

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МАЯК»
(ФГУП «ПО «МАЯК»)

СЕВЕРСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

На правах рукописи

Шайдуллин Сергей Минуллович

ЛЕГКОПЛАВКОЕ БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЖИДКИХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Козлов Павел Васильевич

Озерск – 2025

Северск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Обращение с радиоактивными отходами.....	13
1.1.1 Алюмофосфатные стекла.....	14
1.1.2 Боросиликатные стекла.....	14
1.2 Важнейшие требования к остеклованным формам отходов.....	17
1.3 Технология и оборудование для переработки РАО методом остекловывания.....	27
1.4 Новый комплекс остекловывания ФГУП «ПО «Маяк».....	31
1.5 Малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк».....	33
Выводы по главе 1.....	37
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	38
2.1 Сырье для синтеза боросиликатных стекол.....	38
2.2 Синтез боросиликатных стекол.....	39
2.3 Метод определения водостойчивости стекол.....	43
2.4 Метод математического планирования эксперимента на диаграммах «состав-свойство» для трехкомпонентных систем.....	45
2.5 Физико-химические методы анализа.....	50
2.6 Метод определения коррозионных повреждений конструкционных материалов.....	61
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	64
3.1 Исследование свойств боросиликатных стекол первой серии.....	64
3.2 Исследование свойств боросиликатных стекол второй серии.....	71
3.3 Исследование свойств боросиликатных стекол третьей серии.....	75
3.4 Разработка состава боросиликатного стекла методом симплексного планирования для малогабаритного плавителя ФГУП «ПО «Маяк».....	80
3.5 Определение свойств боросиликатных стекол для крайних точек симплекс-треугольника и состава № 13.....	100

3.6 Результаты определения структуры стекол методом инфракрасной спектроскопии	106
3.7 Определение свойств боросиликатных стекол для состава № 13.....	109
3.8 Принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое боросиликатное стекло	111
Выводы по главе 3	113
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ СТЕКОЛ.....	116
4.1 Определения коррозионных повреждений конструкционных материалов	116
4.2 Исследование морфологии и состава образцов после коррозионных испытаний	119
Выводы по главе 4.....	132
ГЛАВА 5 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПОЛУПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ НА СТЕНДОВОЙ УСТАНОВКЕ.	134
5.1 Описание стендовой установки.....	134
5.2 Отработка режимов работы малогабаритного плавителя с использованием разработанного легкоплавкого боросиликатного стекла	139
Выводы по главе 5	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152
Приложение А	167
Приложение Б	173
Приложение В.....	176
Приложение Г	177
Приложение Д.....	179
Приложение Е	181
Приложение Ж.....	182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Развитие атомной энергетики и ядерной технологии в целом направлено на решение проблем ядерного топливного цикла, одной из которых является обращение с РАО. Согласно Федеральному закону об использовании атомной энергии № 170-ФЗ [1], РАО – это ядерные материалы и радиоактивные вещества, дальнейшее использование которых не предусматривается. При этом наиболее сложным и важным представляется вопрос обращения с жидкими ВАО, подлежащими долговременному безопасному хранению и захоронению.

В России на ближайшие 25 лет принята программа строительства новых АЭС как внутри страны, так и за рубежом. Однако существенным препятствием на пути развития атомной энергетики по-прежнему является высокая стоимость, технологическая сложность и экологическая (радиационная) опасность обращения с ядерными материалами. Возникает необходимость разработки мероприятий по изоляции РАО от окружающей среды в течение длительного времени и стремление сократить срок обслуживания хранилищ, что требует перевода радионуклидов и других биологически опасных компонентов отходов в компактные твердые формы.

Существует два способа обращения с РАО, содержащимися в ОЯТ. Первый способ осуществляется путем непосредственного захоронения отработавших топливных элементов в специальных контейнерах. Вторым способом является отделение отходов от повторно используемой фракции ядерного топлива и последующей иммобилизацией компонентов концентрата ВАО в устойчивую матрицу для окончательного захоронения в глубокой геологической формации.

Переработка концентрата ВАО в твердое состояние, пригодное для безопасного транспортирования и хранения, имеет решающее значение на пути обращения с жидкими РАО. В настоящее время в мире для иммобилизации ВАО используются боросиликатное или алюмофосфатное стекла.

В России на ФГУП «ПО «Маяк» внедрен технологический процесс иммобилизации ВАО в алюмофосфатном стекле [2]. На заводе РТ-1 с 1987 г. для

его получения применяют неэвакуируемые электропечи типа ЭП-500. За прошедший период времени на предприятии отработали расчетный срок и выведены из эксплуатации пять подобных печей, последняя из которых, ЭП-500/5, была остановлена в 2020 г. К 2028 г. ФГУП «ПО «Маяк» планирует запустить новый универсальный комплекс остекловывания по составу отверждаемых жидких ВАО [3].

Для отверждения большей части жидких ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов (ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, БН-800) предполагается использовать новый малогабаритный плавитель прямого электрического нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк» на БСС. С учетом технологических особенностей процесса остекловывания на данном плавителе, необходимо разработать состав легкоплавкого БСС, которое с одной стороны удовлетворяло требованиям, изложенным в НП-019-2015 [4], а с другой – имело необходимые температурно-вязкостные характеристики для обеспечения управляемого слива стекла через индукционно обогреваемое донное сливное устройство при температуре от 950 до 1150 °С. Поэтому исследования, направленные на разработку химически устойчивых легкоплавких БСС, обеспечивающих изолирование от окружающей среды наиболее долгоживущие и биологически опасные радионуклиды в течение всего времени, требуемого для снижения их активности до приемлемого уровня, являются актуальными.

Объект исследования – БСС, предназначенное для иммобилизации жидких ВАО от переработки ОЯТ АЭС.

Предмет исследования – закономерности изменения физико-химических свойств БСС от содержания имитаторов компонентов ВАО.

Степень разработанности темы исследования

Разработке составов БСС, предназначенных для иммобилизации ВАО, посвящены работы отечественных (Алая А.С., Стефановского С.В., Полуэктова П.П., Никандровой М.В., Трофименко А.В.) и зарубежных ученых (Crum J.V., Vienna J., McCloy J.S., Lee W.E., Roth G., Weisenburger S.). Особое внимание в них уделяется физико-химическому исследованию БСС для

применения к определенным группам РАО. В работах Vienna J. рассматриваются различные структуры, долговечность и прочность БСС, а также коррозия огнеупорных материалов в их расплавах. Исследования Ожована М.И. направлены на иммобилизацию РАО в стеклоподобные матрицы различных составов, изучению поверхностных эффектов при иммобилизации. Работы Hirma P.R. посвящены исследованиям температурно-вязкостным свойствам БСС, растворению в них РЗЭ и изучению процессов их кристаллизации.

Значительный вклад в исследования по разработке матриц на основе стекла для технологии остекловывания РАО на ФГУП «ПО «Маяк» внесли Стефановский С.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В. и др. В их работах подробно рассмотрены технологические аспекты остекловывания жидких ВАО на печах прямого джоулевого нагрева типа ЭП, а также физико-химические свойства алюмофосфатных и борофосфатных стекол.

Исследованиям различных замещений структурообразующих элементов, установлению и количественному моделированию структуры щелочных боросиликатных систем посвящены работы зарубежных (Furucawa T., Angeli F., Caurant D., Connelly A.J., Manara D., Neuville D.R., Mishra R.K., Moncke D., McCloy J.S., Goel A., Patil D., Hamnabard Z., Taghavi Nik M.R., Mohebi M.M., Yadollahi A.) и российских ученых (Шахматкина Б.А., Ведищевой Н.М., Поляковой И.Г., Быкова В.Н., Еремяшева В.Е.).

Однако в научной литературе отсутствуют данные о разработке составов легкоплавких БСС, обеспечивающих реализацию всего процесса иммобилизации ВАО в плавителе прямого джоулевого нагрева с индукционно обогреваемым донным сливным устройством при температуре от 950 до 1150 °С с минимальным коррозионным воздействием на конструкционные элементы.

Целью работы является разработка состава и технологии получения БСС, пригодного для отверждения и безопасного хранения жидких ВАО.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- построить математические модели, описывающие зависимость свойств БСС от состава и выбрать параметры его оптимизации;

- синтезировать и определить фазовый состав и свойства БСС, выявить влияние содержания компонентов имитаторов ВАО на его свойства;
- определить границы составов БСС, обеспечивающих безопасное отверждение жидких ВАО и хранение образующегося стеклоподобного компаунда, отвечающего технологическим и нормативным требованиям;
- исследовать коррозионное воздействие расплава БСС на конструкционные материалы плавителя;
- провести полупромышленные испытания разработанных состава и технологии получения БСС в малогабаритном плавителе на стендовой установке.

