

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гаспаряна Микаэла Давидовича: «Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых 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

**Актуальность** тематики диссертационного исследования обусловлена с одной стороны широким спектром задач сегодняшнего дня, таких как создание новых технологий по переработке постоянно нарастающего количества облученного ядерного топлива и безопасного обращения с радиоактивными отходами в связи с увеличением мощностей атомной отрасли, в том числе за счет строительства новых атомных станций. С другой стороны, развитие атомной отрасли уже ставит задачи завтрашнего дня, среди которых на первый план выдвигаются требования практического исключения выхода радионуклидов в окружающую среду при эксплуатации объектов использования атомной энергии. Например, Швейцарская Конфедерация в декабре 2013 года направила МАГАТЭ предложение о внесении изменений в Конвенцию о ядерной безопасности (Вена, 17 июня 1994 г.) следующего содержания: «Атомные электростанции должны проектироваться и возводиться с целью предотвращения аварий ... смягчения их последствий, за счет полного прекращения выбросов радионуклидов. Для того чтобы определить и реализовать процедуры улучшения безопасности, эти цели также должны применяться к существующим станциям».

В Российской Федерации в области использования атомной энергии приоритетным направлением является формирование условий для эффективного производства конкурентоспособной наукоемкой продукции. Функционирует федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года», обеспечивающая ускоренное развитие научно-технологического потенциала. Амбициозный проект «Прорыв» нацелен на консолидацию разработок в области создания реакторов большой мощности на быстрых нейтронах, а также технологий замкнутого ядерного топливного цикла, обеспечивающего регенерацию и рефабрикацию ядерного топлива, окончательное удаление РАО из технологического цикла с последующим захоронением.

Решение этой масштабной проблемы, безусловно, требует разработки новых подходов, основанных на научно обоснованных принципах и критериях, позволяющих разработать высокоэффективные технологии, обеспечивающие компактирование и длительное хранение труднолокализуемых газообразных радиоактивных отходов.

Разработка гетерофазных сорбционно-каталитических способов фиксации летучих продуктов деления в различных матрицах при минимальном объеме образующихся вторичных отходов с одновременным решением задач обеспечения экологической безопасности, безусловно, является крайне актуальной и своевременной задачей.



**Целью работы** является научное обоснование технологии высокоэффективных катализаторов, окислителей, сорбентов и контактных элементов фазового изотопного обмена на носителях из керамических блочных высокопористых и высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) для комплексной очистки газовых сред от радионуклидов цезия, йода и трития.

Для достижения поставленной цели автором инициированы и решены задачи, к основным из которых необходимо отнести обоснование применения керамических ВПЯМ для локализации газообразных радионуклидов, разработку методологии синтеза полифункциональных керамических высокопористых ячеистых материалов с различными структурными и физико-химическими свойствами для применения в процессах обращения с газообразными радиоактивными отходами, а также разработку методик нанесения на керамический каркас активных композиций для придания полученным материалам заданных сорбционно-каталитических характеристик. Кроме того автором инициирована разработка системы детритизации воздушных потоков на основе керамических блочных ВПЯМ с платиноидными катализаторами окисления водорода и массообменными насадками для колонн фазового обмена изотопов водорода, разработка технологии керамических окислителей и сорбентов на основе блочных ВПЯМ для локализации тритированного водорода в инертной среде. Для решения задач хемосорбции паров цезия и улавливания йода разработана технология изготовления керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов, создан аппарат газоочистки и проведены опытно-промышленные испытания в условиях производства цезиевых источников ионизирующего излучения. Разработана и внедрена экспериментальная система газоочистки для комплексной локализации летучих продуктов деления, испытанная в процессе переработки плотного нитридного ОЯТ.

**Научная новизна** работы Гаспаряна М.Д. является несомненной.

В качестве новых результатов автором на основе изучения физико-химических свойств оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого фарфора синтезированы новые керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы. Впервые синтезированы высокоактивные низкотемпературные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых блочных носителей с платиновым и палладиевым активным слоем. Впервые осуществлен процесс фазового изотопного обмена между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава в колоннах с насадкой из синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода в инертной среде аргона на основе ВПЯМ с нанесенным активным слоем из наноструктурированного оксида меди. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты с активным слоем из нитрата серебра для локализации летучих форм радиоактивного йода. Впервые синтезированы керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты для локализации паров радиоцезия.

Новизна результатов работы подтверждается 10-ю патентами Российской Федерации. Автором диссертационной работы получены следующие патенты:



1. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ.
2. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий.
3. Состав шихты для высокопористого керамического материала с сетчато-ячеистой структурой.
4. Способ получения катализатора селективного гидрирования органических соединений.
5. Способ приготовления катализатора для окисления водорода.
6. Способ получения высокопористого носителя катализатора.
7. Керамический высокопористый блочно-ячеистый катализатор окисления водорода.
8. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия.
9. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов.
10. Керамический высокопористый блочно-ячеистый сорбент для улавливания радиоактивного йода и его соединений из газовой фазы.

