ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Тритий – радиоактивный изотоп водорода, являющийся мягким бетаизлучателем с периодом полураспада 12,32 года – признан генетически значимым и основных дозообразующих радионуклидов. исследования биогенного воздействия трития свидетельствуют о том, что наиболее опасной является его оксидная форма. Это обусловлено тем, что тритий в виде воды или ее пара, попадая в живой организм ингаляционно, перорально или через кожные покровы и слизистые оболочки, может быть усвоен молекулами ДНК и, за счет внутреннего облучения, оказывать повреждающее действие на генетический аппарат клеток, провоцируя онкологические и другие заболевания. Повышенное внимание к проблеме обращения с тритийсодержащими радиоактивными отходами нашло отражение в нормативных документах, в частности, в «Основных санитарных правилах обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010)» нормы для трития отличаются от других бета-активных излучателей и вынесены в отдельную строку, причем в последней редакции документа к радиоактивным отходам (РАО) относятся все тритийсодержащие вещества с концентрацией выше уровня вмешательства. После введения моратория на испытания ядерного оружия основными источниками техногенного трития стали атомные электростанции (АЭС) и заводы переработки отработавшего ядерного топлива. В связи с перспективой увеличения доли АЭС в мировом энергетическом балансе, а также в связи с перспективами создания термоядерных энергетических и исследовательских установок в ряде стран мира, уже в ближайшие годы прогнозируется значительное увеличение выбросов трития в окружающую среду. Нельзя не отметить в этой связи проблему трития в Японии, где, вследствие аварии на АЭС «Фукусима-Дайичи» в 2011 году, к настоящему времени накоплено более 1 миллиона тонн низкоактивных водных РАО, очищенных от всех радионуклидов, кроме трития, который, как заявил в своем докладе в МАГАТЭ генеральный директор АЭС, «невозможно удалить». Такое заявление связано с тем, что выделение трития из воды возможно только с использованием специфических методов разделения изотопов водорода, существенно отличающихся от традиционных способов извлечения и концентрирования других реакторных радионуклидов (упаривание, экстракция, ионный обмен) и требующих больших разделительных мощностей и энергетических затрат. Проблема надежного отверждения тритийсодержащих водных радиоактивных отходов также в настоящее время не решена вследствие высокой диффузионной способности тритийсодержащей воды в цементных матрицах и невозможности применения для этих целей методов битумирования и остекловывания. Таким образом, тематика диссертационной работы Растуновой И.Л., направленная на создание технологии обращения с тритийсодержащими ЖРО, является актуальной.

Для решения основной цели работы - совершенствования 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, автором разработаны и исследованы новые контактные устройства для осуществления изотопного обмена водорода с водой, проведено масштабное исследование процесса ректификации воды под вакуумом в лабораторных и полупромышленных установках с различными контактными устройствами, а также проведен поиск путей для отверждения тритийсодержащих водных РАО.

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 заключается в следующем:

- 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 Т=306—400 К 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.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Основная часть диссертации изложена на 308 страницах и включает в себя 93 рисунка, 47 таблиц и список литературы из 435 наименований. В приложении (22 стр.) содержатся документы, подтверждающие практическое использование результатов работы и технические предложения по созданию установки детритизации тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк».

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложены формулировки цели и задачи исследования, научной новизны, практическая значимость работы, положений, выносимых на защиту.

Глава 1. Литературный обзор содержит анализ литературных данных, посвященных проблемам обращения с тритием. В данной главе приводятся сведения о путях образования техногенного трития и его количествах на ядерных объектах, приводится сравнительный анализ нормирования тритиевых выбросов для АЭС различных типов и уровней вмешательства для ряда стран мира. Достаточно интересным является анализ эволюции советских и российских нормативных документов применительно в проблеме трития, начиная с середины прошлого века вплоть до принятого в 2011 году Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» и современных подзаконных актов и нормативных документов. Значительная часть обзора посвящена описанию методов разделения изотопов водорода, которые могут быть использованы для очистки от трития водных и газовых технологических потоков. Отдельный раздел работы посвящен рассмотрению способов отверждения жидких радиоактивных отходов и свойствам цементных матриц как наиболее перспективных для иммобилизации тритийсодержащих водных отходов. На основании проведенного анализа автор вполне обоснованно делает выбор основных направлений исследования – химический изотопный обмен (ХИО) между водородом и водой как наиболее привлекательный с термодинамической точки зрения способ решения маломасштабных задач детритизации водных потоков, ректификация воды под вакуумом как наиболее безопасная и надежная технология количеств тритийсодержащей воды иммобилизация тритийсодержащих водных РАО с использованием матриц портландцемента и требующий калий-магний-фосфатной керамики как процесс, высокотемпературного отверждения. Следует отметить, что в обзоре приводятся ссылки не только на новые публикации (более 50% - за последние 10 лет), но и на первоисточники, начиная с 1940 года (ссылка № 134), что свидетельствует о глубокой проработке материала.