Научная новизна

1. Впервые очерчена граница области легкоплавких составов системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{O}, \text{SrO}, \text{Cs}_2\text{O}, \text{ZrO}_2, \text{MoO}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$), имеющих высокую водоустойчивость при 25 °С, термическую и кристаллизационную стойкость, механическую прочность, и по совокупности свойств обеспечивающих безопасное хранение образующегося стеклоподобного компаунда.

2. Установлено, что неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов БСС, содержащих от 0,2 до 20,2 (мас. %) компонентов имитаторов ВАО, характеризуется высокой химической однородностью и состоит из симметричных и тетраэдрических боратных единиц и алюминатных тетраэдров. Определенная часть боратных структурных единиц, объединена в боратные надструктурные группировки с одним тетраэдром. Замена Na_2O на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, приводит к определенному перераспределению модифицирующих катионов между боратными структурными единицами и не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла.

3. Экспериментально определено, что расплав синтезированного легкоплавкого БСС состава, мас. %: $47,8\text{SiO}_2 - 15,1\text{Na}_2\text{O} - 14,7\text{B}_2\text{O}_3 - 22,4\text{X}$ ($\text{X} = 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,8\text{MgO} - 4,2\text{CaO} - 1,0\text{TiO}_2 - 2,8\text{Li}_2\text{O} - 1,3\text{SrO} - 0,8\text{Cs}_2\text{O} - 1,6\text{ZrO}_2$

– $1,4\text{MoO}_3 - 0,4\text{La}_2\text{O}_3 - 1,8\text{CeO}_2 - 1,5\text{Nd}_2\text{O}_3 - 0,2\text{NiO} - 0,3\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$) обладает пониженным коррозионным воздействием на бадделеитокорундовый и хромалюмоцирконовый огнеупоры, бетон шамотный, которые используются для варочных бассейнов электрических печей; на сплав ХН70Ю и сталь 12Х18Н10Т, из которых выполнены электроды и сливная фильера, газоходы, обечайка, токоподводы, корпус и прочее периферийное оборудование малогабаритного плавителя.

Теоретическая и практическая значимость

1. Полученные результаты дополняют и обобщают имеющиеся в научно-технической литературе данные о свойствах БСС, содержащих имитаторы компонентов ВАО, и коррозионном их воздействии на конструкционные материалы стекловаренной печи. Результаты работы могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании БСС.

2. Предложенная математическая модель может применяться для оценки физико-химических свойств БСС, обеспечивающих безопасное хранение образующегося стеклоподобного компаунда и разработки технических решений по их усовершенствованию.

3. Полученная информация о границах области легкоплавких составов БСС, а также их коррозионному воздействию на конструкционные материалы стекловаренной печи является необходимой основой для дальнейшей эксплуатации малогабаритного плавителя в составе нового комплекса остекловывания жидких ВАО на ФГУП «ПО «Маяк».

4. Разработанный легкоплавкий состав БСС, соответствующий нормативным (НП-019-2015), и технологическим требованиям, обусловленными конструкцией установки остекловывания, может быть использован для отверждения жидких ВАО от переработки ОЯТ в стеклоподобный компаунд на ФГУП «ПО «Маяк».

Методология и методы исследования

Синтез и определение физико-химических свойств БСС проведены в лабораторных и опытно-промышленных вариантах с использованием химических

реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Аналитическое сопровождение экспериментальной части работы обеспечивалось при поддержке специалистов ФГУП «ПО «Маяк». Исследование БСС осуществлялось с использованием методов высокотемпературной вискозиметрии, синхронного термического анализа и инфракрасной спектromетрии. Эксперименты по выщелачиванию синтезированных стекол выполнялись по методике ГОСТ Р 52126-2003 [5], анализ состава выщелатов – с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Математическая обработка экспериментальных данных включала расчет скорости и степени выщелачивания, коэффициентов полинома. Анализ и систематизация полученных данных осуществлялся с использованием метода симплекс-планирования. Исследования коррозионного воздействия БСС на конструкционные материалы стекловаренной печи выполнялись с использованием основных методов физико-химического исследования.

В опытно-промышленном масштабе на стендовой установке проведены испытания экспериментального малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» с применением разработанного состава легкоплавкого БСС, определены режимы, обеспечивающие реализацию процесса иммобилизации ВАО.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Теоретическое обоснование и практическое подтверждение возможности математического моделирования взаимосвязи состава и свойств БСС, определения границ составов легкоплавких БСС, обеспечивающих технологичность образования расплава и безопасное хранение образующегося стеклоподобного компаунда по таким показателям, как однородность; водостойчивость при 25 °С; термическая стойкость и механическая прочность;

2. Особенности коррозионного воздействия расплавов синтезированных БСС выбранных составов на основные конструкционные материалы стекловаренной печи – бадделеитокорундовый и хромалюмоцирконовый огнеупоры, бетон шамотный, хром-никелевый сплав и нержавеющую сталь.

3. Результаты апробации разработанного легкоплавкого БСС, для иммобилизации ВАО от энергетических реакторов в опытно-промышленном масштабе на стендовой установке малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Степень достоверности научных результатов и выводов по работе обеспечена использованием комплекса современных методов исследований и высокотехнологического оборудования. Достоверность результатов численного моделирования подтверждается согласованностью полученных данных с экспериментальными исследованиями и апробацией на промышленном оборудовании. Полученные результаты соответствуют современному международному и российскому уровню научных работ по данной тематике и хорошо согласуются с научными наработками, научными представлениями и работами авторских коллективов основных научных школ по данному направлению.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 29 российских и международных конференциях: Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий» в рамках научной сессии НИЯУ МИФИ (г. Северск, 2019, 2020, 2021, 2022); Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «КОМАНДА» (г. Санкт-Петербург, 2019, 2021); IX Национальной научно-технической конференции Союза машиностроителей России в рамках XII Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (г. Москва, 2019); Отраслевой научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 60-летию СТИ НИЯУ МИФИ в рамках научной сессии НИЯУ МИФИ – инновации в атомной отрасли: проблемы и решения (г. Северск, 2019); VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020); Всероссийской научно-практической конференции «Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ» (г. Озерск, 2020, 2021,

2023, 2024); XVIII российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2020); Второй научно-практической конференции ФГУП «Радон»: Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров (г. Москва, 2020); X Школе-конференции молодых атомщиков Сибири (г. Томск, 2020); X Всероссийской молодежной конференции «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (г. Дмитровград, 2021); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2021» (г. Москва, 2021); Молодежной научно-практической конференции АО «ВНИИНМ» «Материалы и технологии в атомной энергетике» (г. Москва, 2021, 2022); Третьей российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (г. Санкт-Петербург, 2021); Европейском молодежном ядерном Форуме ENYGF (Испания, г. Таррагона, 2021); XIV Международном Уральском семинаре: Радиационная физика металлов и сплавов (г. Кыштым, 2022); X Российской конференции с международным участием Радиохимия-2022 (г. Санкт-Петербург, 2022); IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященной 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН (г. Апатиты, 2023); XIII Всероссийской конференции «Научная сессия НИЯУ МИФИ» по направлению «Инновационные ядерные технологии» (г. Снежинск, 2024), Всероссийской межотраслевой научной конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы ВТККМ-2024» (г. Москва, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Сочи, 2024).

Личный вклад автора

Совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследования. Автором разработана математическая симплекс-модель в координатах «стеклофритта – Na_2O и B_2O_3 – компоненты ВАО», выполнен синтез БСС, проведены исследования по определению химической устойчивости синтезированных материалов, коррозионной активности расплавов,

температурно-вязкостных характеристик синтезированных БСС, обработаны полученные результаты, проанализированы и обобщены полученные данные, сформулированы выводы.

Публикации

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 44 научных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science, 29 тезисах докладов конференций, получен патент РФ на полезную модель.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 129 наименований. Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста, включая 62 рисунка, 47 таблиц и 7 приложений.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Обращение с радиоактивными отходами

Развитие атомной энергетики и ядерной технологии в целом связывается с решением проблем ядерного топливного цикла, одной из которых является обращение с РАО. Образование ЖРО высокого уровня активности происходит в результате растворения и экстракционной переработки ОЯТ АЭС [6, 7]. При этом наиболее сложным и важным представляется вопрос обращения с ВАО, подлежащими долговременному безопасному хранению и захоронению [8].

Необходимость изоляции РАО от окружающей среды в течение длительного времени и стремление сократить срок обслуживания хранилищ требуют перевода радионуклидов и других биологически опасных компонентов отходов в компактные твердые формы [9]. Отвержденные композиции должны обладать термической и радиационной стойкостью, высокой химической и механической устойчивостью и обеспечивать достаточную стабильность свойств во время хранения и захоронения. Поэтому разработка и внедрение технологий обращения с ВАО является необходимым аспектом деятельности радиохимических предприятий.

