

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Одним из приоритетных направлений развития науки, техники и технологий является направление, связанное с исследованиями в области энергетики и энергосбережения. При этом большое внимание и особенно в последнее время уделяется атомной энергетике, все перспективы развития которой связаны, в основном, с решением проблем безопасной эксплуатации АЭС, переработки постоянно нарастающего количества отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и утилизации радиоактивных отходов (РАО). К сожалению, аварии различной тяжести, происходящие на различных АЭС и радиохимических производствах, вызвали отрицательное отношение общественности к атомной энергетике. В связи с этим, специалистами всех ядерных стран с полной ответственностью были пересмотрены технические решения и ужесточены требования как к безопасности и надежности действующих АЭС и перспективных ядерно-энергетических установок нового поколения, так и норм радиационной безопасности при переработке ОЯТ и ЖРО. В связи с вышесказанным, **актуальность** темы диссертации В.В. Григорова определяется необходимостью разработать новые высокоэффективные технологии водоочистки и водоподготовки на объектах ядерной отрасли, основанные на создании фильтроэлементов с наноструктурными мембранами на пористых подложках и устойчивых к высоким температурам (~300 °С) и радиационным воздействиям.

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 систем очистки водных сред ядерных энергетических установок.

Успешное решение поставленной проблемы оказалось возможным благодаря разработке технологии создания фильтроэлементов с плазмохимическими наноструктурными мембранами, исследованию их структуры, и изготовлению на их основе мембранных фильтров и систем очистки жидких сред и теплоносителей от нерастворенных радиоактивных примесей, обеспечивающих защиту контуров ядерных энергетических установок от осаждения примесей на внутренних поверхностях и снижение дозовых нагрузок на обслуживающий персонал.

Для достижения поставленной цели использованы теоретические, статистико-аналитические, расчетные по достоверным константам, экспериментальные (металлографический, рентгеноструктурный, химико-спектральный, механические испытания) методы исследования.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

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 пористых полимерных, металлических или керамических пористых подложках;
4. разработана модель расчета работоспособности наноструктурных фильтрующих мембран, позволяющая определить минимальное количество регенераций с учетом концентрации примесей в очищаемой жидкости.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что:

1. разработана 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) очистки жидких сред, включая водный теплоноситель АЭС, от радиоактивных примесей, допускающие проводить многократную регенерацию 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 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 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 изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 4

приложений. Работа содержит 25 таблиц и 46 рисунков. Список литературы включает 72 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, 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 с позиции следующих технических характеристик: доступность, экономическая целесообразность, мощности производства, качество конечного продукта и экологичность, В.В. Григоров показал, что наиболее эффективным является плазмохимический метод синтеза мембран. В заключение автором диссертации продемонстрированы основные направления применения мембранных технологий.

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

В главе 2 приведены результаты по разработке технологии изготовления наноструктурных мембран плазмохимическим методом. В процессе работы проведено физико-химическое исследование режимов синтеза наноструктурных мембран на поверхности пористых подложках в соответствии с требованиями, предъявляемых к мембранной технологии очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей. Изучена специфика формирования в потоке частиц эрозионной плазмы наноструктурных мембран на пористой полимерной подложке. После получения наноструктурных мембран на пористой подложке сделано технологическое обоснование режимов очистки жидких сред от радиоактивных примесей фильтроэлементами с наноструктурными мембранами и разработана конструкция, мембранного фильтроэлемента применительно к очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей. Для разработанного фильтроэлемента получены технические и фильтрационные характеристики.

На вакуумно-дуговой установке типа «Булат» определены оптимальные значения параметров формирования наноструктурных мембран на пористых подложках (полимерных, металлических, керамических) для очистки жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей. Экспериментально определены скорости расхода массы электропроводных катодов (Al, Ni, Ti, Cr, Mo и др.) в процессе синтеза фильтрующих мембран на пористых подложках. Результаты использовали для создания многослойных мембран на крупнопористых подложках и для оценки времени формирования наноструктурных мембран на любых пористых подложках.

При изучении физико-химических режимов синтеза наноструктурных мембран автором достаточно подробно изучен процесс формирования мембранного покрытия. Для его исследования автором использованы различные современные методы физико-

химических исследований. В.В. Григоровым установлено образование в процессе осаждения частиц эрозионной плазмы на пористой подложке структуры мембран двух типов: традиционной поликристаллической и нанокристаллической. При этом в зависимости от условий осаждения можно варьировать тип структуры. Так, мембрана, полученная в сильно неравновесных условиях, например, осаждением металла из плазменного состояния на подложку в виде тонкого покрытия толщиной (5–17) мкм, имеет преимущественно наноразмерную структуру. Морфологическими элементами структуры мембраны являются кристаллиты и границы кристаллитов наномасштаба.