Глава 2. Химический изотопный обмен водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа. В данной главе представлены разработанные и запатентованные автором оригинальные контактные устройства мембранного типа (КУМТ) для осуществления изотопного обмена между водородом и жидкой водой, отличительной особенностью которых является то, что поток жидкой воды изолирован от гетерогенного катализатора для изотопного обмена между водородом и парами воды с помощью протонпроводящей мембраны, на поверхности которой происходит фазовый изотопный обмен воды. определения характеристик КУМТ автором разработана собственная методика определения проницаемости мембран по воде и способы ее повышения, а также получена база экспериментальных значений массообменных характеристик процесса ХИО в широком диапазоне условий (давление от 0,1 до 0.4 МПа и температура от 306 до 400 К), на основе которой предложена методика расчета коэффициента массопередачи в процессе ХИО, адекватно описывающая экспериментальные данные для мембран типа Nafion в различном состоянии и КУМТ с плоскими и трубчатыми мембранами. В лабораторных условиях автором продемонстрирована эффективная работа разделительных использованием гидрофобных и более дешевых гидрофильных катализаторов. представляется техническое решение Интересным также разделительной установки невертикальной конструкции на базе КУМТ, пример которой приведен на рисунке 2.23 диссертации), которая может служить прототипом мобильной установки детритизации водных тритийсодержащих РАО.

Глава 3. Детритизация тяжеловодных и легководных потоков методом ректификации воды вакуумом. Глава посвящена под высокоэффективных аппаратов-разделителей с использованием отечественных насадок. Данная часть работы состоит из нескольких подразделов: результаты исследования характеристик нерегулярных спирально-призматических насадок (СПН) с размером элемента от 2 до 10 мм в колоннах диаметром 60 и 120 мм, исследование характеристик регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН) в колоннах диаметром 60 – 250 мм, алгоритм моделирования профиля концентраций тяжелых изотопов в колоннах «закрытого» типа практического применения результатов исследований. Наиболее значимыми экспериментальными результатами, на наш взгляд, является разработка способов обработки насадки и ее упаковки в колонну, что обеспечило возможность снижения коэффициента масштабного перехода для СПН до уровня, характерного для регулярных насадок. Отдельного внимания заслуживает раздел, посвященный результатам испытаний на укрупненных опытных установках ФГУП «ПО «Маяк» высотой 10м, в том числе с использованием реальных тяжеловодных растворов, подтвердивших лабораторные экспериментальные данные, полученные в колоннах высотой 1 м. Следует также отметить предложенный в работе способ определения разделительных характеристик ректификационных колонн с использованием воды природного изотопного состава в сочетании с высокоточным методом изотопного анализа на приборе «T-LWIA-45-EP», что позволяет проводить одновременно для систем протий-дейтерий и ¹⁶О-¹⁸О. Важным итогом данного раздела работ явилось практическое использование результатов при модернизации каскада депротизации тяжеловодного теплоносителя реакторной установки ЛФ-2 на ФГУП «ПО «Маяк».

Глава 4. Иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов в минеральных матрицах. В данной главе представлены результаты исследования возможности использования матриц портландцемента и калиймагний-фосфатной керамики для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов. Для этого автором была разработана собственная методика определения кинетических характеристик выделения трития из отвержденных образцов при контакте с влажным воздухом и жидкой водой и проведен значительный объем экспериментальных исследований с использованием портландцемента различных марок при водоцементном отношении от 0,4 до 0,7. В результате исследований были выявлены закономерности изменения скорости выделения трития от времени контакта, влагосодержания и скорости воздуха, рассчитана наблюдаемая энергия активации E_{акт} набл=(25±5) кДж/(моль·К), на основе которой сделано предположение о диффузионной природе выщелачивания трития. На основании анализа литературных и инструментальных исследований (электронная микроскопия, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ) автором сделан вывод преобладании слабосвязанной воды в матрицах портландцемента. Для повышения связывания воды было предложено ввести в матрицы пуццолановые водоудерживающие добавки, что позволило снизить выделение трития в несколько раз. Поскольку в России отсутствуют стандартные критерии оценки надежности матриц при иммобилизации триийсодержащей воды, в рамках данной работы не представлялось возможным дать заключение о применимости исследованных матриц как самостоятельного способа отвержения этого достаточно отходов. Вследствие логичным представляется возможности низкоактивной рекомендация автора использования тритийсодержащей воды при цементировании твердых радиоактивных отходов с отверждением в герметичных контейнерах.

Предложения обращению C низкоактивными тритийсодержащими водными отходами. В данной главе изложен комплексный подход к обращению к тритийсодержащими водными отходами на базе национального оператора по обращению с радиоактивными отходами. Предложены варианты организации переработки отходов на месте их образования с использованием стационарных или мобильных установок детритизации, а также организацию централизованных пунктов сбора, сортировки и переработки водных тритийсодержащих РАО с получением очищенной до сбросных уровней воды и подлежащего долговременному хранению концентрата, дальнейшему концентрированию для получения продуктового трития. Также в разделе приведены результаты оценочного расчета ректификационного каскада детритизации низкоактивных тритийсодержащих легководных отходов на базе АЭС с использованием низкопотенциального пара, что позволит снизить стоимость энергозатрат. Интересным представляется результат, полученный с использованием предложенного в главе 3 алгоритма расчета профиля изотопных концентраций при ректификации воды, показавший, что получаемый в качестве побочного продукта тритиевый водный концентрат будет содержать более 8 ат.% дейтерия и может использоваться для получения тяжелой воды, производство которой в настоящее время в стране отсутствует.