Технологии отверждения РАО должны обеспечить высокий уровень надежности иммобилизации РАО в стабильных и компактных твердых материалах, и изоляции их от окружающей среды в течение длительного периода времени. В настоящее время в радиохимической промышленности используется метод остекловывания, в котором для локализации компонентов ВАО применяются фосфатные стекла и БСС [10, 11]. Синтезируемые композиции технологичны, имеют высокую химическую стойкость и механическую прочность, устойчивы к термическому и радиационному воздействию, сохраняют достаточную стабильность свойств во время контролируемого хранения и захоронения.

Применяемые стекла могут включать в себя значительные количества (до нескольких мас. %) продуктов деления из различных типов отходов переработки

ОЯТ. Однако для их получения зачастую требуются высокие температуры (до 1500 °C), что вызывает значительные потери в процессе плавления таких опасных продуктов, как Ru и Cs [12]. Стоит отметить, что при высоких температурах стекла проявляют повышенную коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам, поэтому существует необходимость в разработке легкоплавких составов.

1.1.1 Алюмофосфатные стекла

Фосфатные стекла выбраны в качестве конечного материала из-за достаточно низкой температуры плавления (до 950 °C), позволяющей уменьшить унос летучих компонентов, упрощенной дозировки ВАО и модифицирующих (флюсующих) добавок, достаточно высокой растворимости в них некоторых компонентов отходов (Al , SO_4^{2-}). Обычно химический состав стекла представлен следующими оксидами, мас. %: 42-52 P_2O_5 , 23-26 Na_2O , 20-26 Al_2O_3 и некоторые специальные добавки [13]. Основными недостатками данного конечного продукта являются: низкая удельная активность (не более 300 Ки/кг), высокая коррозионная агрессивность расплава, склонность к расстекловыванию в области температур от 400 до 500 °C, приводящему к ухудшению свойств продукта. Алюмофосфатное стекло применяется в качестве конечной формы для иммобилизации жидких ВАО в цехе остекловывания в России на ФГУП «ПО «Маяк» [14].

1.1.2 Боросиликатные стекла

В настоящее время это наиболее используемая в мире матрица для промышленного получения высокоактивных стеклоподобных материалов [15]. Обычно химический состав БСС представлен следующими оксидами, мас. %: 35-55 SiO_2 , 10-20 оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, 7-20 B_2O_3 . Боросиликатные стекла менее коррозионно-агрессивны по сравнению с фосфатными и имеют высокую температуру расстекловывания. Однако в процессе

их получения требуется повышенная температура (от 1200 до 1500 °С) [16]. Одной из проблем, возникающих с данным типом материалов, является образование в расплаве нерастворимых кристаллических фаз, таких как щелочные и щелочноземельные хроматы и молибдаты, металлы и оксиды благородных металлов и другие [17].

В таблице 1.1 приведена обобщенная информация по критичным компонентам для БСС (максимальное содержание компонентов) из различных литературных источников.

Таблица 1.1 – Критичные компоненты для БСС

Оксид	Содержание, мас. %	Источник информации	Причина/примечание
Na ₂ O	20	[18, 19]	Ухудшается химическая стойкость стекла
Al ₂ O ₃	12	[18, 19]	Увеличивается температура варки
Fe ₂ O ₃	9	[18]	Повышенная коррозия конструкционных материалов печи
Cr ₂ O ₃	0,5-2	[18, 20, 21]	Увеличивается вязкость стекла
NiO	1	[18]	Повышенная коррозия конструкционных материалов печи
SO ₃	1-1,5	[20, 22, 23]	Нарушается однородность и ухудшается химическая стойкость стекол, повышается коррозия конструкционных материалов печи
ЩЗЭ*	6	[23, 24]	Увеличивается вязкость расплава, если оксиды ЩЗЭ вводятся вместо оксидов щелочных металлов (примечание – в присутствии оксидов двухвалентных металлов снижается подвижность Na)
MgO	4,5	[24]	
CaO	5,4		
MoO ₃	1,6-2	[18, 25]	Нарушается однородность стекол (ликвация), ухудшается химическая стойкость стекла
PЗЭ	7	[23, 24]	Нарушается однородность стекол
БМ	4	[26]	Примечание – автор отмечает о включении благородных металлов в БСС без нарушения его структуры
RuO ₂	0,04	[27]	Образование шпинелей и металлоподобной фазы на дне плавителя (примечание – величины указывают предел растворения оксидов в БСС)
Rh ₂ O ₃	0,05		
PdO	0,07		
PuO ₂	0,1-0,2	[28, 29]	Труднорастворим (выделение отдельных фаз)
U ₃ O ₈	3,38	[26]	Примечание – отсутствие дисперсности и фазового разделения при 1350 °С и неоднородная структура при 1000 °С
U**	1,2	[29]	Выделение отдельных фаз (примечание – в указанном диапазоне равномерно распределены в цинкборосиликатном стекле)
См**	0,8		

* Рассмотрено консервативно, по сумме магния, кальция и стронция.

** В источнике указан элемент, а не оксидная форма.

Следует отметить, что часть показателей, возможно, находится на предельных значениях, другая же привязана к конкретным условиям и составам стекол, существенно отличающихся от рассматриваемых, и их величины могут быть занижены.

Боросиликатные стекла используют в промышленном масштабе для иммобилизации жидких ВАО на предприятиях фирмы COGEMA (Маркуль, завод AVM – 1978 г.; Ла Аг, завод UP2 – 1989 г., завод UP3 – 1992 г.) во Франции [30], на предприятии DWPF (Саванна Ривер – 1996 г.) и на заводе WTP (Хэнфорд – 2022 г.) в США [31-34] и на предприятиях в Тромбее (завод WIP – 1985 г.) и Тарапуре (на площадке АЭС «Тарапур» – 2011 г.) в Индии [35-37].

Типичные составы БСС, используемые для иммобилизации жидких ВАО в различных странах, приведены в таблице 1.2 [38, 39].

Таблица 1.2 – Типичные составы БСС, используемые для иммобилизации жидких ВАО, мас. %

Страна	Объект	Оксидный состав БСС
Бельгия	Pamella	70,7 P ₂ O ₅ , 7,1 Al ₂ O ₃ , 22,2 Fe ₂ O ₃ ; 52,7 SiO ₂ , 13,2 B ₂ O ₃ , 2,7 Al ₂ O ₃ , 4,6 CaO, 2,2 MgO, 5,9 Na ₂ O, 18,7 другие оксиды ¹
Франция	AVM	46,6 SiO ₂ , 14,2 B ₂ O ₃ , 5,0 Al ₂ O ₃ , 2,9 Fe ₂ O ₃ , 4,1 CaO, 10,0 Na ₂ O, 17,2 другие оксиды ¹
	R7/T7	54,9 SiO ₂ , 16,9 B ₂ O ₃ , 5,9 Al ₂ O ₃ , 4,9 CaO, 11,9 Na ₂ O, 5,5 другие оксиды ¹
Германия	Karlsruhe	60,0 SiO ₂ , 17,6 B ₂ O ₃ , 3,1 Al ₂ O ₃ , 5,3 CaO, 7,1 Na ₂ O, 6,9 другие оксиды ¹
Индия	WIP	30,0 SiO ₂ , 20,0 B ₂ O ₃ , 25,0 PbO, 5,0 Na ₂ O, 20,0 другие оксиды ¹
	AVS	34,1 SiO ₂ , 6,4 B ₂ O ₃ , 6,2 TiO ₂ , 0,2 Na ₂ O, 9,3 MnO, 43,8 другие оксиды ¹
Япония	Tokai	46,7 SiO ₂ , 14,3 B ₂ O ₃ , 5,0 Al ₂ O ₃ , 3,0 CaO, 9,6 Na ₂ O, 21,4 другие оксиды ¹
Великобритания	WVP ²	47,2 SiO ₂ , 16,9 B ₂ O ₃ , 4,8 Al ₂ O ₃ , 5,3 MgO, 8,4 Na ₂ O, 17,4 другие оксиды ¹
США	DWPF ³	49,8 SiO ₂ , 8,0 B ₂ O ₃ , 4,0 Al ₂ O ₃ , 1,0 CaO, 1,4 MgO, 8,7 Na ₂ O, 27,1 другие оксиды ¹
США	WVDP	45,8 SiO ₂ , 8,4 B ₂ O ₃ , 6,1 Al ₂ O ₃ , 11,4 Fe ₂ O ₃ , 1,4 MgO, 9,1 Na ₂ O, 17,8 другие оксиды ¹
	WTP	50,0 SiO ₂ , 20,0 B ₂ O ₃ , 5,0 Al ₂ O ₃ , 25,0 Na ₂ O

¹Смешанные вещества, включая оксиды РАО;

²Предприятие по переработке оборонных отходов, Саванна-Ривер (Национальная лаборатория Саванна-Ривер), США;

³Завод по остекловыванию отходов, Селлафилд, Великобритания.

