ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Федеральное государственное унитарное предприятие «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»

(ФГУП «РосРАО»)

ул. Большая Ордынка, д. 24, г. Москва, 119017
тел./факс: +7 495 710 7648, 710 7649, 710 7650
e-mail: info@rosrao.ru, www.rosrao.ru

от _____ № _____

На № 04/6632 от 14.06.2019

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ФГУП «РосРАО»

В.И. Лузин
«17» 07 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Растуновой Ирины Леонидовны «Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов», 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 нарастающего количества облученного ядерного топлива и безопасного обращения с радиоактивными отходами. 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, 17.06.1994) 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 применяется к существующим станциям».

В Российской Федерации приоритетным направлением является формирование условий для эффективной реализации Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации». Создание и развитие единой государственной системы обращения с РАО направлено на обеспечение экологической, социальной, и международной приемлемости отечественной практики обращения с радиоактивными отходами.

Проблема трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлена его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что этот радиоактивный изотоп водорода в составе практически любых водородсодержащих веществ может поступать из окружающей среды в организм человека, оказывать повреждающее и мутагенное воздействие на органы и ткани. Тритий отнесен к основным дозообразующим радионуклидам, особую опасность представляют жидкие среды.

Решение проблемы безопасного обращения с тритийсодержащими водными отходами, безусловно, требует разработки новых подходов, основанных на научно обоснованных принципах и критериях, позволяющих разработать высокоэффективные технологии, обеспечивающие их эффективную детритизацию и надежную иммобилизацию, что, безусловно, является крайне актуальной и своевременной задачей.

Цель работы: Совершенствование технологии обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами, основанной на использовании высокоэффективных аппаратов-разделителей для детритизации водных технологических потоков с последующим долговременным хранением или иммобилизацией тритийсодержащей воды.

Задачи исследования:

1. Получение экспериментальной базы данных для выявления закономерностей массообменных процессов при изотопном обмене водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа различной конструкции.
2. Разработка математического описания массообменных характеристик изотопного обмена в мембранных контактных устройствах и его верификация.
3. Получение экспериментальной базы гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных спирально-призматических насадок различного размера в колоннах диаметром до 250 мм при ректификации воды под вакуумом.
4. Разработка принципиальных схем установок депротизации и детритизации тяжеловодного теплоносителя и установок детритизации легководных отходов с использованием метода ректификации воды под вакуумом.
5. Разработка методики определения скорости выделения трития из минеральных матриц с включенной в них тритийсодержащей водой при контакте с жидкой и газовой средами.

6. Получение базы экспериментальных характеристик скорости выделения трития из минеральных матриц при иммобилизации в них тритийсодержащих легководных отходов.

7. Разработка комплексного подхода к обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами в зависимости от их объема и изотопного состава.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. На основе экспериментальной базы данных выявлены закономерности массопереноса в процессе химического изотопного обмена между водородом и водой в новых контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий применительно к проведению процесса детритизации воды.

2. Предложена оригинальная методика определения проницаемости по воде мембран на примере сульфокатионитной перфторированной мембраны типа Nafion, основанная на использовании гомомолекулярного изотопного обмена воды.

3. Разработано математическое описание процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой на гетерогенных катализаторах в контактных устройствах мембранного типа для широкого диапазона условий проведения процесса.

4. Разработана методика расчета профиля концентраций нецелевого изотопа при разделении изотопов водорода в трехкомпонентных изотопных смесях методом ректификации воды под вакуумом в колоннах депротизации и детритизации, работающих по «закрытой» схеме.

5. Разработана методика определения кинетических характеристик процесса выделения трития из минеральных матриц, предназначенных для отверждения низкоактивной тритийсодержащей воды.

6. На основе полученной систематизированной базы экспериментальных данных выявлены закономерности влияния состава компаунда и условий взаимодействия с газовой и жидкой фазами на скорость выщелачивания трития из минеральных матриц на основе портландцемента и фосфатной керамики.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

1. Разработаны предложения по обращению с тритийсодержащими водными отходами с учетом их объемов и активности.

