

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", представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

В диссертационной работе Гаспаряна М.Д. предложены новые методики и технологии сорбционно-каталитической локализации летучих радионуклидов в процессах обращения с РАО и ОЯТ.

Экологическая составляющая является важнейшей в ядерной энергетике. Ужесточение норм по количеству газообразных радиоактивных отходов на действующих и проектируемых АЭС, металлургических и радиохимических производствах требует создания новых высокоэффективных способов улавливания различных вредных веществ из вентиляционных и технологических потоков.

Автором поставлена *цель исследований*: разработка 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. Выбор радионуклидов йода, цезия и трития обусловлен первостепенным их значением с точки зрения обеспечения безопасности окружающей среды в районах расположения промышленных объектов атомной отрасли и в их рабочих помещениях.

Тритий образуется на всех объектах ядерного топливного цикла и в большей части попадает в окружающую среду. Выброс другого глобального «загрязнителя» - радиойода, находящегося в молекулярной и органической форме, а также в виде аэрозолей, по шкале МАГАТЭ определяет класс опасности аварий на АЭС. Цезий-137 также, как и радиойод, является одним из основных продуктов деления и в большой степени определяет активность продуктов деления после длительного периода их "охлаждения".

В связи с вышеизложенным считаю, что *актуальность и своевременность* диссертационной работы не вызывает сомнений.

Структурные особенности керамических блочно-ячеистых материалов дают им преимущества перед традиционными насыпными сорбентами и

катализаторами по основным массообменным и газодинамическим характеристикам при больших расходах газов-носителей и минимальных концентрациях локализуемых компонентов. Механически прочные, термо- и химически стойкие керамические ВПЯМ исключают пылеунос из реакционной зоны, способны работать при высоких температурах в агрессивных средах. Высокая каталитическая активность и сорбционная способность впервые синтезированных катализаторов окисления изотопов водорода йодных и цезиевых сорбентов, окислителей водорода и контактных элементов фазового изотопного обмена на основе блочно-ячеистых носителей безусловно определяет *научную новизну* разработок, защищенную 10 патентами РФ. Один из них ("Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ") награжден дипломом Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации "100 лучших изобретений России-2013".

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ и в результатах проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний в следующих процессах: каталитическое окисление водорода в воздухе и аргоне, фазовый изотопный обмен между парами тритированной воды и водой природного состава, улавливание соединений радиоиода, хемосорбция газообразного цезия. Успешные тестовые испытания экспериментальных аппаратов с разработанными фильтр-элементами в системах газоочистки производства цезиевых γ -источников на ПО «Маяк» и переработки плотного ОЯТ в «ГНЦ-НИИАР» позволяют надеяться на их скорейшее внедрение в промышленных масштабах. Также как и полученные патенты, научно-практическую ценность диссертационной работы подтверждает зарегистрированный паспорт секрета производства «Способ окисления трития» ("ноу-хау").

Рецензируемая работа состоит из семи глав, изложенных на 322 страницах. Список цитируемой литературы содержит источники 320 наименований.

Во введении, в соответствии с рекомендациями ВАК, приведено обоснование актуальности диссертационной работы; сформулированы основные положения, выносимые на защиту и цель исследований.

В первой главе диссертации представлен обзор литературных источников, описывающих современное состояние разработки материалов и технологий для очистки газовых сред от газообразных радионуклидов водорода, йода и цезия. Интерес представляет раздел 1.2.4, в котором довольно

убедительно выполнено сравнение степени использования поверхности и активности катализаторов на носителях различной структуры. На основании системного анализа Гаспарян М.Д. приходит к выводу о том, что свойства керамических ВПЯМ максимально соответствуют требованиям производств атомной отрасли к эффективности процессов утилизации ГРО с малыми концентрациями радиоактивных веществ в больших газовых потоках и легко могут быть адаптированы к их условиям и требованиям минимального объема образующихся вторичных РАО. Основным направлением диссертационной работы является создание нового класса массообменных контактных устройств на основе керамических ВПЯМ, способного заменить существующие традиционные инструменты очистки газовых потоков производств атомной отрасли от радиоактивных примесей. В заключении данной главы сформулированы задачи диссертационного исследования.

