

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ИВАНОВОЙ НАТАЛИИ АНАТОЛЬЕВНЫ

**«Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ

В настоящее время одним из наиболее эффективных способов разделения изотопов водорода является химический изотопный обмен (ХИО) в системе вода – водород и его реализация в виде противоточной колонны с электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков известная в мире как Combined Electrolytic and Catalytic Exchange (CECE) процесс. Данная технология широко используется в мире для детритизации и депротизации теплоносителя тяжеловодных реакторных установок, наработки продуктового трития и получения кондиционной тяжелой ( $D_2O$ ) воды. В России данная технология уже более 25 лет успешно используется в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ им. Б.П. Константинова (г. Гатчина) на установке ЭВИО с применением гидрофобного катализатора изотопного обмена РХТУ-ЗСМ.

Мировая практика показывает, что для реализации всех преимуществ CECE технологии необходим безопасный и с большим ресурсом работы верхний узел обращения потоков (ВУОП) для полного окисления выходящих из колонны изотопного обмена изотопов водорода. Без ВУОП использование CECE технологии для разделения дейтерий-тритиевой смеси вообще представляется проблематичным. Однако, процесс внедрения CECE технологии в РФ для разделения дейтерий – тритиевых смесей тормозится из-за отсутствия отечественного высокотемпературного гидрофобного катализатора окисления водорода.

Поэтому диссертационная работа Ивановой Н.А., посвященная разработке низкотемпературного каталитического конвертора водорода на основе высокотемпературных гидрофобных катализаторов, несомненно, является *актуальной и своевременной*.

*Научная новизна* результатов представленной диссертационной работы состоит в следующем:

1. Разработана оригинальная методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.
2. Уточнены условия проведения процесса синтеза гидрофобного платинового катализатора окисления водорода с концентрацией активного металла 0,2-0,5 масс. % на основе неорганического носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенной термостойкостью не менее 623К.
3. Установлены корреляции между условиями синтеза, типом и концентрацией модификатора, и основными физико-химическими и каталитическими свойствами синтезированного катализатора окисления водорода на неорганической основе, включая определение оптимальных параметров синтеза.
4. Разработана оригинальная методика проведения ускоренного тестирования катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации в лабораторных условиях и относительно небольших временах проведения тестирования.

*Практическая значимость работы* заключается в том, что:

1. Разработан гидрофобный катализатор на неорганической основе типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (модифицированный) с повышенной термостойкостью не менее 623 К для процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе (рабочая



температура процесса окисления не более 353 К) с прямым контактом теплоносителя и зерен катализатора.

2. Определены оптимальные параметры работы и основные характеристики разработанного гидрофобного катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком диапазоне концентрации водорода и кислорода (воздуха), которые в дальнейшем могут использоваться для расчета и проектирования конверторов окисления водорода.

3. Предложен способ ускоренного испытания катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения ресурса его эксплуатации в лабораторных условиях.

4. Проведены испытание верхнего узла обращения потоков (блока окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора) для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Диссертационная работа Ивановой Н.А. состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц, 64 рисунка и 171 ссылку цитируемой литературы. Диссертационная работа хорошо структурирована и оформлена в соответствии с требованиями, установленными Министерством образования и науки РФ.

*Во введении* обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели диссертационной работы и выносимые на защиту положения, приведены: научная новизна представленных результатов, их достоверность и обоснованность; научная и практическая значимость работы; сведения об апробации работы и личном вкладе автора; структура и объем диссертации.

*Первая глава* диссертации посвящена литературному обзору. В ней проведен обзор катализаторов окисления водорода, методов их синтеза и условий применения. Представлены установки, как используемые, так и проектируемые, для

окисления водорода в широком диапазоне концентраций в потоках водорода и воздуха. Показаны их достоинства и недостатки.

Собранный и проанализированный в литературном обзоре материал позволил выбрать направления для исследования, сформулировать цели и задачи, а также подтвердил осуществимость поставленных целей.