Библиографические элементы перечисленных патентов подробно представлены в перечне публикаций (автореферат диссертации, позиции 21-30).

**Обоснованность и достоверность результатов.** Все полученные в работе результаты и выводы достоверны и обоснованы, что подтверждается представительным объемом данных, полученных в ходе масштабных экспериментальных исследований. Автором использовались только аттестованные методики, а результаты исследований получены в аккредитованных испытательных и измерительных лабораториях. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, и их достоверность подтверждается хорошей теоретической проработкой проблемы, использованием методов математической статистики, а также методов системного анализа.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается широким использованием современных методов исследования, включая, дифференциальный термический анализ, морфологический анализ, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ, гамма-рентгеновский спектрометрический анализ, а также низкотемпературную адсорбцию Брунауэра-Эммета-Теллера.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что на основании результатов исследований разработаны и внедрены новые материалы и технологии, позволяющие повысить эффективность газоочистных систем объектов использования атомной энергии, а именно:

- технология блочных катализаторов окисления изотопов водорода с заданными структурными и физико-химическими характеристиками на основе корундовых ВПЯМ с платиновым и палладиевым активным слоем;

- технология керамических высокопористых блочно-ячеистых массообменных контактных элементов с цеолитовым гидрофильным активным слоем для колонн фазового изотопного обмена;



- двухступенчатая схема детритизации воздуха на основе разработанных катализаторов окисления водорода и контактных элементов для фазового обмена изотопов водорода;

- технология керамических высокопористых блочно-ячеистых окислителей изотопов водорода в инертной среде с нанесенным  $\text{CuO}$  (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  $\text{CaO}$  для последующей локализации образующихся паров воды.

- 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»).

- 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 (разработана конструкторская документация и изготовлен экспериментальный фильтр «ВПЯФ-Ц.361490.001» для локализации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ , опытно-промышленные испытания которого успешно проведены на ФГУП «ПО «Маяк» в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезийалюмофосфатного стекла в производстве ИИИ).

- конструкторская документация и экспериментальная система локальной газоочистки (изделие ЭСЛГ-ЦИТС.441347.001) с картриджными фильтр-элементами на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и окислителей, предназначенная для непрерывного высокотемпературного комплексного улавливания  $\text{T}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{129}\text{I}$  в процессах переработки плотного нитридного ОЯТ.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, из них 18 в российских рецензируемых научных журналах, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, 2 – в переводных иностранных журналах базы данных Scopus. Новизна разработок защищена 10 патентами РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 322 страницах машинописного текста, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, список цитируемой литературы, включающий 340 наименований библиографических ссылок, а также приложение.

Работа иллюстрирована 130 рисунками и 71 таблицей.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ литературных данных, отражающих современное состояние материалов и технологий, используемых для очистки газообразных радиоактивных отходов от летучих радионуклидов в атомной отрасли. 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 производственных предприятий Госкорпорации «Росатом». Поставлены задачи диссертационного исследования.

Вторая глава «Экспериментально-методическая часть» посвящена методологии синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими свойствами. Представлены разделы: исходные материалы и методика синтеза керамических блочных ВПЯМ разных составов, инструментальные методы исследования и основные характеристики синтезированных ВПЯМ, нанесение на керамический каркас активной подложки и сорбционно-каталитических композиций, нанесение платины на композиционную подложку высокопористого ячеистого носителя катализатора, химическое палладирование носителя катализаторов, нанесение гидрофильного активного слоя из цеолита NaX, нанесение на поверхность ВПЯМ активного оксида меди, сорбционно-активного оксида кальция, нитрата серебра. Кроме того показана взаимосвязь структурных и физико-химических характеристик синтезированных ВПЯМ и классификация по области применения.

В третьей главе исследованы керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы для локализации изотопов водорода в газовых потоках. Представлены разделы: двухступенчатая система очистки воздуха от тритированного водорода, локализация изотопов водорода в среде инертного газа на керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители водорода с активным слоем из оксида меди и керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты паров воды с активным слоем из оксида кальция. По третьей главе сделаны выводы.

Глава четыре «Керамические высокопористые блочно-ячеистые йодные сорбенты» посвящена йодным сорбентам на основе ВПЯМ с нанесенным азотнокислым и металлическим серебром. Глава содержит разделы: улавливание радиойода и его соединений, исследование сорбционной способности в процессе улавливания метилйодида в потоке влажного воздуха, хемосорбция  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  в среде аргона, исследование процесса разложения метилйодида, термолиз  $\text{CH}_3\text{I}$  в воздушной среде, химическое разложение йодистого метила при взаимодействии с озоном, улавливание радиойода в аргоне сорбентами с нанесенным металлическим серебром. Кроме того, выполнено сравнение эффективности и сорбционной емкости блочных сорбентов на основе ВПЯМ и гранулированных промышленных йодных сорбентов, а также представлены выводы по главе 4.