2. Разработано новое контактное устройство мембранного типа для создания мобильных установок детритизации малых объемов водных отходов «на месте» с разделительной колонной изотопного обмена водорода с водой невертикальной конструкции.

3. Показана применимость математического описания процесса массопереноса при изотопном обмене водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с гидрофобным и негидрофобным катализаторами и мембранами типа Nafion различной проницаемости в диапазоне температур T=306–400 K и давлений P=0,1–0,4 МПа, которое может быть использовано при проектировании мобильных установок детритизации воды.

4. На основе полученных гидродинамических и массообменных характеристик отечественных регулярных и нерегулярных насадок в процессе

ректификации воды разработаны технические предложения для создания на ФГУП «ПО «Маяк» участков детритизации тяжеловодного теплоносителя, получения тяжелой воды из некондиционного сырья и уменьшения объема разделительной части действующего каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя.

5. Проведена модернизация ректификационного каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк», обеспечившая очистку отвального продукта до сбросных норм и прекращение накопления низкоконцентрированных тяжеловодных сливов.

6. Показана возможность повышения надежности иммобилизации тритийсодержащей воды в цементных компаундах за счет введения минеральных добавок при повышенном водоцементном отношении.

7. Предложена принципиальная схема детритизации больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов методом вакуумной ректификации воды до сбросных норм с использованием отвального продукта в качестве сырья для получения тяжелой воды.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 308 страницах машинописного текста, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, список цитируемой литературы, включающий 435 наименований библиографических ссылок, а также приложение.

Работа иллюстрирована 93 рисунками и 47 таблицами.

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

В первой главе выполнен анализ литературных данных, отражающих современное состояние проблемы, методов и технологий, используемых для очистки от трития водных и газовых потоков в атомной отрасли. Рассмотрены методы детритизации газовых технологических потоков. Проведен анализ применения методов разделения изотопов водорода для детритизации водных технологических потоков и концентрирования трития. Представлены массообменные характеристики противоточного разделения изотопов водорода методом ректификации воды, а также массообменные характеристики контактных устройств для изотопного обмена в системе вода-водород. Далее, подробно описаны существующие нормативные требования и критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения для обоснования наиболее эффективных и безопасных методов обращения с тритийсодержащими водными радиоактивными отходами.

По главе 1 сделаны выводы, к самым значимым из которых следует отнести вывод о том, что ректификация воды под вакуумом является наиболее безопасным с технологической и радиационной точек зрения способом разделения изотопов водорода. Обосновано требование разработки контактных устройств с высокой производительностью и разделительной способностью для повышения эффективности разделительных установок. Также отмечено, что проблема обращения с низко- и среднеактивными тритийсодержащими отходами, образующимися при детритизации легководных потоков, является нерешенной и

требует поиска новых подходов к их надежной иммобилизации для долговременного хранения или захоронения.

Вторая глава диссертации посвящена методологии процессов химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа (КУМТ). В главе представлены разделы: конструкционные особенности и состав контактных устройств мембранного типа для изотопного обмена в системе вода-водород, методики проведения изотопного анализа, определения содержания дейтерия, определения содержания трития. Выполнено исследование процессов переноса воды в мембране МФ-4СК, исследование фазового и химического изотопного обмена в установках с независимыми потоками с КУМТ. Проведено описание лабораторной установки с одним КУМТ, а также лабораторной установки с независимыми потоками. Рассмотрены массообменные процессы в КУМТ при фазовом и химическом изотопном обмене воды, массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в колонне с независимыми потоками с КУМТ. Проведен анализ массообменных процессов в мембранных контактных устройствах, получены массообменные характеристики процесса детритизации легкой воды в опытной разделительной колонне с КУМТ, а также массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в КУМТ с трубчатыми мембранами.

