

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор по научной работе
АО «ВНИИХТ»

А. В. Ананьев



10 марта 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию *Григорова Виталия Владимировича «Очистка жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей с помощью фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами»*, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Неуклонный рост выработки электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС) связан с нежелательным и потенциально опасным антропогенным воздействием на природные экосистемы. Это воздействие имеет многосторонний характер. На этапе строительства АЭС происходят изменения в сформировавшихся ландшафтах, а на этапах эксплуатации и вывода из эксплуатации происходит образование и накопление радионуклидов. В настоящее время развитие атомной энергетики в большой степени связано с решением проблем безопасной эксплуатации АЭС, переработки постоянно нарастающего количества отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и утилизации радиоактивных отходов (РАО).

Эти работы напрямую связаны с пересмотром и уточнением величины нормируемых показателей водно-химического режима основных контуров АЭС. Так, например, за текущие 15 лет во втором контуре АЭС с водо-водяными энергетическими реакторами (ВВЭР) допустимая концентрация хлоридов в продувочной воде снижена в пять раз, концентрация натрия - более чем в три раза, концентрации меди и железа в питательной воде - в два раза. При этом степень очистки теплоносителя от радиоактивных продуктов коррозии, на многих АЭС, составляет не более 35%, что нельзя считать удовлетворительным фактом, так как закладываемая степень очистки должна быть на уровне не менее 80%. В связи с вышесказанным, **актуальность** темы диссертации В.В. Григорова определяется необходимостью разработки новых высокоэффективных технологий водоочистки и водоподготовки для объектов атомной отрасли.

Научная новизна диссертации определяется тем, что:

1. Разработаны новые экспериментальные методики исследования характеристик фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и фильтров на их основе применительно к очистке жидких сред от радиоактивных примесей.
2. Установлено влияние состава и структуры наноструктурных фильтрующих мембран на параметры процессов очистки жидких сред от нерастворенных примесей, в том числе радиоактивных.
3. Найдены параметры оптимизации плазмохимического синтеза наноструктурных мембран на поверхности полимерных, металлических или керамических пористых подложек.
4. Разработана модель расчета работоспособности наноструктурных фильтрующих

мембран, позволяющая определить минимальное количество регенераций необходимых для поддержания средней производительности фильтра с учетом концентрации примесей в очищаемой жидкости.

Цель диссертации В.В. Григорова заключалась в разработке технологии очистки воды от радиоактивных нерастворимых примесей, использующей фильтроэлементы с наноструктурными мембранами, и создания на их основе фильтров для систем очистки водных сред ядерных энергетических установок.

Практическая значимость работы

1. Разработаны промышленная технология очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей с помощью фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и системы очистки на их основе.

2. Созданы экспериментальные установки плазмохимического синтеза и лабораторные установки для исследования свойств наноструктурных мембран и оборудования на их основе.

3. Разработаны и испытаны фильтры различной производительности (от 0,1 до 5 м³/ч) для очистки жидких сред, включая водный теплоноситель АЭС, от радиоактивных примесей, допускающие проведение многократной регенерации поверхности наноструктурных мембран без разборки конструкции фильтра с эффективностью восстановления исходных фильтрационных характеристик мембраны не менее чем 98 %.

4. Создана опытная сорбционно-мембранная установка с использованием наноструктурных фильтрующих элементов и природного сорбционного материала трепела, обеспечивающая коэффициенты очистки реальных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) по ¹³⁷Cs – до 10⁵ и по ⁹⁰Sr – до 10⁴.

5. Показана возможность использования фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами и оборудования на их основе для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей, в том числе для очистки теплоносителя 1-го контура АЭС с ВВЭР, воды бассейнов выдержки отработавших тепловыделяющих сборок (ТВС), воды при подводной резке радиоактивных металлических изделий и энергетических масел.

6. Показана перспективность использования разработанных методов очистки жидких сред от радиоактивных примесей для очистки маточных растворов от частиц аммонийуранилтрикарбоната в процессах производства топлива для АЭС с целью снижения радиоактивности маточных растворов и возможного их повторного использования.

7. Внедрение разработанных способов очистки ЖРО АЭС позволило продлить ресурс эксплуатации оборудования не менее чем в 2 раза, повысить глубину очистки жидких сред, снизить не менее чем на 10% капитальные затраты на оборудование, внедрить ранее не использовавшиеся материалы для очистки жидких сред.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 4 приложений.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе I** (литературном обзоре) рассмотрены литературные данные по современным системам очистки жидких сред от радиоактивных примесей. Анализ существующих процессов очистки водных теплоносителей и ЖРО АЭС, воды бассейна выдержки отработавших ТВС и природных вод показал высокую эффективность применения мембранных технологий для удаления нерастворимых примесей.