Однако некоторые ядерные отходы, такие как унаследованные РАО с низким и средним уровнем активности, накопленные в ходе завершения различных программ ядерного развития, предпочтительно иммобилизовать в специально подобранные силикатные или фосфатные системы, которые по совокупности свойств лучше подходят для данного вида отходов [15].

1.2 Важнейшие требования к остеклованным формам отходов

Требования к остеклованным формам отходов в Российской Федерации регламентируются с одной стороны НП-019-2015 [4], с другой – к стеклу предъявляются и технологические требования. В первой редакции НП-019-2015 были приведены допустимые значения ряда показателей качества только для алюмофосфатных стекол. Однако с учетом развития новых технологий остекловывания жидких ВАО возникла необходимость включения аналогичных требований к боросиликатным матрицам, которые за рубежом имеют доминирующее значение. В таблице 1.3 приведен сбор информации из различных литературных источников.

Таблица 1.3 – Общая характеристика отвержденных ВАО в БСС согласно литературным источникам

Показатель качества			Величина/пояснения
Состав отвержденных ВАО, мас. %	Матричные компоненты	SiO ₂	37-50 [40]
		B ₂ O ₃	12-16 [40]
		Al ₂ O ₃	3-4 [40]
	Модифицирующие добавки	Na ₂ O	13-18 [40]
		CaO	3-5 [40]
		Li ₂ O	2,8-3 [41]
		MgO	0,5-0,7 [40]
	Оксиды ВАО (оксиды компонентов ВАО с валентностью 2 и более (и Cs ₂ O), без учета вышеперечисленных матричных компонентов)		14-16
	Оксиды ТУЭ, % мас.		Не более 0,6 [4]

Продолжение таблицы 1.3

Показатель качества		Величина/пояснения
Однородность		Величина однородности состава стекол по макрокомпонентам находится в пределах 10 %, включая основные теплогенерирующие нуклиды – Cs и Sr, что характеризует гомогенное распределение компонентов отходов в стекломатрице [41]
Плотность, г/см ³		2,68-2,76 [41]
Тепловыделение, кВт/м ³		Менее 26 [4]
Химическая устойчивость (скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут))		Cs – 10^{-5} - 10^{-6} ; Pu – 10^{-7} [4]
Термическая стойкость		Максимальный пик кристаллизации приходится в диапазоне температур (625±10) °С. Согласно бенчмарку, применяемому во Франции для длительного хранения евробидонов с остеклованными ВАО, температура в центральной зоне стеклоблока с БСС должна быть на 100 °С ниже температуры расстекловывания за счет интенсивного охлаждения стенок бидона. Согласно этому можно предположить, что при температуре (525±10) °С процесс кристаллизации БСС не будет протекать со сколько-нибудь заметной скоростью в течение весьма длительного времени [41]
Радиационная стойкость		Неизменность структуры и водоустойчивости при воздействии ионизирующего излучения, обусловленного радиоактивным содержимым, но не менее 10^9 Гр (по β- и γ-излучению); 10^{18} - 10^{19} α-распадов/см ³ [4]
Механическая прочность	Прочность на сжатие, ГПа	0,8-1,4 [41]
	Прочность на изгиб, ГПа	0,16±0,07 [41]
	Модуль Юнга, ГПа	80-83 [41]
Тепло-физические показатели	Коэффициент линейного термического расширения, °С ⁻¹	10,5-11,8 [41]
	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	При 280-300 °С – от 0,85 до 1,26; При 1140-1150 °С – от 1,49 до 1,67 (в зависимости от степени включения отходов) [40]

Поэтому, с учетом текущих знаний и опыта остекловывания ВАО внесены изменения в НП-019-2015 [4, 42]. Основные показатели качества стеклоподобного компаунда в соответствии с НП-019-2015 [4] представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Основные показатели качества стеклоподобного компаунда [4]

Показатель качества	Допустимые значения
Состав кондиционированных РАО (массовая доля альфа-излучателей)	Не более 0,2 %
Однородность	Равномерность состава компаунда по макрокомпонентам в пределах ± 10 %, отсутствие выделения дисперсных фаз
Водоустойчивость при 25 °С (скорость выщелачивания радионуклидов по ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu)	^{137}Cs : не более 10^{-5} г/(см ² ·сут); ^{90}Sr : не более 10^{-6} г/(см ² ·сут); ^{239}Pu : не более 10^{-7} г/(см ² ·сут)
Термическая стойкость	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, при воздействии температур, создаваемых при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения компаунда, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности
Радиационная стойкость	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности, при воздействии ионизирующего излучения, обусловленного радиоактивным содержимым (прогнозируемая поглощенная доза за период 10 000 лет), но не менее: дозы 10^8 Гр (по β - и γ -излучению); 10^{18} α -распадов/см ³
Механическая прочность: прочность на сжатие; прочность на изгиб; модуль Юнга	не менее $4,1 \cdot 10^7$ Па; не менее $9 \cdot 10^6$ Па; не менее $5,4 \cdot 10^{10}$ Па
Газовыделение (за исключением выхода газообразных продуктов радиоактивного распада)	Отсутствует

Исходя из опыта эксплуатации промышленных электропечей остекловывания типа ЭП-500 и опытно-промышленного прототипа печи, которая планируется к внедрению на радиохимическом производстве России, к стеклу помимо нормативных требований предъявляются и следующие технологические требования:

- температура варки стекла;
- вязкость расплава стекла в рабочем диапазоне температур;
- коррозионное воздействие расплава стекла на конструкционные материалы.

Химическая устойчивость

Поскольку основным способом попадания радионуклидов из захороненных отходов в окружающую среду является выщелачивание грунтовыми водами, оценка свойств отвержденных отходов должна начинаться с химической устойчивости [43, 44]. Основным параметром, характеризующим химическую устойчивость матрицы, является скорость выщелачивания радионуклидов и матричных элементов. Наиболее распространенной и рациональной единицей измерения этой величины можно считать так называемую нормализованную скорость выщелачивания [12, 45], которая выражает отношение активности радионуклидов, перешедших в воду в течение суток с 1 см² поверхности образца, к удельной активности твердого материала [46].

Как правило, скорость выщелачивания радионуклидов определяется сложным процессом, связанным со скоростью проникновения воды к свежим слоям материала, диффузией радионуклидов по поверхности микропор, образующихся при выщелачивании растворимых компонентов, и скоростью обмена образовавшегося в порах раствора с растворителем [46, 47]. С течением времени, согласно разработанному рядом авторов моделям, скорость выщелачивания снижается [45, 48, 49]. Истинное поведение отвержденных отходов при геологическом захоронении будет зависеть от ряда факторов [44, 50], к которым относятся температура, скорость водообмена, состав грунтовых вод (солесодержание и pH среды) и т.д.

Устойчивость к фазовому разделению

Стеклообразное состояние является термодинамически нестабильным и подвержено процессам фазового разделения – кристаллизации (девитрификации) или ликвации (фазовое разделение типа жидкость-жидкость). В первом случае образуются кристаллическая и остаточная аморфная фазы, во втором – две аморфных (стекловидных) [51].

Кристаллизация бывает самопроизвольной (спонтанной) и управляемой (каталитической). В обоих случаях ее механизм включает две стадии: образование центров кристаллизации (нуклеация) и рост кристаллов [52]. Процесс

кристаллизации стекол зависит от ряда факторов [53]. Для того, чтобы в расплаве стекломассы появился кристаллический зародыш, требуется преодолеть силы поверхностного натяжения. Поэтому центры кристаллизации легче образуются у поверхностей раздела фаз, где эти силы ослаблены, например, на границе с огнеупорами, инородными включениями (пузырьками, твердыми включениями и т.п.) или с газовой средой. Отсюда следует, что кристаллизационные свойства стекол сильно зависят от качества провара и степени однородности стекломассы.

При остекловывании отходов всегда существует вероятность зарождения в структуре материала кристаллических фаз, которые в процессе длительного хранения имеют тенденцию к росту. В результате девитрификации в поведении остеклованных отходов наблюдается увеличение скорости выщелачивания элементов из стекла. По мнению авторов [54], причиной этого является то, что коррозия на границах раздела фаз усиливается, что в свою очередь обуславливается локальными напряжениями или градиентом концентраций.