Кроме того, в главе проведено исследование и других областей применения контактных устройствах мембранного типа, например, для реализации процесса изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенном гидрофильном катализаторе применительно к разделению изотопов кислорода.

По главе 2 сделаны выводы, основным из которых является факт создания экспериментальной установки с разделительной колонной невертикального расположения с КУМТ, являющейся прототипом аппарата-разделителя для мобильных установок детритизации низкоактивных тритийсодержащих отходов.

В третьей главе исследованы процессы детритизации тяжеловодных и легководных потоков методом ректификации воды под вакуумом. Представлены разделы: основные характеристики ректификации воды под вакуумом как способа разделения изотопов водорода, высокоэффективные насадочные контактные устройства для процесса ректификации воды, методика экспериментального исследования характеристик насадочных контактных устройств. Кроме того, представлены результаты лабораторных исследований характеристик нерегулярных насадок, результаты лабораторных исследований характеристик регулярной насадки, испытания регулярных и нерегулярных насадок в укрупненных опытно-промышленных установках, а также методика проведения испытаний и результаты испытаний. В главе 3 также выполнена расчетная оценка профиля концентраций тяжелых изотопов в колонне при ректификации воды под вакуумом.

По главе 3 сделаны выводы, к основным результатам главы следует отнести базу данных массообменных и гидродинамических характеристик регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки из нержавеющей стали в колоннах диаметром до 250 мм в зависимости от типа упаковки насадки, высоты гофра и условий процесса, сформированную на основе экспериментальных исследований.

Кроме того, проведены испытания спирально-призматических и регулярных насадок в опытно-промышленных установках ректификации воды на ФГУП «ПО «Маяк», подтвердившие результаты лабораторных исследований.

В четвертой главе диссертации приведены методологические и технологические подходы к решению проблемы иммобилизации низкоактивных тритийсодержащих водных отходов в минеральных матрицах. В главе представлены описания методики исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с влажным воздухом, методики исследования скорости выделения трития из отвержденных матриц при контакте с водой. Проведено описание объектов исследования, исследована кинетика выделения трития из отвержденных матриц. Представлены кинетические характеристики выделения трития из матриц на основе портландцемента и матриц калий-магний-фосфатной керамики. В главе выполнен анализ влияния структуры отвержденных матриц на надежность иммобилизации в них тритийсодержащей воды.

По главе 4 сделаны выводы, основной из которых относится к водоудерживающей способности матрицы, где показано, что на основе исследований выявлено, что наибольшей водоудерживающей способностью обладают матрицы портландцемента с пуццолановыми добавками и матрицы калий-магний-фосфатной керамики.

В пятой главе диссертации сформулированы и обоснованы предложения по обращению с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами. Проведена разработка принципиальной технологической схемы обращения с низкоактивными тритийсодержащими водными отходами. Представлено техническое предложение по переработке больших объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов на базе АЭС. Разработано техническое предложение по переработке малых объемов низкоактивных тритийсодержащих водных отходов «на месте» в виде дополнительного модуля существующих отечественных мобильных установок переработки ЖРО.

В заключении приведены выводы по результатам диссертационной работы.

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. В разделе «Введение» (стр.8) в п.2 научной новизны работы указано, что «Предложена методика определения проницаемости по воде мембран на примере сульфокатионитной перфторированной мембраны типа Nafion, основанная на использовании гомомолекулярного изотопного обмена воды». Использование термина «предложена» явно неудачно, так как методика должна быть разработана. Кроме того, в пп. 4 и 5 (стр.9) к научной новизне диссертации автор относит разработку методик, что более справедливо отнести к практической значимости работы. К научной новизне следует отнести разработку эмпирических моделей, позволивших разработать методики, которые нашли практическое применение.

2. Сравнение уровней концентрации трития в воде на объектах ядерной индустрии и окружающей среде (рис.1.4., стр.20) выполнено в англоязычной нотации. Почему не в русскоязычной?