*Во второй главе* приведен перечень и характеристики используемых материалов, приводится описание методик определения структурных характеристик каталитических материалов (насыпной плотности, пористости, элементного состава поверхности, контактного угла смачивания поверхности, термостойкости модифицированного слоя), приводится описание методики приготовления платиновых катализаторов и определения их каталитических характеристик. Приведены принципиальные схемы лабораторных стендов, эскизы каталитического конвертора для низкотемпературного процесса окисления водорода, а также схема установки разделения изотопов в системе «вода-водород» с использованием каталитического конвертора на основе приготовленного катализатора с оптимизированной загрузкой в качестве верхнего узла обращения потоков. Представлено описание методики ускоренных испытаний катализаторов с целью определения их ресурса в условиях проведения процесса низкотемпературного окисления водорода. Рассчитаны основные параметры процесса низкотемпературного окисления водорода в аппарате на основе гидрофобных катализаторов, производительность и тепловой баланс.

*В третьей главе* приведены результаты исследований процесса низкотемпературного окисления водорода в конвертере на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-ЗСМ. Для корректности проведения дальнейших исследований автор провел предварительные исследования, в которых определил правильность сборки конвертера и область дальнейших исследований. Для этого было определено влияние на тепловой режим работы исследуемого катализатора линейной скорости водорода, сверх стехиометрического избытка кислорода, потока



орошающей воды и эффекта масштабируемости. По завершению этого этапа автор провел исследования распределения тепловой нагрузки на катализатор по высоте каталитического конвертора, определил влияние тепловой нагрузки на стабильность основных свойств катализатора и изучил процесс каталитического окисления примесей водорода в конвертере.

*Четвертая глава* посвящена разработке термостойкого гидрофобного катализатора на основе неорганического носителя. Выполнен подбор и исследования исходных неорганических носителей, модификаторов поверхности неорганических материалов, разработаны методики модификации поверхности носителей с целью придания ей гидрофобных свойств, проведены исследования образцов модифицированных носителей, описана процедура синтеза платиновых катализаторов на основе полученных образцов носителей и результаты определения влияния состава модификатора и типа модификации на свойства синтезированных катализаторов.

*В пятой главе* автор приводит результаты исследований разработанного им гидрофобного катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода. В главе приводятся данные и результаты:

- испытаний разработанного автором катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода с целью определения его долговечности в сравнении с отечественным катализатором марки РХТУ-3СМ и зарубежным катализатором на неорганической основе Pt/SiO<sub>2</sub>, гидрофобизированный (Япония);
- изучения процесса низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе, определение теплового баланса аппарата, оптимизации тепловой нагрузки на катализатор по высоте аппарата;
- по запуску каталитического конвертора на основе синтезированного автором катализатора с оптимизированной загрузкой в качестве верхнего узла обращения потоков в составе установки химического изотопного обмена водорода в системе «вода – водород».

Приведена принципиальная схема установки. Представлены характеристики установки, включая полученные значения степени разделения изотопов в колонне и эффективность окисления водорода, которая составила не менее 99,999%.

**В выводах** приведены основные результаты работы.

Все основные результаты диссертации опубликованы в 10 статьях, среди которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК, из них 2 статьи в изданиях, входящих в международные базы цитирования, получен 1 патент. Результаты работы докладывались и обсуждались на 11 международных и всероссийских конференциях, семинарах, научных школах и т.д.

Оппонент не выявил недостатков, ставящих под сомнение основные выводы и положения диссертации, выносимые автором на защиту. В качестве замечаний к работе можно отметить.

1. К сожалению, в диссертации отсутствует требуемый по ГОСТ список расшифровок терминов, аббревиатур и сокращений. Некоторые сокращения не соответствуют их определению (УСГС, стр.14), в некоторых - определение приводится со значительным запозданием (ВУОП впервые встречается на стр.5, а расшифровка приводится на стр.48), некоторые определения вообще отсутствуют (ЧЕП, стр.81), для некоторых сокращений определения приводятся по несколько раз (см., например, ХИО - стр.2, 5, 19, 142).