Локальные напряжения могут привести к ухудшению прочностных характеристик стекла в результате возникновения трещин, из-за объемных различий при росте кристаллов в аморфной матрице, что в худшем случае приведет к преждевременному разрушению монолита с отходами и, следовательно, повышению выноса радионуклидов. Ликвации в системах с оксидами РАО наблюдаются, если кристаллохимические параметры координационных полиэдров элементов, выступающих в роли сеткообразователей, значительно различаются. Например, ликвируют силикатные расплавы, содержащие SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . В этих случаях гомогенное стекло вообще не образуется [52].

Избыток SO_4^{2-} выделяется в виде отдельной фазы – сульфатного щелока («хальмоза»), который состоит из сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов, в том числе в нем концентрируется Cs и Sr. Состав выделяющегося сульфатного щелока зависит от состава стекла, но основным компонентом является Na_2SO_4 . При этом в него переходят высшие оксиды ряда элементов VI группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Образование несмешивающейся фазы в процессе остекловывания РАО нежелательно из-за того, что она:

- содержит продукты деления и тем самым мешает их включению в стекло;
- повышает унос радионуклидов и компонентов несмешивающейся фазы в процессе остекловывания;
- усиливает коррозию конструкционных материалов плавителя;
- ухудшает свойства конечного продукта, обладая высокой растворимостью в воде [55].

Значительные количества СаО в силикатных стеклах при охлаждении может приводить к процессу кристаллизации, а введение В₂О₃ напротив подавляет расстекловывание [52].

Механические свойства

Механические характеристики (прочность на сжатие, изгиб и др.) имеют большое значение, так как при получении, хранении, транспортировке и захоронении в геологической среде отвержденные отходы испытывают механические нагрузки, которые, при недостаточной прочности захораниваемых блоков, могут привести к появлению трещин и разломов (т.е. увеличению поверхности материала), что в свою очередь скажется на устойчивости отвержденных отходов к выщелачиванию водой.

Механические свойства материалов характеризуют легкость обращения с ними и их сопротивление разрушению, которое может быть вызвано различными причинами. На практике получаемые блоки остеклованных отходов гетерогенны, имеющиеся внутренние напряжения снижают их механическую прочность [54]. В зависимости от вида приложенной нагрузки различают пределы прочности на сжатие, растяжение, ударную прочность. Для стекол на боросиликатной и алюмофосфатной основах предел прочности на сжатие составляет от 0,5 до 1,5 ГПа. Модуль упругости при растяжении остеклованных отходов лежит в диапазоне от 70 до 90 ГПа, микротвердость составляет от 6,5 до 7,5 ГПа [52].

Термическая устойчивость и теплофизические свойства

Теплофизические свойства материала – теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность – должны способствовать облегчению отвода тепла в процессе хранения во избежание чрезмерного разогрева отвержденного блока, могущего сопровождаться нарушением его целостности или изменением фазового состава [56]. Термическая стойкость отвержденных РАО является одной из важнейших характеристик, определяющих состояние этих матриц при долговременном хранении [57].

В результате долговременного хранения остеклованных ВАО в условиях повышенной температуры возможно изменение их фазового состава вследствие кристаллизации, что может привести к снижению химической стойкости матрицы. Процесс кристаллизации стекла начинает заметно проявляться на его свойствах в области температуры размягчения стекла. Для алюмофосфатных стекол эта температура составляет от 410 до 420 °С. При температуре до 400 °С фосфатное стекло с включенными радионуклидами остается рентгеноаморфным, независимо от времени выдержки его при этой температуре. При повышении температуры хранения до 450 °С и более происходит интенсивная кристаллизация фосфатного стекла, которая усиливается с течением времени его хранения при повышенной температуре [57, 58].

Другим процессом, к которому ведет хранение отходов при повышенной температуре, является переход радионуклидов в газовую фазу с поверхности фосфатного стекла, зависящий от давления пара их соединений. Однако заметную роль в этом процессе играет лишь Cs, оксид которого начинает улетучиваться при температуре выше 450 °С [57].

Важным фактором для выбора условий хранения является теплопроводность стекломатериала, которая также определяет допустимые габариты и объем стеклоблока. Коэффициент теплопроводности стекол на силикатной основе составляет около 1 Вт/(м·К). У фосфатных стекол данный показатель находится в пределах от 0,74 до 1,6 Вт/(м·К), что существенно ниже, чем у металлов [59, 60].

Одним из вариантов повышения теплопроводности матрицы с отвержденными РАО является распределение гранул стекломатериала в легкоплавком металле, что позволяет в разы повысить теплопроводность композитного материала. Подобные металлические матрицы носят название витрометов. Металлическая фаза может быть представлена различными металлами и сплавами: Pb-Sb, Pb-Te, Zn-Al-Cu-Mg и другие. Однако процесс отверждения отходов в этом случае менее технологичен, что препятствует его внедрению в практику обращения с РАО [61].

Еще один немаловажный параметр – это ТКЛР, имеющий физический смысл приращения размеров тела при повышении температуры. ТКЛР важен при подборе режимов термообработки и материала контейнера для хранения [52].

Температура варки стекла

Важное значение при остекловывании РАО имеет температура варки стекла. Снижение температуры варки стекла уменьшает унос радионуклидов из расплава, коррозию стенок аппаратов – плавителей и расход энергии. Но снижение температуры варки сужает область стеклообразования.

Температуру получения стеклообразных материалов определяют для каждого конкретного состава РАО, при этом учитывают такие факторы, как полнота разложения термически неустойчивых соединений, степень гомогенизации, достижение нужной для выбранного аппаратного оформления вязкости расплава, степень аэрозолеобразования и перехода радионуклидов в газовую фазу [26]. Температура варки фосфатных стекол, как правило, ниже 1000 °С, а силикатных – выше 1250 °С [52].

Вязкость стекломассы

Вязкость – свойство вещества оказывать сопротивление перемещению одного слоя относительно другого [52]. Для перевода кристаллического вещества в стеклообразное состояние необходимо это вещество расплавить и путем переохлаждения полученного расплава получить твердое стекло. При этом большую роль играет изменение вязкости расплава в интервале стеклования. Вязкость расплава во многом определяет скорость варки стекла. Скорость

растворения и химического взаимодействия компонентов в расплаве и диффузионных процессов тем больше, чем меньше вязкость стекломассы [59].

Вязкость силикатных стекол зависит от прочности химических связей между ионами и степени связности кремнекислородного каркаса [26], поэтому оксиды щелочных металлов и металлов II группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (щелочноземельных MgO , CaO , SrO , BaO и побочной подгруппы: ZnO , CdO) понижают вязкость, причем оксиды Zn , Cd и Pb – сильнее, чем щелочноземельные оксиды, но в области относительно низких температур их действие неоднозначно. Введение тугоплавких оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 приводит к повышению вязкости [52].

Данный параметр крайне важен для обеспечения контролируемого слива стекла из удаляемого малогабаритного плавителя в контейнеры (первичную упаковку). При этом важна форма зависимости вязкости от температуры в достаточно широком температурном диапазоне (зависимость вязкости от температуры). Опыт эксплуатации промышленных печей остекловывания типа ЭП-500 показывает, что приемлемый диапазон вязкости составляет от 25 до 100 дПа·с. Для малогабаритного плавителя с охлаждаемой фильерой, где стекло является рабочим элементом, запирающим / открывающим сливное устройство, данный параметр является еще более критичным [62].

Коррозионное воздействие стекла на конструкционные материалы

Как показала практика эксплуатации первых промышленных печей для остекловывания жидких ВАО, для создания аппаратуры отверждения ВАО, отвечающей требованиям надежности и производительности, требуется наличие соответствующих конструкционных материалов, вступающих в непосредственный контакт с расплавом стекла и отвечающих требованиям устойчивости к воздействию высоких температур и коррозионно-активных компонентов расплавов стекол в течение длительного времени [63].

Важнейшим фактором, лимитирующим срок службы плавителей, применяемых для варки иммобилизующих стеклокомпозиций, является коррозионный износ огнеупорных материалов и материалов электродов [64, 65].

Стоит отметить, что на коррозионное воздействие стекла на конструкционные материалы влияют такие параметры, как вязкость расплава, температура расплава, скорость движения расплава относительно материала и так далее.

Использование огнеупорных материалов в осуществлении процесса остекловывания ВАО состоит, главным образом, в необходимости учитывать состав получаемых стекол и коррозионную активность их расплавов. Стеклокомпозиции, иммобилизующие ВАО, практически всегда имеют в своем составе значительно большее количество коррозионно-активных компонентов, чем в стеклах массового производства (в силу сложности и большого разнообразия состава самих ВАО) [66].

Работы по оценке коррозионного воздействия различных составов стекол были проведены для различных видов бадделеитокорундовых и хромистых огнеупорных материалов.

