

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

Диссертационная работа посвящена исследованию новых типов керамических контактных элементов для локализации летучих радионуклидов.

Увеличение мощностей атомной отрасли, выход на международные рынки, в том числе строительство новых атомных станций, требует создания новых высокоэффективных технологий по переработке постоянно нарастающего количества облученного ядерного топлива и утилизации радиоактивных отходов. Решение этих задач входит в комплекс мероприятий ФЦП "Ядерные энерготехнологии нового поколения" и проекта "Прорыв", в рамках которых выполнена настоящая работа. **Актуальность ее не вызывает сомнений.** Исследуемые сорбционно-каталитические методы очистки и локализации ГРО наиболее эффективны и приводят к минимальному количеству вторичных РАО.

Автором разработаны и испытаны в условиях радиохимических производств новые сорбенты, катализаторы и элементы фазового изотопного обмена на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов.

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 с комплексной добавкой $(Al(OH)_3 + MgO + SiC)$, обеспечивающей их упрочнение и снижение температуры спекания.

2. Впервые синтезированы высокоактивные низкотемпературные катализаторы окисления изотопов водорода на основе корундовых блочных носителей с платиновым и палладиевым активным слоем.

3. Впервые в колоннах с насадкой из керамических ВПЯМ осуществлен процесс фазового изотопного обмена между парами тритированной воды и водой природного изотопного состава.

4. Впервые синтезированы высокоэффективные керамические высокопористые блочно-ячеистые окислители с активным слоем из наноструктурированного оксида меди.

5. Показана высокая эффективность и сорбционная емкость впервые синтезированных керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов для локализации летучих форм радиоактивного йода с активным слоем из нитрата серебра в окислительной и инертной средах.

6. В процессах термолиза и химического взаимодействия йодистого метила с озоном на поверхности ВПЯМ без активной подложки определены продукты и степень разложения CH_3I . Показано эффективное улавливание образующихся аэрозолей I_2O_5 .

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 . Определены условия образования в процессе высокотемпературной хемосорбции стабильных соединений цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит). Достигнута высокая сорбционная емкость и полное использование нанесенного алюмосиликатного слоя.

Практическая значимость работы состоит, прежде всего, в разработке технологии синтеза полифункциональных ВПЯМ, позволившей сконструировать и создать на их основе экспериментальные установки сорбционной очистки газовых потоков от газообразного радиоцезия в производстве γ -источников на ФГУП "ПО "Маяк" и целого ряда летучих продуктов деления на пирохимической стадии переработки ОЯТ в АО "ГНЦ НИИАР". Их успешные опытно-промышленные испытания подтверждены соответствующими актами, а на технологию керамических блочно-ячеистых окислителей изотопов водорода в инертной среде зарегистрирован паспорт секрета производства "Способ окисления трития" – "ноу-хау").

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка, включающего 340 наименований, 7 приложений, содержит 130 рисунков и 71 таблицу. Материал изложен на 322 страницах.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приведены выносимые на защиту положения и сформулирована 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.

В литературном обзоре выполнен анализ современного состояния материалов и технологий, используемых для очистки газовых сред от газообразных радионуклидов в атомной отрасли. Рассмотрены перспективы и дано обоснование применения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов для локализации из ГРО летучих радионуклидов цезия, йода и трития, поставлены задачи диссертационного исследования.

Экспериментально-методическая часть посвящена методологии синтеза полифункциональных керамических ВПЯМ с регулируемыми структурными и физико-химическими характеристиками. Методом дублирования структуры пенополиуретановых матриц по шликерной технологии синтезированы новые керамические блочно-ячеистые материалы на основе оксидов алюминия, циркония, магния, алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистой фарфоровой массы. Особый интерес представляет унифицирование режима обжига ВПЯМ разных составов путем введения в связующее определенного количества добавки нового состава, которая снижает температуру спекания керамик. Разработанные методики нанесения на них активных слоев позволяют синтезировать носители, катализаторы и сорбенты с высокой удельной поверхностью, что в совокупности с высокой доступной внешней поверхностью керамического каркаса обеспечивает заданные эксплуатационные характеристики полученных массообменных элементов. Приведенная классификация новых ВПЯМ по области применения

обосновывает их использование в различных процессах сорбционно-каталитической очистки ГРО (дожигание водорода, сорбция паров воды, йода и цезия, фазовый обмен изотопов водорода) в зависимости от структурных и физико-химических свойств и позволяет прогнозировать новые перспективные направления.