2. На стр.19 указано, что «...часть трития, остающаяся в форме газа, выбрасывается в атмосферу через трубы высотой **120** метров ...». Данное утверждение является абсолютно не верным. Согласно санитарным правилам СП 2.6.1.05-04 «Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями» пункт 15.5.20 «Выброс воздуха в атмосферу после очистки должен проводиться через вентиляционные трубы, высота которых должна обеспечивать снижение объёмной активности трития в атмосферном воздухе в любом месте возможного



приземления факела до допустимых величин». Как правило это трубы высотой 30-40 м.

3. Несколько раз встречаются суждения об отсутствии прямого негативного влияния трития на организм человека и биосферу (см., например, стр.4, 16). Если бы это было так, то и представляемая к защите работа не имела бы столь значимой ценности, направленной, в том числе, на обеспечение норм безопасности при работе с тритием и его соединениями.

4. Катализатор марки РХТУ-3СМ более 25 лет успешно используется в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ им. Б.П. Константинова (г. Гатчина) на установке ЭВИО в качестве гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Автором катализатор марки РХТУ-3СМ используется в качестве образца-сравнения для разрабатываемого гидрофобного катализатора окисления водорода с повышенной термостойкостью. Является ли данное сравнение обоснованным и целесообразным?

5. Как было указано выше, для реализации всех преимуществ СЕСЕ технологии необходим безопасный верхний узел обращения потоков (ВУОП) с большим ресурсом работы. Была ли проведена оценка ресурса работы конвертора водорода на основе разработанного катализатора? Каково общее время работы установки разделения изотопов в целом?

6. В работе имеются опечатки и неточности. Некоторые из них: стр. 3, вместо 6.2 и 6.3, должно быть 5.2 и 5.3, соответственно; стр. 48, конец второго абзаца, вместо рис. 1.8 должно быть рис. 1.13, здесь же отсутствует нумерация ссылок на работы, в которых описана установка, изображенная на рис.1.13; стр. 75, предпоследний абзац, вместо ссылки на раздел 2.10.1 должна быть ссылка на раздел 2.4; та же опечатка на стр. 76; на стр. 162 в первом абзаце приведена не корректная ссылка на работу [162]; стр.85, первый абзац, вместо ссылки на рис.3, должна быть ссылка на рис.2.11.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и техническом уровне. *Достоверность полученных автором результатов* подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе необходимых для решения поставленной проблемы физико-химических методов анализа (РФА, электронная микроскопия и др.), воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации, тема и материалы которой соответствуют паспорту специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ» и содержит все необходимые формулировки целей и задач исследований, положений, выносимых на защиту, научной новизны и практической значимости.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая работа Ивановой Наталии Анатольевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, направленную на решение конкретной научно-технической проблемы. Защищаемые научные положения и выводы обоснованы. Полученные результаты отвечают поставленным задачам, которые, в свою очередь, соответствуют поставленной цели. Результаты, на основе которых сформулированы выводы диссертации, получены автором лично.

С учётом сказанного выше, можно констатировать, что диссертационная работа Ивановой Натальи Анатольевны «Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов» выполнена на высоком научно-техническом уровне, является завершённой научно-квалификационной работой и отвечает критериям, предъявляемым к диссертации на соискание учёной



степени кандидата наук и установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора от 14.11.2019 г. № 82 ОД, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент:

доктор технических наук (01.04.01 «Приборы и методы экспериментальной физики»), заместитель начальника научно-исследовательского отделения по НИР Федерального государственного унитарного предприятия «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»,

РФ, 607188, Нижегородская обл., г. Саров, пр. Мира, 37

Тел: +7 (83130)23473, [arkad@triton.vniief.ru](mailto:arkad@triton.vniief.ru)

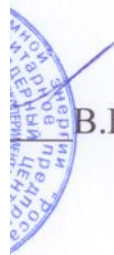


Юхимчук Аркадий Аркадиевич

10.08.2020

Подпись и сведения официального оппонента А.А. Юхимчука заверяю:

Ученый секретарь ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»,  
кандидат физико-математических наук



В.В. Хижняков