Автором диссертации проанализированы различные методы изготовления мембран для микро-, ультра- и нанофильтрации. В результате оценки преимуществ и недостатков каждой технологии В.В. Григоров показал, что наиболее эффективным является плазмохимический метод синтеза мембран.

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

В **главе 2** приведены результаты исследований по разработке технологии изготовления наноструктурных мембран плазмохимическим методом. В процессе работы автор исследовал

протекающие физико-химические процессы и режимы синтеза наноструктурных мембран на поверхности пористых подложек. При этом им были учтены основные требования, предъявляемые к мембранной технологии очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей. Изучены особенности формирования наноструктурных мембран на пористой полимерной подложке из потока частиц эрозионной плазмы. Определены оптимальные параметры технологии получения наноструктурных мембран на пористой органической подложке. Определены механические (прочность, истираемость и др.) и фильтрационные характеристики разработанного фильтрующего элемента.

Оптимальные значения параметров формирования наноструктурных мембран на пористых подложках (полимерных, металлических, керамических) для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей автор диссертации отработывал на промышленной установке типа «Булат». Для оценки времени формирования наноструктурных мембран на крупнопористых подложках определены скорости расхода массы электропроводных катодов (Ti, Al, Ni и др.) и начальные параметры фильтрации (эффективность удерживания частиц; номинальная толщина фильтрации, определяющая размер улавливаемых частиц; производительность фильтрующего элемента).

При изучении физико-химических закономерностей синтеза наноструктурных мембран автором достаточно подробно показан процесс формирования мембранного покрытия. Установлено, что в зависимости от выбранного режима возможно формирование двух основных типов структуры мембраны - поликристаллической и нанокристаллической. Так, мембрана, полученная в неравновесных условиях, например, осаждением металла из плазменного состояния на подложку в виде тонкого покрытия толщиной 5-17 мкм, имеет преимущественно наноразмерную структуру.

Для определения фильтрационных характеристик изготавливаемых фильтрующих элементов автором разработана и изготовлена специализированная установка, позволяющая определять исходные показатели: начальную производительность, эквивалентный диаметр пор, минимальное давление фильтрации и др. Эти данные необходимы для проектирования оборудования по очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей. Также на изготовленной установке автор диссертации определял показатели фильтрации модельных сред (эффективность очистки, время до регенерации, параметры регенерации и др.) в условиях максимально приближенных к реальным средам.

Следует отметить, что определение исходных и текущих параметров фильтрации проводилось по специально разработанным автором программам и методикам испытаний. Основные гидродинамические испытания проведены на фильтроэлементах с подложкой из пористого полиэтилена.

В результате получен набор характеристик фильтрующих элементов, необходимый и достаточный для создания установок очистки ЖРО. Исследование фазово-структурных особенностей нерастворенных осадков, образующихся в процессе очистки загрязненной жидкости на мембране, показало, что они имеют наноразмерную структуру, причем, очистка воды от взвесей происходит в режиме нанофильтрации.

В главе 3 диссертационной работы представлены результаты исследований по созданию мембранных фильтров для очистки жидких сред от нерастворимых радиоактивных примесей.

Для решения задачи проектирования и определения оптимальной конструкции разрабатываемых фильтров тонкой очистки жидких сред автор определяет не только относительную скорость фильтрации через единицу поверхности, но и параметры проведения обратной гидроимпульсной регенерации. Выбор химического и радионуклидного состава модельных растворов основывался на анализе литературных источников по составу реальных ЖРО АЭС. Для проведения исследований выбран состав жидких отходов, моделирующий начальные усредненные ЖРО АЭС.

Для мембранной фильтрации ЖРО автором диссертации предложены конструкции фильтров тонкой очистки с производительностью 0,1, 1,0 и 5,0 м³/ч. Комбинация данных фильтров позволяет удовлетворить основные потребности при очистке жидких радиоактивных сред.

Существенным конкурентным преимуществом конструкции фильтров является возможность проведения регенерации фильтроэлементов без их демонтажа. Очистку поверхности наноструктурной мембраны от накопившихся на ней механических примесей проводят обратным гидроимпульсным ударом. В результате возможно проведение дальнейшей очистки жидких сред от твердых радиоактивных примесей без замены фильтроэлемента, и в перспективе – с высокой степенью автоматизации процесса.

При проектировании фильтров автором были учтены основные критерии, необходимые для создания малогабаритных установок с требуемой производительностью.

Моделирование процесса фильтрации и экстраполяция рассчитанной функции работоспособности фильтра $Q(t)$ на реальное время эксплуатации фильтра позволило автору диссертации создать модель нормального распределения интенсивности отказов фильтров. Установлено, что вероятностная функция отказа имеет нормальное распределение, при этом время безотказной работы мембранного фильтра не менее 1140 ч.