Аналогичное замечание относится и к принципиальной схеме CIRCE-процесса (рис.1.16., стр.59).

3. В разделе 1.3 «Методы обращения с тритийсодержащими водными радиоактивными отходами» (стр.96) показано, что модель, описывающая миграцию трития в матрицах портландцемента с различным водоцементным отношением (работа №362 в списке литературы), может предсказывать существенно отличающиеся коэффициенты диффузии трития в матрицах одного типа. Далее автором утверждается, что крайне значимым для отечественных условий является отсутствие стандартов оценки качества цементных матриц применительно к отверждению тритийсодержащих ЖРО. Безусловно, утверждение является справедливым.

ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования» в качестве одного из показателей качества цементных компаундов устанавливает показатель «Скорость выщелачивания (по Cs-137, г/см^{2}·сут)» не более $1 \cdot 10^{-3}$.

Возможно ли проведение моделирования выщелачивания трития по этому показателю?

Проведена ли оценка значения такого показателя для трития?

4. В разделе 2.2.2 «Методика определения содержания трития» (стр.113) определение содержания трития в пробах воды проводилось методом жидкостной сцинтилляции на приборе Tri Carb 2810 TR, с использованием сцинтилляционного раствора Ultima Gold™. В разделе не приводятся сведения по используемым на приборе программным средствам, позволяющим проводить процедуры определения и других радионуклидов для исключения ошибок в процессе регистрации.

5. Принципиальная схема опытной ректификационной установки с колонной диаметром 120 мм (рис.3.7., стр.190) представлена в мелком масштабе, плохо читается. Следовало бы представить информацию в более удобном и информативном формате (например, А3) в приложении.

6. В разделе 4 «Иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов в минеральных матрицах» (стр.214) автор утверждает, что «Как правило, концентрации трития, содержащегося в таких потоках, невелики, и, несмотря на возможный большой объем загрязненной радионуклитом воды, общее количество трития в них с экономической точки зрения недостаточно для того, чтобы подвергать их переработке с целью получения трития как продукта». В слове «радионуклид» допущена опечатка, а само утверждение требует численных обоснований.

7. В разделе 4.2.1 «Кинетические характеристики выделения трития из матриц на основе портландцемента» в таблице 4.1 «Результаты исследования скорости выделения трития из матрицы портландцемента при контакте с влажным воздухом (опыт №1)» и в таблице 4.2 «Сводная таблица результатов серии опытов

с образцом ПЦ-200-9» (стр.223) удельные активности трития представлены с недопустимо высокой точностью (пять знаков).

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, полученных в лабораторных и промышленных условиях, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Практическая значимость подтверждается внедрением технологического ректификационного каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк». Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», в частности на предприятиях дивизиона завершающей стадии жизненного цикла, таких как ФГУП «ГХК» и ФГУП «РосРАО».

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 19 научных конференций и опубликованы в 17 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, получено 3 патента.

По своему содержанию диссертационная работа Растуновой Ирины Леонидовны 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» 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».

Диссертация Растуновой Ирины Леонидовны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи детритизации и иммобилизации низкоактивных тритийсодержащих водных отходов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие 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 доктора наук, а ее автор, Растунова Ирина Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на докторскую диссертацию Растуновой Ирины Леонидовны был рассмотрен и одобрен на заседании секции «Обращение с РАО» Научно-технического совета Федерального государственного унитарного предприятия «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО» 09.07.2019 протокол №19.

Доктор технических наук, профессор
Лауреат премии Правительства РФ
в области науки и техники,
Советник по научно-техническим вопросам
Федерального государственного унитарного
предприятия «Предприятие по обращению с
радиоактивными отходами «РосРАО»
Госкорпорации «Росатом» Соболев Андрей Игоревич

Доктор технических наук, доцент
Начальник проектно-технологического отдела
Федерального государственного унитарного
предприятия «Предприятие по обращению с
радиоактивными отходами «РосРАО»
Госкорпорации «Росатом»

Горбунова Ольга Анатольевна