Для изучения фильтрационных характеристик разработанных фильтрующих элементов с наноструктурной мембраной от нерастворенных примесей автором была сконструирована и изготовлена специальная установка. На разработанной установке автором определены как исходные параметры (начальная производительность, эквивалентный диаметр пор, минимальное давление фильтрации и пр.), необходимые для конструирования оборудования по очистке жидких сред от нерастворенных радиоактивных примесей, так и параметры фильтрации модельных сред (эффективность очистки, время до регенерации, параметры регенерации и др.) максимально приближенным к реальным жидкостям, содержащим радиоактивные примеси.

Следует отметить, что все испытания проводились в соответствии со специально разработанной программой проведения испытаний фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами. Основные испытания проведены на фильтроэлементах с подложкой из пористого полиэтилена.

В результате автор получил набор данных о свойствах фильтрующих элементов, необходимый для создания установок по очистке ЖРО. Данные получены как в отсутствие, так и в присутствии динамических мембран из трепела. Динамические мембраны образовывались в процессе фильтрования ЖРО, в которые предварительно добавляли суспензию трепела. Исследование фазово-структурных особенностей нерастворенных осадков, образующихся на мембране в процессе очистки загрязненной жидкости, показало, что осадки имеют наноразмерную структуру, причем при определенных условиях очистка воды от взвесей происходит в режиме нанофильтрации.

Все типы созданных мембранных фильтроэлементов очищают ЖРО с эффективностью 99.8 – 99.9 %.

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

С целью определения оптимальной конструкции разрабатываемых фильтров тонкой очистки жидких сред В.В. Григоровым определены как скорость фильтрации через единицу поверхности фильтрующего элемента с наноструктурной мембраной, так и параметры его регенерации. Все исследования режимов мембранной фильтрации ЖРО проведены на модельных растворах, полностью имитирующих состав реальных среднесолевых ЖРО, с использованием фильтров тонкой очистки с производительностью 0.1, 1.0 и 5.0 м³/ч. Комбинация данных фильтров позволяет создавать установки, способные обеспечить любые условия фильтрации жидких сред.

Наибольший интерес представляет конструкция самоочищающихся мембранных фильтров, в качестве прототипа которых В.В. Григоровым использована конструкция фильтра с одним фильтрующим элементом с наноструктурной мембраной (патент на полезную модель № 9405 от 16.03.1999). Конструкция данного фильтра позволяла проводить регенерацию фильтроэлемента без демонтажа мембранного фильтра. Очистка поверхности наноструктурной мембраны от накопившихся на ней механических примесей проводят обратным гидроимпульсным ударом фильтрата без разборки конструкции фильтра. В результате возможно проведение процесса дальнейшей очистки жидких сред от твердых радиоактивных примесей без замены фильтроэлемента.

На базе фильтроэлементов разработаны мембранные установки производительностью 0,1, 1,0 и 5,0 м³/ч. При этом автором были учтены все критерии, необходимые для создания малогабаритных установок с требуемой производительностью. Проведенные расчеты показали, что использование не гексагональной упаковки цилиндрических фильтроэлементов приведет к увеличению металлоемкости мембранного фильтра. Кроме того, если в сборке расстояние между фильтрующими элементами в гексагональной плотной упаковке будет меньше 5 мм, то при фильтрации воды будут возникать «перекрестные» зоны накопленных осадков, что будет приводить к ухудшению степени гидроимпульсной регенерации фильтрующих элементов. Анализ процессов регенерации позволил В.В. Григорову установить, что, чем меньше адгезия материала мембраны к осадкам ЖРО в сравнимых условиях фильтрования, тем быстрее протекает во времени цикл гидроимпульсной регенерации фильтроэлемента. Так, при одинаковых условиях для мембран из Ti в процессе фильтрования мЖРО кинетика необратимого забивания пор мембран существенно выше, чем для [Al + Ti + (AlN, TiN)] мембраны.

Геометрически подобное моделирование процесса фильтрации и экстраполяция рассчитанной функции работоспособности фильтра Q(t) на реальное время эксплуатации фильтра позволило В.В. Григорову создать модель нормального распределения интенсивности отказов фильтров. Установлено, что вероятностная функция отказа имеет нормальное распределение, при этом время безотказной работы мембранного фильтра равно 1140 ч.