Вторая глава занимает существенную часть диссертации, поскольку определяет все дальнейшие исследования. Методология направленного синтеза ВПЯМ разных составов с различными активными покрытиями позволяет получать полифункциональные контактные элементы на универсальных блочно-ячеистых носителях. Приведены инструментальные методы исследования и основные структурно-механические характеристики синтезированных ВПЯМ. Их высокая внешняя доступная поверхность, открытая пористость и удельная поверхность нанесенных активных слоев обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики в целом ряде массообменных процессов, приведенных в классификации ВПЯМ по области применения. Используя эту классификацию, можно представить в каком направлении далее развивать исследования по комплексной очистке газовых сред от радионуклидов, находя рациональную область применения каждого вида ВПЯМ, в которой должна проявиться его максимальная эффективность.

Третья глава посвящена проблеме удаления тритированного водорода из газовых потоков.

Для детритизации воздушной среды автором предложена двухстадийная схема с платиноидными катализаторами окисления водорода Pt/ВПЯМ и Pd/ВПЯМ на первой стадии и с массообменными контактными устройствами на основе крупноячеистых ВПЯМ с нанесенным активным слоем из гидрофильного цеолита NaX на второй стадии фазового обмена изотопов водорода. Структурированные блочно-ячеистые катализаторы, за счет организации заданной гидродинамической структуры потоков в реакторе, полей концентраций и температур, обеспечивают дополнительные эффекты в

основных показателях процесса каталитического окисления водорода. Их активность в 1,5-2,5 раза больше активности выбранного для сравнения гранулированного зарубежного катализатора Johnson Matthey, а температура реакции окисления H_2 снижается примерно на 100 °С. Вместе с разработанной керамической насадкой для колонн ФИО, новые катализаторы могут успешно работать в представленной схеме детритизации с большими потоками воздуха при минимальных концентрациях изотопов водорода.

В предложенной схеме удаления тритированного водорода в инертной среде разработанные блочно-ячеистые окислители изотопов водорода и сорбенты паров воды на основе ВПЯМ показали достаточно высокую степень конверсии водорода в воду (≥ 500) и степень очистки воздуха 90000 при температуре точки росы (-100 °С). Продемонстрированная высокая эффективность и степень использования исследованных массообменных элементов с нанесенными оксидами меди и кальция, соответственно, позволила рекомендовать их для испытаний в системе газоочистки высокотемпературной переработки нитридного ОЯТ, пирохимические переделы которой проводятся в

Четвертая глава. Исследованные керамические блочно-ячеистые сорбенты с нанесенным активным серебром для локализации радиоiodа и его соединений проявили высокую эффективность и степень очистки (до 99,97% по метилйодиду), превосходящую требования МАГАТЭ и российских норм. При этом, сорбционная емкость сорбентов нового типа превышает в несколько раз емкость традиционных гранулированных йодных сорбентов. Этот показатель имеет важнейшее значение для производств атомной отрасли, в которых срок службы аппаратов-сорберов радиоактивного йода без замены сорбента должен составлять несколько лет. Значительный теоретический и практический интерес представляет исследование разложения метилйодида, показавшее возможность сорбции керамической насадкой аэрозолей йодноватого ангидрида. Аэрозольная фракция соединений йода присутствуют в выбросах АЭС в количестве до 25% и улавливание ее одновременно с молекулярной и органической газообразными формами радиоiodа чрезвычайно важно. В этом направлении применение фильтров-сорбентов на основе ВПЯМ требует дальнейшей разработки.

В пятой главе представлены керамические блочно-ячеистые сорбенты с алюмосиликатным активным слоем для локализации паров цезия. Также как и для йодных сорбентов, прежде всего, стоит отметить практически полное использование нанесенного активного слоя (до 100%) с высокой внешней и внутренней поверхностью и, как следствие высокую сорбционную емкость по

оксиду цезия. Анализ продуктов хемосорбции позволил автору определить условия образования в объеме сорбента устойчивых соединений цезия (поллуцит и кальсилит). Сохранение структуры и прочности у отработанных сорбентов обеспечивает их безопасное дальнейшее транспортирование и утилизацию.