В третьей главе автором предложены схемы детритизации воздушной и инертной сред с применением разработанных ВПЯМ.

Для процесса окисления изотопов водорода в воздушном потоке предложены новые керамические блочно-ячеистые платиновые и палладиевые катализаторы. Автор продемонстрировал их преимущества перед выбранным для сравнения гранулированным платиновым катализатором Johnson Matthey (Великобритания) по основным характеристикам: газодинамическому сопротивлению и каталитической активности. При аналогичных вещественных составах катализаторы на основе ВПЯМ, за счет упорядоченной структуры с развитой внешней и внутренней поверхностью активного слоя при высокой степени его использования, обеспечивают в 1,5-2,5 раза меньшее сопротивление потоку газа и в 1,5-2,5 раза большую наблюдаемую константу скорости реакции, достигающую очень высоких значений – до 128 с^{-1} . Разработанные катализаторы являются более низкотемпературными и начинают стабильно окислять водород уже при температурах 50-100 °С.

Пары тритированной воды предлагается удалять из воздуха методом фазового изотопного обмена. Синтезированные керамические высокопористые блочные массообменные элементы показали эффективность на уровне металлической насадки "Зульцер" (Швейцария), но, в отличие от последней, сохраняют свою работоспособность при очистке воздуха с относительной влажностью менее 100%.

Исследование дожигания водорода в среде аргона и дальнейшей сорбции паров воды на керамических блочно-ячеистых окислителях и сорбентах подтверждает высокую эффективность и степень использования нанесенных активных слоев оксидов меди и кальция. Достигнутые значения степени

конверсии водорода (≥ 500) и осушки воздуха (до 90000) позволяют рассматривать данные новые массообменные элементы, как перспективные для детритизации инертных сред.

В четвертой главе исследованы керамические высокопористые блочные сорбенты для улавливания метилйодида и молекулярного йода. Как и в случае с катализаторами, их высокие эксплуатационные характеристики обусловлены развитой поверхностью и степенью использования нанесенного активного слоя из нитрата серебра 95-99%. Эффективность очистки по метилйодиду во всех экспериментах превышает требуемую нормами радиационной безопасности величину 99,9%, а сорбционная емкость превышает емкость промышленных гранулированных йодных сорбентов по CH_3I и I_2 в 3-5 раз и достигает значений 0,068 и 0,09 г/г, соответственно. Очень интересны в данной главе исследования по разложению наиболее трудносорбируемого соединения йода - метилйодида. Высокопористая керамическая насадка способствует повышению степени как термического, так и химического разложения CH_3I . Показано, что насадка из ВПЯМ может эффективно удерживать аэрозоли йодноватого ангидрида (продукта разложения метилйодида) в отличие от гранулированных сорбентов, которые могут сами являться их источником при истирании.

В главе 5 рассмотрен новый тип высокопористых блочно-ячеистых цезиевых сорбентов. Их высокая эффективность, селективность и сорбционная емкость (до 0,32 г Cs_2O /г сорбента) при локализации паров цезия достигается нанесением максимального количества композиционного сорбционно-активного слоя, позволяющего создать условия для образования преимущественно наиболее устойчивого алюмосиликата цезия — искусственного поллуцита. Идентификация образовавшихся алюмосиликатных фаз, проведенная методами рентгено-фазового и электронно-зондового анализа с использованием современного оборудования позволила автору доказать практически полное использование активного слоя сорбентов и дополнительное взаимодействие оксидов цезия с материалом корундового каркаса ВПЯМ. Кроме известных фаз поллуцита и кальсилита, обнаружена

фаза переменного состава, близкая к формуле цезиевого β -глинозема. Важно отметить, что после насыщения сорбента сохраняется его ячеистая структура и достаточная для транспортировки и хранения механическая прочность.

В шестой главе приводятся результаты опытно-промышленных испытаний, разработанных автором контактных устройств и экспериментальных установок на их основе в процессах изготовления стеклянных цезиевых источников ионизирующего излучения и пирохимических переделах переработки плотного ОЯТ. Особенно необходимо отметить оригинальную конструкцию экспериментальной системы локальной газоочистки. Расположенные последовательно в одном керамическом корпусе селективные массообменные элементы обеспечивают комплексное улавливание летучих продуктов деления. Внедрение достигнутых результатов опытно-промышленных испытаний разработанных новых материалов позволит существенно усовершенствовать технологию сорбционно-каталитической очистки газовых сред от вредных веществ.