Пятая глава «Керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты для хемосорбции паров цезия» посвящена исследованиям процесса хемосорбции паров цезия на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах с алюмосиликатным активным слоем. Представлены разделы: улавливание паров цезия сорбентами с алюмосиликатным активным слоем, характеристики синтезированных цезиевых сорбентов на основе корундовых ВПЯМ, исследование сорбционной емкости по оксиду цезия в статических и динамических условиях. Кроме того в разделе проведена идентификация продуктов хемосорбции, а также представлены выводы.

В шестой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний разработанных керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов. Приведены результаты испытания керамических высокопористых фильтров-сорбентов для улавливания цезия-137 в процессе опытно-промышленного производства



источников ионизирующего излучения, а также тестовые испытания системы локальной газоочистки на основе ВПЯМ в процессе переработки плотного нитридного ОЯТ.

Седьмая глава содержит описание перспективных направлений применения керамических ВПЯМ, актуальных в различных технологических переделах производств атомной отрасли: фильтрации радиоактивных аэрозолей с повышенной химической агрессивностью и токсичностью (Na, Pb, Bi), финишной каталитической конверсии оксидов азота в отходящих газах, а также очистке жидкометаллических и солевых расплавов от микропримесей.

В заключении приводятся выводы по результатам диссертационной работы.

Диссертация и автореферат оформлены на уровне современных редакторских возможностей, наполнены необходимым количеством иллюстрационного материала, изложение содержания работы выстроено логически правильно.

Принципиальных и существенных замечаний по работе в целом нет. Вместе с тем, такая масштабная работа не может быть несвободна от некоторых недостатков. При прочтении диссертации и автореферата возник ряд следующих вопросов и замечаний:

1. Применение термина «летучие радионуклиды» в названии диссертации вызывает некоторое удивление, тем более, что в тексте работы автор совершенно справедливо применяет понятие «локализация радионуклидов газообразных радиоактивных отходов».

2. В разделе 1.1 «Современные технологии локализации газообразных радионуклидов в процессах обращения с РАО и ОЯТ» (стр.10) автор ссылается на требования подписанной Россией в 1999 г. Объединенной конвенции МАГАТЭ «О безопасности обращения с радиоактивными отходами и о безопасности обращения с отработавшим топливом». Следует использовать правильный термин «Объединенная конвенция о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами».

3. В разделе 1.1.3 «Локализация летучих радионуклидов цезия» (стр.61) утверждается, что скорость выщелачивания Cs из матрицы на основе поллукита и полевого шпата сравнима с таковой для Синрока – самого устойчивого на сегодняшний день матричного материала для захоронения САО и ВАО. При этом приводится ссылка на патент Российской Федерации №2439726 «Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице» (п. 215 списка литературы). Необходимо представить экспериментальные данные.

4. В разделе 2.1.1 «Исходные материалы и методика синтеза керамических блочных ВПЯМ разных составов» (стр.87) для получения керамических матриц разных составов в составе шликера использованы комбинации «наполнитель – основное связующее» в оптимальном соотношении 50/(46,5-48,5) % масс. Каким образом определено именно такое оптимальное соотношение?

5. Таблица 4.3 «Распределение удельной активности и количества  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  по слоям керамического сорбента в испытываемой колонке» (стр.174) содержит показатель «Суммарная активность  $\Sigma A_i$  (Бк)» равный 47600, что недопустимо для измеряемой с погрешностью величины.



6. В заглавии раздела 4.5 (стр.197) допущена ошибка «...и гранулированных промышленных йодных сорбентов».

Отмеченные недостатки, безусловно, не снижают общего положительного впечатления от работы в целом, не умаляют качество проведенных исследований, и не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует 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» в области исследований «Снижение отходности производств и фиксации отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений», что позволяет классифицировать представленную работу по отрасли наук – «Технические науки».

### Заключение

Диссертация Гаспаряна Микаэла Давидовича является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком научно-техническом уровне. В работе получены новые научно-обоснованные технические и технологические решения в области физико-химических и технологических основ локализации радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ, внедрение которых вносит значительный вклад в экономическое развитие и повышение экологической безопасности страны.

Диссертация соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней» в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а автор диссертации, Гаспарян Микаэл Давидович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,

Советник по научно-техническим  
вопросам ФГУП «РосРАО»  
Госкорпорации «Росатом»,  
Лауреат премии Правительства РФ  
в области науки и техники,  
доктор технических наук, профессор

Соболев Андрей Игоревич

119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 6  
Тел.: +79160070480  
E-mail: [sobolev@rosraro.ru](mailto:sobolev@rosraro.ru)

19.05.2016 г.

Подпись Соболева А.И. заверяю:

*Начальник Ком  
ФГУП "РосРАО" А.И.*