Исследования по оценке коррозионных и эрозионных показателей были проведены для более двух десятков различных марок огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства (Италия, Китай) [67-70]. Среди исследованных материалов можно выделить следующие основные группы:

- плавленолитые бадделеитокорундовые огнеупоры;
- плавленолитые хромалюмоцирконовые огнеупоры;
- керамические хромалюмоцирконовые огнеупоры;
- хромоксидные виброналивные керамические огнеупоры;
- цирконистые огнеупоры.

Для проведения испытаний указанных огнеупорных материалов для создания коррозионно-активных сред использовались алюмофосфатные и боросиликатные стекла [67-70]. По результатам исследований на данный момент наиболее перспективным (с учетом доступности на рынке России) для высокопроизводительных печей остекловывания типа ЭП-500 является бадделеитокорундовый огнеупор AZS-41 китайского производства «Zhengzhou Yandong Refractories Co» [67, 68], а для малогабаритного плавителя дизайна

ФГУП «ПО «Маяк» – керамический хромалюмоцирконовый огнеупор ХКТ-30 производства НТЦ «Бакор» [69, 70].

Таким образом, расплавы стекломасс, применяемых в отверждении ВАО, отличаются существенно большей агрессивностью к конструкционным материалам, чем другие стекломассы, что, соответственно, влечет за собой более жесткие требования к химической стойкости применяемых в данном процессе конструкционных материалов [71].

1.3 Технология и оборудование для переработки РАО методом остекловывания

Для проведения процесса остекловывания РАО в виде раствора или солей различной степени влажности предварительно смешивают с необходимыми для получения стекла стеклообразующими добавками. В качестве стеклообразующих добавок, в зависимости от типа стекла, используются SiO_2 , B_2O_3 или P_2O_5 , Al_2O_3 , либо готовая стеклофритта специально подобранного состава. Стеклообразующая смесь, состоящая из отходов и модификаторов (флюса), направляется в плавитель, где происходит окончательное обезвоживание, процесс термического разложения солей с образованием соответствующих оксидов и плавление указанной стеклообразующей смеси [12].

В качестве аппаратов-плавителей для остекловывания РАО к настоящему времени разработаны и опробованы два основных типа:

- индукционные плавители различных типов, где необходимая энергия выделяется при взаимодействии электромагнитного поля на стенке металлического тигля (горячий тигель) или внутри находящегося в тигле расплава (холодный тигель) [72];
- керамические плавители прямого электрического нагрева, необходимое для размягчения тепло в которых выделяется при пропускании электрического тока через расплав находящейся в плавителе стекломассы.

Применение индукционных плавителей на сегодняшний день является одним из прогрессивных методов остекловывания ВАО [73, 74], но к настоящему времени данная технология в промышленном масштабе до сих пор не внедрена на радиохимическом производстве России. Индукционные плавители нашли свое применение во Франции (г. Ла-Аг, завод R7/T7 – 2010 г.) [75] и Южной Корее (г. Ульчин – 2009 г.) [76]. В опытном (опытно-промышленном) варианте индукционные установки существуют в России [72, 77, 78, 79].

В процессе остекловывания растворенные в HNO_3 продукты деления ОЯТ, вводятся в состав матрицы стекла проходя через три основных этапа:

- первый – испарение воды и HNO_3 при температуре до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием нитратов продуктов деления;
- второй – процесс термического разложения солей, который переводит большую часть продуктов деления в оксидную форму, образуя кальцинат. Этот процесс происходит в температурном диапазоне от 300 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом происходит разложение нитратов всех элементов кроме щелочных и щелочноземельных металлов;
- третий – остекловывание, при котором кальцинат вступает в реакцию со стеклообразующими компонентами (фриттой стекла) образуя смесь оксидов. В зависимости от состава стекла, остекловывание производится при температурах от 900 до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Описанный процесс может быть реализован по одно- или двухстадийной технологии. Двухстадийная технология остекловывания, схема которой представлена на рисунке 1.1 [80], заключается в технологическом отделении от остекловывания процессов выпарки и кальцинации ЖРО, которые производятся в специальной установке – кальцинаторе. Пример внешнего вида кальцинатора и получаемого продукта показан на рисунке 1.2 [81].

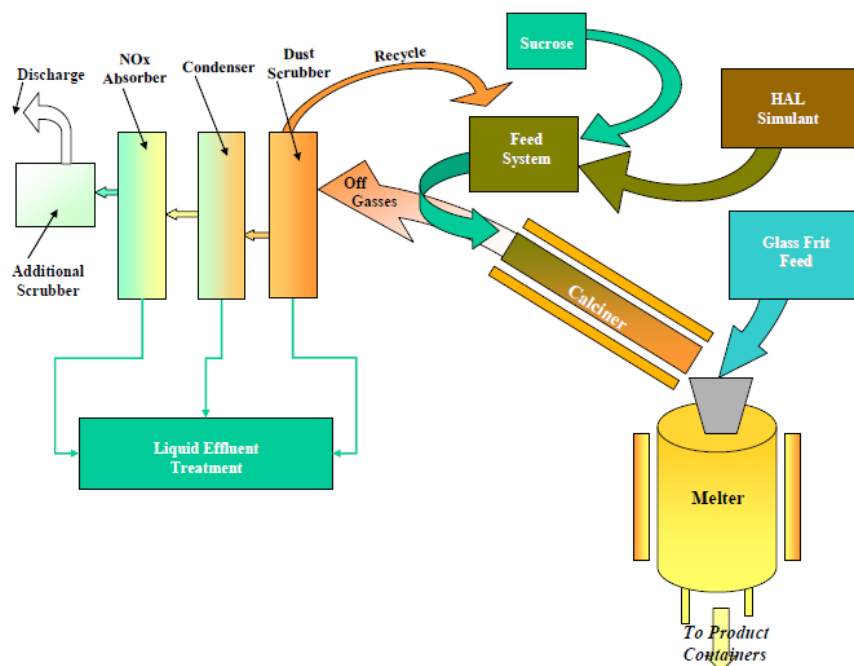


Рисунок 1.1 – Технологическая схема двухстадийного процесса остекловывания

При данной технологии остекловывания после термического разложения солей, ВАО в виде порошка поступают в печь остекловывания, где при дальнейшем нагревании кальцинированные продукты переводят в расплав, дающий после застывания стеклоподобную матрицу [82]. Двухстадийная технология остекловывания в промышленном варианте на сегодняшний день успешно реализуется во Франции и Англии [81, 83, 84].

Ввиду больших габаритов, активности перерабатываемого продукта и расположения на радиохимическом заводе в зоне «горячей» камеры ремонт или дистанционная замена такой установки представляет собой технически сложную и дорогостоящую задачу. Поэтому в настоящее время развитие технологии остекловывания ВАО направлено на реализацию одностадийного процесса [85]. В одностадийном процессе остекловывания концентрированный (упаренный) раствор жидких ВАО вместе с фриттой стекла подается в высокотемпературную ЭП, при этом все стадии остекловывания (упаривание, термическое разложение солей) происходят в подсводовом пространстве печи и на поверхности расплава.

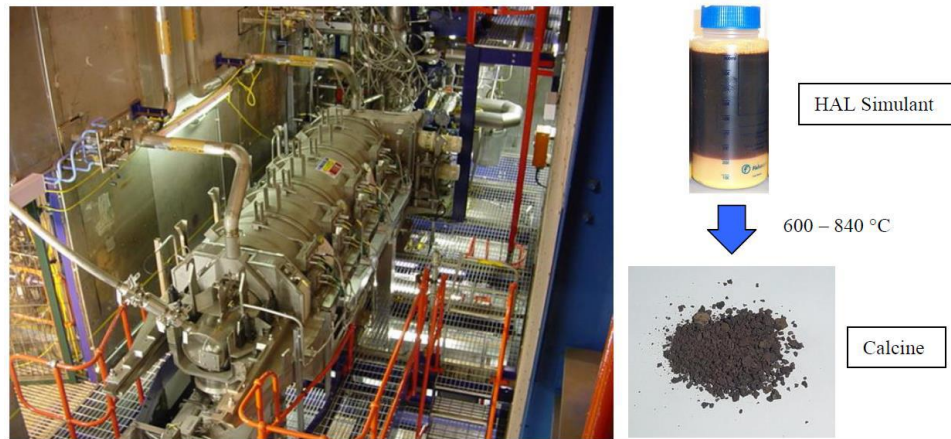


Рисунок 1.2 – Внешний вид промышленной установки кальцинации ВАО

Остекловывание ЖРО с использованием керамических плавителей

Для осуществления процесса остекловывания концентрированные ЖРО и стеклообразующий материал непрерывно плавят в ЭП, оснащенной керамической ванной с последующим сливом расплава остеклованного продукта в контейнеры. Нагрев осуществляется за счет прохождения переменного тока между электродами, погруженными в расплав стекла. Керамические ванны выполняются из огнеупорных материалов, например, Монофракс, Бакор-30, Бакор-33, Бакор-37, Бакор-41 [84], а электроды из хром-никелевых сплавов или Мо [87]. Для снижения нагрузки на плавитель при испарении воды необходимо, чтобы отходы поступали в керамическую ванну в максимально возможном концентрированном состоянии.