В главе 4 представлены данные о применении и возможных областях внедрения разработанных фильтров на основе фильтроэлементов с наноструктурными мембранами для очистки различных жидких сред. Для исследований В. В. Григоровым сконструированы и созданы специальные фильтрационные установки, основными компонентами которых являются фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами. На этих установках автором диссертации проведены исследования по очистке следующих жидких сред:

- 1) реальных среднесолевых среднеактивных растворов (солесодержание до 25 г/л), соответствующих водам бассейнов выдержки ТВЭЛов, обмывочным и промывочным водам АЭС и дезактивационным водам АЭС;
- 2) энергетических масел АЭС;
- 3) природных вод не соответствующих нормам потребления

Кроме этого, автор рассмотрел другие варианты применения мембранных фильтров, например:

- для очистки воды бассейнов выдержки отработавших ТВС;
- для высокотемпературной очистки воды первого контура АЭС;
- в сочетании с ультрафиолетовой обработкой для обеззараживания воды плавательных бассейнов.

Важно отметить, что разработанные конструкции систем очистки, основанные на авторских разработках диссертанта, нашли практическое применение. Так, в ГНЦ РФ - ФЭИ введена в эксплуатацию многоступенчатая система подготовки питьевой воды. Независимая экспертиза установила, что получаемая питьевая вода по всем показателям соответствует нормам, установленным СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Разработанные фильтрующие элементы в настоящее время используются для очистки жидких сред на АЭС в установках выпускаемых АО «Красная звезда».

В заключении В. В. Григоровым приведены основные выводы по работе.

Они, на наш взгляд, обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена:

- большим объемом статистически значимых результатов исследований и испытаний. В ходе выполнения работы изготовлено более 10000 мембранных фильтроэлементов;
- использованием модели нормального распределения интенсивности отказов для оценки интегральной работоспособности фильтров серии «СФИНКС»;
- использованием аттестованной экспресс-методики оценки качества, требующей проведение входного контроля каждого мембранного фильтроэлемента;
- применением на испытательных стендах методов непрерывного контроля фильтрационных характеристик фильтроэлементов, основанных на уравнениях гидродинамики, в соответствии с требованиями стандартов РФ.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. При описании технологии создания фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами, автор диссертации не пояснил: какие марки подложек он использовал для синтеза наноструктурной мембраны. Какие факторы необходимо учитывать при выборе пористой подложки.

2. В работе нет обоснования, с какой целью автор диссертации синтезировал наноструктурные мембраны из разных материалов.

3. Было бы целесообразно в работе провести сравнение технических характеристик описанной технологии с существующими методами очистки ЖРО.

4. В работе автор не указал радиационную стойкость разработанных фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

5. В работе не указаны критерии выбора объектов исследований - среднеактивные среднесолевые отходы.

6. Не даны прогнозы о возможности применения наноструктурных фильтрующих элементов для очистки высокоактивных радиоактивных отходов.

7. В работе отсутствуют данные о сравнении финансовых затрат необходимых при очистке водных сред существующими мембранными методами и методом, разработанным автором диссертации.

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

Практическая значимость подтверждается тем, что разработанные фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами уже используются без замечаний в составе: установки очистки ЖРО АЭС (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»); фильтров-сгустителей (внедренных на Нововоронежской АЭС-2); систем очистки природной воды; установки обеспечения сотрудников АО «ГНЦ РФ - ФЭИ» чистой питьевой водой и других объектов.

На территории АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» создан действующий цех мелкосерийного производства мощностью 50000 шт./год фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами.

В стадии рассмотрения находится проект оснащения предприятий атомной и радиохимической промышленности высокоэффективными фильтроэлементами, фильтрами и комплексными системами очистки технической и питьевой воды.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения в научных и образовательных организациях, а также для внедрения на предприятиях атомной отрасли (АЭС, Акционерное общество «Новосибирский завод химконцентратов», Федеральное государственное унитарное предприятие «Радон», Акционерное общество «Атомредметзолото»), Атомных подводных лодках, атомных ледоколах и пр.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 5 научных конференций и опубликованы в 7 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

По своему содержанию диссертационная работа Григорова Виталия Владимировича соответствует паспорту научной 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 исследования «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья. Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений, или трансформация их в полезные продукты».

Диссертация Григорова Виталий Владимировича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно-обоснованные технологические

решения задачи очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей фильтрующими элементами с наноструктурными мембранами, имеющей существенное значение для атомной отрасли страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Григоров Виталий Владимирович**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на кандидатскую диссертацию Григорова В.В. рассмотрен и одобрен на заседании НТС Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» 28.03.2018 г. (протокол № 5-18).

Кандидат технических наук,
начальник отделения переработки промышленных отходов
Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии»

Кольцов Василий Юрьевич

29.03.2018

115409 г. Москва, Каширское шоссе, д.33
Тел: 8 499 324 63 95, +7 916 118 57 59
E-mail: Basilik2@ya.ru