Шестая глава. На основании разработанных технологий синтеза селективных к нуклидам водорода, йода и цезия массообменных контактных элементов разработана конструкция и изготовлены экспериментальные аппараты газоочистки для улавливания газообразного цезия в процессе изготовления источников ионизирующего излучения и для комплексной локализации летучих продуктов деления на пирохимических переделах переработки ОЯТ. Положительные результаты испытаний новых типов сорбентов и катализаторов в реальных условиях радиохимических производств, вносят заметный вклад в развитие технологии обращения с РАО и ОЯТ и могут быть использованы для масштабных проектов газоочистки действующих и проектируемых производств Госкорпорации "Росатом".

Необходимо отметить, что автор принимал непосредственное участие в конструировании, изготовлении и проведении испытаний разработанной системы локальной газоочистки в технологических камерах АО«ГНЦ-НИИАР».

В седьмой главе приведены примеры перспективных направлений применения керамических ВПЯМ в атомной отрасли. Предварительные лабораторные исследования показали возможность их применения в процессах предварительной фильтрации агрессивных радиоактивных аэрозолей, конверсии оксидов азота и очистке металлических расплавов от интерметаллидов.

В заключении приводятся общие выводы по работе, в которых обоснованно и четко отмечаются преимущества новых типов сорбционно-каталитических устройств на основе разработанных ВПЯМ, научная новизна и практическая значимость диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлена применением таких современных методов анализа, как: лазерная дифракционная гранулометрия, рентгенофазовый и дифференциальный термический анализ, петрография, электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ, определение удельной поверхности методом БЭТ, гамма-спектрометрия и жидкостной сцинтилляционный анализ, газовая хроматография.

Замечания:

1. В выводах диссертации утверждается, что «синтезированные керамические блочно-ячеистые материалы при высокой эффективности в процессах сорбционно-каталитической очистки газовых сред от летучих радионуклидов приводят к значительному снижению количества образовавшихся после эксплуатации твердых радиоактивных отходов». О каком коэффициенте снижения объема вторичных ТРО можно говорить?

2. По результатам опытно-промышленных испытаний сорбционная емкость контактных элементов из ВПЯМ невелика. Чем это объясняется?

3. Как известно, радиоактивный йод присутствует в воздухе в виде газовой и аэрозольной фракции. Хотелось бы иметь результаты по распределению аэрозоля по дисперсности, так как от этого зависит эффективность улавливания аэрозоля йода.

4. В диссертации много таблиц с экспериментальными данными без указания погрешности измерений. Непонятно, это результат средних или единичных измерений?

Общая оценка диссертации.

Автореферат полностью отражает содержание, основные научные положения, результаты и выводы диссертационной работы, представленной на отзыв оппонента. Приведенный в нем список публикаций в рецензируемых научных журналах и опубликованных патентов за последние 5 лет в количестве 30 наименований отвечает тематике и содержанию диссертации.

Замечания и пожелания, приведенные в отзыве, не отражаются на общем положительном и благоприятном впечатлении от выполненной диссертационной работы, представленной к защите. В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований решены задачи, которые поставил перед собой ее автор. Отметим, как достижение диссертационной работы – высокую эффективность, интенсивность, энерго- и ресурсосбережение аппаратурно-технологического оформления предложенных процессов.

По моему мнению, рецензируемая диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, характеризуется высоким научным уровнем – развиты теоретические и практические подходы к решению важной задачи комплексной локализации летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ – и является новым значительным достижением в данной области науки.

В целом, диссертационная работа М.Д. Гаспаряна 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» и области исследований «Снижение отходности производств и фиксации отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений» и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а её автор, Гаспарян Микаэл Давидович, заслуживает присвоения ему искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией аэрозолей

филиала Акционерного общества

"Ордена Трудового Красного Знамени

научно-исследовательский физико- химический

институт имени Л.Я. Карпова"

д.х.н , профессор

Ю.Н. Филатов

105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6

Тел.: (495) 917-32-57, E-mail: filatov@electrospinning.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник группы документооборота
Филиал АО "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"

"01" июня 2016 г.

Филатов



Дата , печать