В качестве примера использования керамических плавителей для остекловывания РАО можно привести установку на станции переработки Defense Waste Processing Facility (DWPF) в Саванна-Ривер и плавильная установка на площадке комплекса Waste Treatment and Immobilization Plant (WTP) в Хэнфорде [31, 32]. Также, вертикальные плавители прямого джоулевого нагрева с производительностью 9 и 52 кг/ч по стекломассе были заложены в проекты Японских заводов Tokai и Rokkasho Reprocessing Plant (RRP), соответственно. Наиболее проработанными плавителями такого рода являются немецкий малогабаритный плавитель VEK, разработанный The Institute for Nuclear Waste Disposal of the Karlsruhe Institute of Technology (KIT-INE) [88-90] и крупногабаритные печи типа ЭП-500, эксплуатировавшиеся в России на

ФГУП «ПО «Маяк» [62, 91]. Нужно отметить, что крупногабаритные высокопроизводительные ЭП для остекловывания ЖРО используются только в практике России и США (на площадке атомного комплекса «Хэнфорд») [92].

Помимо этого, стоит отметить два принципиально разных варианта конструкции сливного устройства – с механически запирающим сливной канал охлаждаемым элементом (как это реализовано на печах типа ЭП-500) и с нагреваемой / охлаждаемой сливной фильерой, в которой рабочим элементом является само стекло (как это реализовано в плавителе VEK и в малогабаритном плавителе ФГУП «ПО «Маяк»). В последнем случае эффективность работы устройства очень сильно зависит от свойств стекла.

На радиохимическом производстве ФГУП «ПО «Маяк» остаются актуальными и требуют решения следующие задачи развития технологии остекловывания:

- обеспечение возможности отверждения всех видов, образующихся жидких ВАО;
- внедрение технологии, обеспечивающей максимальную компактизацию отвержденных отходов. Это позволит, в том числе, обеспечить возврат остеклованных ВАО от переработки зарубежного ОЯТ в страну происхождения;
- переход от неэвакуируемых плавителей к малогабаритным удаляемым установкам.

Указанные задачи должны быть решены в ходе создания нового комплекса остекловывания.

1.4 Новый комплекс остекловывания ФГУП «ПО «Маяк»

Ориентировочно в 2028 году в работу должен быть запущен новый комплекс остекловывания, универсальный по составу отверждаемых ЖРО. Основные потоки ЖРО, подлежащие отверждению методом остекловывания в НКО:

- от переработки ОЯТ энергетических реакторов, а также продукты их возможного фракционирования;

- от переработки специфических видов ОЯТ;
- накопленные от предыдущей деятельности предприятия, извлекаемые из долговременных емкостей-хранилищ (растворы, гидроксидносолевые пульпы).

Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование следующих плавителей:

- два эвакуируемых плавителя прямого электрического нагрева на алюмофосфатном стекле с производительностью по упаренному раствору 250 дм³/ч каждый, работающие последовательно;
- эвакуируемый малогабаритный плавитель прямого электрического нагрева на БСС с производительностью по упаренному раствору около 20 дм³/ч.

Схема нового комплекса остекловывания представлена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Состав нового комплекса остекловывания

Комплекс должен включать в себя два удаляемых плавителя типа ЭП на алюмофосфатном стекле, которые являются дальнейшим развитием концепции ЭП-500. Эти плавители будут обеспечивать переработку «проблемных» ВАО (рафинаты от переработки ОЯТ реакторов АМБ с высоким содержанием Мо; сульфатсодержащие ВАО; растворы, содержащие большие количества таких проблемных элементов, как Cr, Ni, Fe и др.), накопленных за прошлые периоды деятельности предприятия ВАО сложного состава, ряда растворов от текущей переработки ОЯТ исследовательских реакторов и транспортных энергетических установок. Использование алюмофосфатного стекла для отверждения данных

групп отходов обусловлено присутствием в них вышеупомянутых компонентов, по содержанию которых в БСС имеются более жесткие ограничения. Так, например, в алюмофосфатное стекло потенциально (как показывают исследования) можно включить в три раза больше SO_4^{2-} , чем в БСС [10, 93]. При этом основные свойства стекла сохраняются.

Для отверждения большей части потока жидких ВАО (высокоактивных рафинатов) от экстракционной переработки ОЯТ энергетических реакторов (ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, БН-800) предполагается использовать новый малогабаритный плавитель прямого электрического нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк» на БСС. Внедрение БСС позволит включать в матрицу существенно большее количество радионуклидов (по сравнению с алюмофосфатным стеклом).

Все указанные ЭП должны будут иметь предусмотренную проектом процедуру демонтажа отработанного плавителя, его фрагментацию и размещение наиболее активных фрагментов совместно с отвержденными ВАО для обеспечения соответствия природоохранному законодательству и снижению издержек при создании новых установок за счет повторного использования значительной части инфраструктуры [3, 62].

1.5 Малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

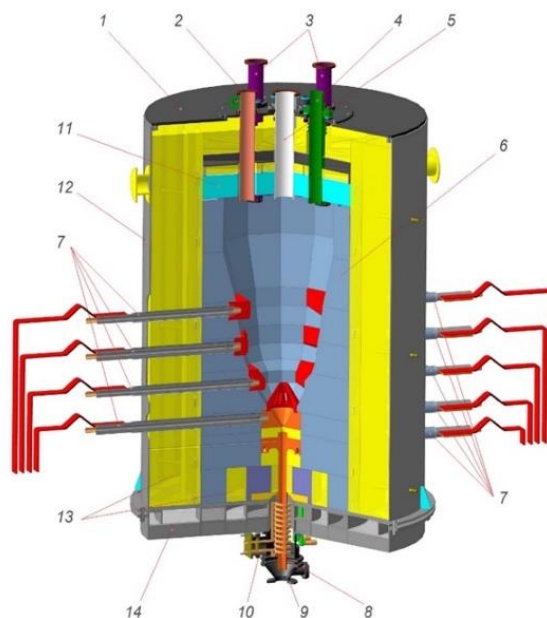
Стоит отметить, что малогабаритные плавители прямого джоулевого нагрева с вертикальной компоновкой и донным сливом в настоящий момент являются актуальным направлением исследований для мировой атомной отрасли и рассматриваются практически всеми ключевыми предприятиями, занимающимися переработкой ОЯТ.

Разработка конструкции нового эвакуируемого малогабаритного плавителя с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» была начата в 2015 году силами собственных специалистов – проектировщиков, исследователей, расчетчиков и

технологов. К конструкции нового плавителя предъявлялись следующие требования:

- небольшой размер (относительно 130-тонных печей типа ЭП-500);
- возможность демонтажа, разборки и удаления;
- способность остекловывать ВАО с высоким содержанием благородных металлов;
- высокая надежность (срок службы не менее трех лет без возможности остановки плавителя и доступа персонала к нему).

Схематическое изображение конструкции удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» приведено на рисунке 1.4.



- 1 – крышка; 2 – патрубок термопары; 3 – подача стеклофриты; 4 – газоход;
 5 – подача раствора; 6 – варочная ванна из керамического огнеупора;
 7 – токоподводы с электродами; 8 – фильера; 9 – корпус индуктора;
 10 – индуктор; 11 – свод плавителя; 12 – корпус плавителя;
 13 – теплоизоляция; 14 – основание плавителя

Рисунок 1.4 – Схематическое изображение конструкции удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

В отличие от печей типа ЭП, данный малогабаритный плавитель представляет собой малогабаритную печь остекловывания прямого джоулевого

нагрева мощностью 250 кВт. Варочная огнеупорная ванна плавителя имеет воронкообразную форму, и изготовлена из керамических блоков на основе Al_2O_3 и SiO_2 (для опытного прототипа, у промышленного образца – хромоксидная керамика) с дополнительной двойной теплоизоляцией (см. рисунок 1.5). Объем варочной зоны $\sim 0,5 \text{ м}^3$. Площадь зеркала расплава – $0,49 \text{ м}^2$, объем расплава – $0,24 \text{ м}^3$.



Рисунок 1.5 – Форма огнеупорной ванны плавителя

В варочной ванне установлены три пары электродов. На дне размещена сливная воронка с защитным устройством, препятствующая засорению сливного канала и накоплению твердой фазы, не растворимой в стекле. Под сливной воронкой через керамическую вставку установлен донный электрод, переходящий в сливную фильеру, нагреваемой индукционным способом (см. рисунок 1.6).