В главе 7 представлены перспективные направления применения керамических ВПЯМ в качестве аэрозольных префильтров, катализаторов восстановления оксидов азота и фильтров очистки металлических и солевых расплавов. Несмотря на положительные предварительные результаты, работа в этих направлениях требует дальнейшего углубленного исследования.

Достоверность выносимых на защиту положений подтверждается комплексом использованных современных методов исследования физико-химических характеристик синтезированных материалов, в том числе, радиометрическим анализом.

Полученные результаты защищены 10 патентами РФ, один из которых вошел в номинацию "100 лучших изобретений России-2013". Они, также, как и 18 статей в рецензируемых научных журналах, отражают содержание всех разделов диссертации.

Работа изложена четким научным языком, обладает внутренним единством, логично построена, по содержанию 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".

Автореферат полностью отражает содержание и основные выводы диссертации.

Замечания:

1. Как в цели, так и в научной новизне следовало бы отметить создание нового научно-технологического подхода в технологии локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах.

2. По мнению оппонента, трудно сказать, что на рис. 2.17 диссертации и рис.4а показано, что нанесенный каталитический слой распределен по поверхности перемычки в виде разрозненных кристаллитов платиновой черни размером ≤ 200 нм. Во всяком случае, вряд ли можно говорить о слое или монослое. Вероятно, надо под данную структуру и модель подбирать иное определение и формулировку.

3. Согласен, что при парциальном давлении паров $P/P_S = 0,1$ в статических условиях емкость цеолита составит 0,19-0,21 см³/г. Но, удельная поверхность ~ 380 м²/г не характерна для цеолита, как указывается на с.10 автореферата. Она в разы больше. Следовательно, структура материала не является цеолитовой.

4. Абсолютно правильным шагом работы явилось определение связи технологичности изготовления, основных свойств и условий эксплуатации материалов и изделий с рациональными областями их применения (например, рис. 9 автореферата). Однако, в современных реалиях моделирования и использования компьютерной техники, по крайней мере, желательно, чтобы эта структура была облечена в

оболочку, дающую возможность по заданным параметрам эксплуатации материалов определять параметры процессов их получения.

5. Оппонент не увидел в работе указания погрешности проведенных экспериментов и значений доверительного интервала, характеризующего достоверность результатов.

6. Вряд ли формулировка «цезиевые сорбенты» и «йодные сорбенты», (как по тексту работы, так и в выводах по работе 8 и 10) правильна, так как в такой форме обычно указывается состав сорбента (например, кремнеземные или углеродные сорбенты), а не его назначение. Например, в том же выводе 10 говорится об «окислителях водорода и поглотителях паров воды», а не о водородных катализаторах и водных сорбентах.

7. В первом выводе по работе говорится о получении высокопрочных материалов, но, например, в тексте автореферата лишь в одном месте говорится о том, что «Определен наиболее технологичный интервал значений концентраций твердой фазы шликера (72-74 % масс. для ВПЯМ 30 ррi), позволяющий получать максимально прочное изделие (предел прочности при сжатии 3,5-4,0 МПа)», без какого-либо анализа этой зависимости. В тексте диссертации также отсутствует раздел, посвященный анализу этой важной характеристике сорбирующих материалов.

8. В работе не приводятся данные о возможности и способах регенерации разработанных сорбентов паров воды, йода и цезия.

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности полученных результатов и общего положительного впечатления от диссертации.

Диссертационная работа отвечает требованиям пп. 9-11 к докторским диссертациям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, так как является законченной научно-квалификационной работой, в которой на

основании выполненных комплексных исследований предложено новое научно-технологическое направление, связанное с локализацией летучих радионуклидов с использованием керамических высокопористых блочно-ячеистых изделий, имеющее важное значение для промышленности и специальной техники страны, а ее автор, Гаспарян Микаэл Давидович, заслуживает присвоения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент

заведующий кафедрой Химической технологии

материалов и изделий сорбционной техники

Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

"Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)"

д.т.н., профессор

В.В. Самонин

190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

Телефон: 8(812) 494-93-95, E-mail: samonin@lti-gti.ru

Подпись *Самонин*
30.05.2016
начальник отдела кадров