По работе можно сделать следующие замечания:

- 1. Название работы «Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов» несколько сужает значимость полученных результатов. Так, в работе описывается применение разработанных технологических решений в области ректификации воды под вакуумом для соверщенствования каскада депротизации тяжелой воды на ФГУП «ПО «Маяк», а также выдаются технические предложения по созданию участка переработки некондиционной тяжелой воды и созданию каскада детритизации тяжеловодного теплоносителя с концентрацией трития, существенно превышающей уровень низкоактивных отходов. Кроме этого, предложенная в главе 5 технологическая схема обращения с тритийсодержащими отходами включает в себя стадии переработки средне и высокоактивных тритийсодержащих отходов. Таким образом, область применения полученных в работе результатов шире, чем это следует из названия.
- 2. При обсуждении результатов экспериментов и при моделировании процесса изотопного обмена водорода с водой в мембранных контактных устройствах в главе 2 автор основывается на предположении о том, что основное сопротивление массопереносу обусловлено диффузией через мембрану, следовательно, изменение коэффициента массопередачи процесса ХИО должно быть пропорционально изменению проницаемости мембраны. Однако, в таблице 2.16 на стр. 165 (почему-то в заголовке эта таблица фигурирует под номером 4?) при переходе от КУМТ с плоской мембраной МФ-4СК к КУМТ-ТМ с аналогичной трубчатой мембраной проницаемость практически не изменяется, а коэффициент массопередачи, почему-то возрастает более чем в 3 раза. Этот результат требует пояснения.
- 3. Следовало бы представить технико-экономическую оценку предлагаемых в главе 5 установок детритизации ректификационного каскада и мобильной установки с мембранными контактными устройствами. Кроме этого, неплохо было бы сравнить параметры установки с КУМТ и традиционных колонн насадочного типа.
- 4. К главе 4 имеется вопросы: в какой химической форме находится тритий в исследованных матрицах? По-видимому, исходя из экономических предпосылок, целесообразно включение других компонентов ЖРО в матрицы, если это так, то как внутреннее облучение будет сказываться на долгосрочной устойчивости матриц в плане выхода воды и каков будет состав газов, образовавшихся в результате радиолиза?
- 5. Каким образом предложенные подходы можно использовать (если вообще возможно) для обращения и органическими тритий-содержащими отходами?
- 6. К сожалению, нельзя не отметить традиционное наличие опечаток и технических ошибок. Кроме уже отмеченного неправильного номера таблицы на стр. 165, можно также отметить неправильно указанную размерность коэффициента самодиффузии воды на рис. 2.12 (м²/с вместо см²/с), отсутствие в тексте ссылок на рисунки 3.17-3.20, «загрязненной радионуклитом воды» на с. 214, не все ссылки в списке литературы оформлены по ГОСТу и т.п.

Несмотря на сделанные замечания, следует отметить, что представленная диссертационная работа с точки зрения использованных методов и подходов,

обработки результатов экспериментов, математического моделирования, выданных на их основе технических предложений, выполнена на высоком научном уровне. Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Все положения, выносимые автором на защиту, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, полностью обоснованы.

Практическая значимость подтверждается использованием результатов работы при модернизации каскада депротизации теплоносителя тяжеловодной реакторной установки на ФГУП «ПО «Маяк». Следует также отметить, что основные разделы диссертации были выполнены при финансировании в рамках Федеральных целевых программ: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (мероприятие 1.1 гос. контракт № 02.740.11.0045 от 15.06.2009 г. «Новые способы переработки металлических и радиоактивных отходов ядерного топливного цикла» и мероприятие № 1.2.2 гос. «Детритизация легкой воды П1583 от 10.09.2009 г. кондиционирование жидких тритийсодержащих легководных отходов») «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8%) тяжелой воды на ФГУП «ПО Маяк», соглашение о предоставлении субсидии №14.580.21.0001 от 01.12.2014 г., идентификатор проекта RFMEF158014X0001, № госрегистрации 114121550003), что подчеркивает значимость работы для экономики страны.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях и организациях, занимающихся вопросами радиохимии, радиоэкологии и обращения с радиоактивными отходами, таких как Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО», Производственное объединение «Маяк», Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ», Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 93 научные работы, из них 53 статьи, в том числе 17 в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 38 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов, получено 3 патента, издана 1 глава в коллективной монографии,

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» и области исследований «Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

Диссертация Растуновой Ирины Леонидовны представляет собой научноквалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения проблемы обращения с тритийсодержащими водными отходами, 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 ей учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.02 — Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук, членкорреспондент Российской академии наук, профессор, исполняющий обязанности декана химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»



E OFPASOBATERA

<u>" 08 " авијста</u> 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1;

Тел: +7(495) 939 3571

E-mail: dekanat@chem.msu.ru