ВПЯМ 60 ррi удовлетворительно задерживали только оксидные пленки (50-500 мкм) и различимые визуально примеси интерметаллидов. В то же время фильтры из ВПЯМ 80 ррi фильтровали сплав до полного удаления микропримесей, при этом остаточное содержание меди было меньше порога обнаружения ($\leq 1\%$). Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования разработанных материалов на основе ВПЯМ для фильтрации жидкометаллических сред.

В заключении М.Д. Гаспаряном приведены основные выводы по работе. В одном из выводов по тестовым испытаниям блочных материалов на основе ВПЯМ отмечено, что "как показали радиометрические исследования фрагментов фильтрэлементов после эксплуатации, кроме радионуклидов трития, йода-129 и цезия-137, на блочных ВПЯМ улавливались радиоизотопы рутения, сурьмы, церия, европия, марганца, кобальта, ниобия, лантана и гадолиния." Неясно, как можно в выводе указывать ^{129}I , если его вообще не определяли в эксперименте.

Диссертационная работа М.Д. Гаспаряна написана хорошим научным языком, материал изложен логично и последовательно. Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. Диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследований.

Основное содержание диссертации в полной мере соответствует ее автореферату.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы на радиохимических предприятиях и в научно-исследовательских центрах, занимающихся исследованиями в области радиохимии, радиоэкологии и термоядерной энергетики, например, в проекте экспериментального реактора ITER (г. Кадараш, Франция).

Помимо вышеуказанных вопросов и замечаний по диссертационной работе М.Д. Гаспаряна имеется ряд дополнительных вопросов:

1. Для температурного сцепления оксида алюминия, высаженного из раствора алюмозоля, с корундовой основой ВПЯМ проводят нагрев при температуре 950-1000°C. Неясно, откуда в данном температурном интервале наблюдается образование различных модификаций Al_2O_3 (η , δ , θ).
2. При изучении процессов окисления тритированного водорода автором не указано, до какой температуры разогревается катализатор в процессе рекомбинации тритированного водорода и необходима ли катализаторам

предварительная активация водородом перед их использованием для рекомбинации тритированного водорода.

3. При изучении процессов термического разложения йодистого метила не указано, каким образом контролировали полноту улавливания молекулярного йода и как поглощали неразложившийся йодистый метил?
4. В опытно-промышленных испытаниях по локализации паров цезия не указано, каким образом было установлено, что на образцах сорбентов на основе ВПЯМ сорбируются пары цезия, а не аэрозоли оксида цезия.
5. Каким образом по результатам локализации аэрозолей I_2O_5 при температуре $500^\circ C$ сделан вывод о высокой пылеемкости материалов на основе ВПЯМ, если при данной температуре происходит термическое разложение I_2O_5 с образованием I_2 ?
6. В работе встречаются опечатки и орфографические ошибки.
7. В автореферате в списке публикаций по материалам диссертации 2 статьи представлены в русской и английской версии журналов (ссылки 11, 12 и 19, 20). В результате в списке указаны 4 публикации вместо 2.

Важно подчеркнуть, что цель работы, намеченная соискателем, была достигнута, и высказанные замечания не снижают общей положительной оценки и ценности полученных результатов.

Диссертационная работа М.Д. Гаспаряна представляется актуальным и перспективным исследованием, нацеленным на разработку универсальной технологии высокоэффективных катализаторов, окислителей, сорбентов и контактных элементов фазового изотопного обмена на носителях из керамических блочных ВПЯМ для комплексной очистки газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития. Автором выполнены исследования, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение.

Диссертационная работа М.Д. Гаспаряна полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года) с

учетом соответствия паспорту специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности "Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов" и области исследований "Снижение отходности производств и фиксации отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений", а ее автор Гаспарян Микаэл Давидович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН «Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология» (протокол № 244 от 12.05.2016 г.).

Председатель секции,
заведующий лабораторией
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН),
доктор химических наук



Сергей Алексеевич Кулюхин

Ученый секретарь Секции,
ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН
кандидат химических наук

Светлана Петровна Раздрокина

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН
тел.: +7 (495)333-85-01
e-mail: kulyukhin@ips.rssi.ru