В главе 4 представлены данные о применении 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 являлись фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами. Данные установки использованы для очистки:

1. низкосолевых среднеактивных растворов (солесодержание 0,005 и 1–2 г/л; активность ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (6,5–6,8)·10⁶ Бк/л), соответствующих водам бассейнов выдержки ТВЭЛов, обмывочным и промывочным водам АЭС;
2. среднесолевых среднеактивных растворов (солесодержание от 2 до 25 г/л), соответствующих дезактивационным водам АЭС;
3. воды бассейнов выдержки отработавших ТВС
4. энергетических масел;
5. природных вод.

Кроме этого, автором рассмотрены другие варианты применения мембранных фильтров, например, в сочетании с УФ-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 разработана и 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 филиалом «Текстильщики» АО «Красная звезда».

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

По работе можно сделать следующие **замечания**:

1. При описании метода плазмохимического синтеза автором не приведены данные по расходу металла на изготовление 1-й мембраны? Возможно ли использовать данный метод для приготовления мембран из благородных металлов (Pt, Pd)?
2. В работе не указаны типы взаимодействия плазменного потока с поверхностью, которые необходимо изменять при изготовлении фильтроэлемента на органической подложке?
3. Неясно, как из фотографий СЭМ автор делает выводы о макронапряжениях? Так, автор указывает: "*На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием кобальтового излучения и монохроматора отраженного пучка установлено наличие макронапряжений в мембране и дисперсности структуры, т.е. структура рентгеноаморфна с величиной зерна 5–17 нм. С уменьшением плотности плазменных потоков и увеличения времени напыления структура мембраны становится близкой к равновесной традиционной поликристаллической без макронапряжений I-го рода (Рисунок 7)*". Т.е. по фотографиям автор делает выводы о макронапряжениях, но не указывает по каким признакам на фотографии сделаны данные выводы.
4. Нет данных о прочности сцепления наноструктурных мембран с разными типами подложек.
5. В главе I автор пишет, что "*фильтры, снабженные мембранными фильтроэлементами, с толщиной очистки от механических примесей размером более 1 мкм, не могут эффективно осуществлять очистку воды от β - и γ -радиоактивных нуклидов, находящихся в ионном состоянии (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{55}Fe и др.)*". При этом автор не делает каких-либо пояснений о возможности существования ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{55}Fe в виде гидроксокомплексов и гидроксидов в воде и, следовательно, возможности их эффективного удаления.
6. В главе 2 диссертации перепутаны нумерации рисунков и таблиц.

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

Достоверность полученных автором результатов обусловлена выполнением следующих требований: проведена наработка статистически значимых результатов

исследований и испытаний; для достижения требования в итоге было изготовлено более 10000 мембранных фильтроэлементов; использована модель нормального распределения интенсивности отказов, позволяющая оценить интегральную работоспособность фильтров серии СФИНКС; разработана экспресс методика оценки качества, допускающая проводить входной контроль каждого мембранного фильтроэлемента; применением уравнений гидродинамики и методами непрерывного определения фильтрационных характеристик фильтроэлементов на испытательных стендах в соответствии с требованиями ГОСТов РФ. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Практическая значимость подтверждается тем, что разработанные фильтрующие элементы с наноструктурными мембранами без замечаний используются 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. Разработанные мембранные фильтры и системы без рекламаций эксплуатируются более 5 лет на предприятиях Госкорпорации «Росатом». На территории АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» создан действующий цех мелкосерийного производства мощностью 50000 шт./год фильтрующих элементов с наноструктурной мембраной. Рассматривается 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 и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на АЭС, ФГУП ПО «Маяк», ОАО "Машиностроительный завод" и других радиохимических предприятиях.

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 В.В. соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности 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 отходов производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты.».

Диссертация Григорова В.В. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи высокоэффективной мембранной очистки радиоактивных жидких сред, имеющей существенное значение для ядерной 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.

Доктор химических наук,
заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

С. В. В.

Кулюхин Сергей Алексеевич

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН

тел.: +7 (495)333-85-01

e-mail: kulyukhin@ips.rssi.ru

Подпись заместителя директора по научной работе ИФХЭ РАН, доктора химических наук Кулюхина Сергея Алексеевича удостоверяю.

Ученый секретарь ИФХЭ РАН
кандидат химических наук

И.И. Варшавская

Варшавская Ираида Германовна

"14" марта 2018 г.