Все электроды изготовлены из коррозионностойкого никелевого сплава ХН70Ю. Внешний корпус плавителя – из стали 12Х18Н10Т. Охлаждение электродов и пода печи осуществляется осушенным сжатым воздухом.

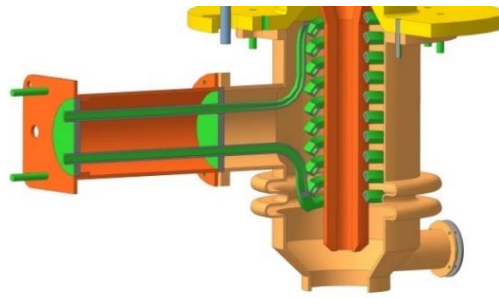
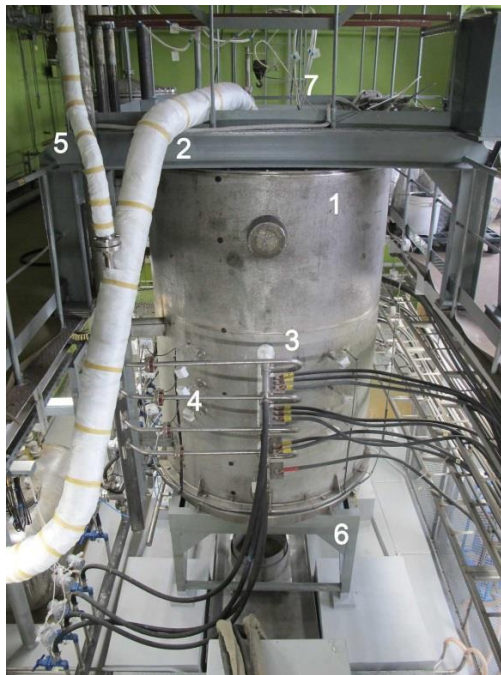


Рисунок 1.6 – Донное сливное устройство с фильерой, нагреваемой индукционным способом

Конструкция плавителя предполагает удаление печи после выработки срока службы. Внешний вид удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» представлен на рисунке 1.7.



1 – корпус плавителя; 2 – газоход; 3 – токоподводы; 4 – система охлаждения токоподводов; 5 – резервный газоход; 6 – основание плавителя;
7 – площадка обслуживания

Рисунок 1.7 – Экспериментальная версия удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

Основные характеристики малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» приведены в таблице 1.5. Подача стеклофритты и раствора

ВАО ведется непосредственно на поверхность расплава стекла, в ходе чего происходит обезвоживание и термическое разложение солей компонентов раствора. Остекловывание осуществляется в процессе размягчения стеклофритты и ее сплавления с кальцинированными компонентами, содержащимися в растворе ВАО. Слив стекломассы в бидон происходит при разогреве фильеры. Бидон поджимается к сильфонному компенсатору для исключения загрязнения камеры печи. Остановка слива осуществляется при одновременном отключении индуктора и подаче охлаждающего воздуха в специально организованные полости конструкции.

Таблица 1.5 – Основные характеристики малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

Параметр	Значение
Полный объем бассейна печи, м ³	0,50
Рабочий объем бассейна печи, м ³	0,24
Площадь зеркала расплава, м ²	0,49
Оценка максимальной производительности по исх. раствору ВАО, дм ³ /ч	15
Производительность по расплаву, не менее, кг/ч	8,2
Объем одного слива, дм ³	35
Мощность электрическая суммарная, кВт	250
Оценочная масса плавителя, т	12

Выводы по главе 1

1. На ближайшее десятилетие в России основным способом отверждения ВАО будет оставаться технология остекловывания в печах прямого электрического нагрева. При этом будет расширяться номенклатура применяемых стекол и характеристики отверждаемых отходов.

2. В соответствии с концепцией развития процесса остекловывания на ФГУП «ПО «Маяк» в рамках создания нового комплекса остекловывания будет использоваться удаляемый малогабаритный плавитель на БСС. На основании анализа нормативных требований и технологических особенностей процесса остекловывания на новом плавителе сформулированы основные требования, которым должно удовлетворять БСС.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Сырье для синтеза боросиликатных стекол

Боросиликатные стекла были получены традиционным методом плавления смеси компонентов. Для их синтеза в лабораторных условиях использовалась фритта производства ООО «ПОВОЛЖЬЕ РЕГИОН ГАЗ», изготовленная по ГОСТ Р 52569-2006 [94] и химические реактивы марок «х.ч.» и «ч.д.а.» в форме оксидов, нитратов и карбонатов. Химический состав стеклофритты приведен в таблице 2.1, исходные компоненты для синтеза БСС – таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Состав стеклофритты ООО «ПОВОЛЖЬЕ РЕГИОН ГАЗ».

Оксиды	Содержание, мас. %
SiO ₂	48,2
B ₂ O ₃	22,0
Na ₂ O	20,0
CaO	5,0
Al ₂ O ₃	4,2
MgO	0,6

Таблица 2.2 – Исходные компоненты для синтеза БСС

Компонент	Марка
SiO ₂	ч.д.а.
Al(OH) ₃	ч.д.а.
CaCO ₃	ч.д.а.
Li ₂ CO ₃	х.ч.
MgO	ч.д.а.
TiO ₂	ч.д.а.
Na ₂ CO ₃	х.ч.
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	ч.д.а.
Sr(NO ₃) ₂	ч.д.а.
ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ч.д.а.
MoO ₃	х.ч.
CsNO ₃	х.ч.
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	х.ч.
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	ч.д.а.
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	х.ч.
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	ч.д.а.
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ч.д.а.
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	х.ч.

2.2 Синтез боросиликатных стекол

Поэтапная схема осуществления синтеза БСС представлена на рисунке 2.1.

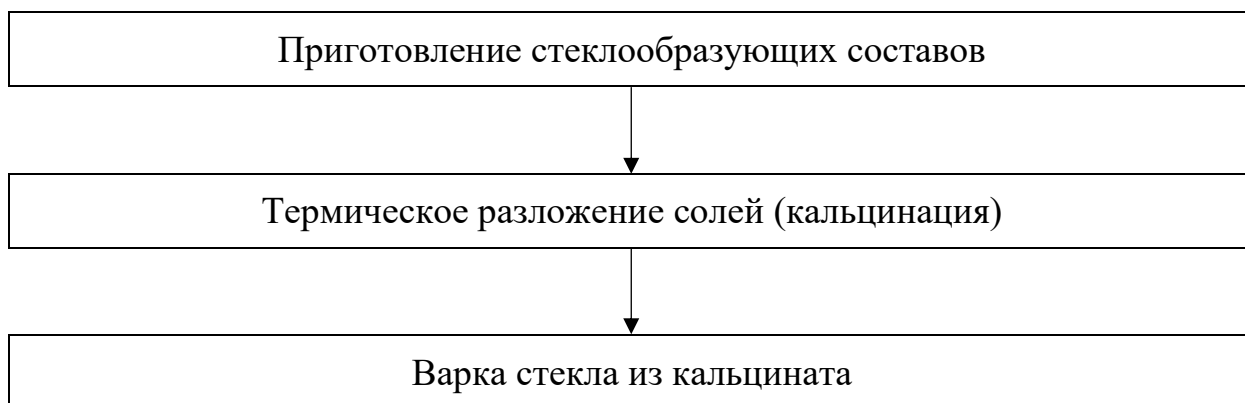


Рисунок 2.1 – Схема синтеза БСС в лабораторных условиях

Приготовление исследуемых стекол выполняли в соответствии со следующими этапами:

- первый – для приготовления стеклообразующих составов взвесили необходимые компоненты на аналитических весах с точностью взвешивания до 0,0001 г;
- второй – все компоненты тщательно перемешали в стехиометрическом соотношении при помощи верхнеприводной механической лопастной мешалки US-2200D в течении 10 минут, при скорости до 200 оборотов в минуту до получения однородного состава;
- третий – полученную смесь помещали в алундовые тигли и загружали при помощи щипцов-держателей в силитовую печь, затем выставляли температуру для термического разложения солей. Термическое разложение солей (кальцинацию) проводили в диапазоне температур от 300 до 800 °С, периодически контролируя процесс путем визуального осмотра содержимого тиглей. В зависимости интенсивности пенообразования на поверхности расплава и скорости подъема уровня расплава, во время процесса подъем температуры осуществляли постепенно;
- четвертый – образованный стеклообразующий кальцинат плавил в диапазоне температур от 900 до 1100 °С. Поскольку для каждого состава стекла

характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50 °С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. Наиболее тугоплавкие стекла варили в высокотемпературной муфельной печи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 1100 до 1250 °С. После максимального превращения кальцината в расплав фиксировали температуру варки, для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 часов;

- пятый – по истечении указанного времени выключали печь и извлекали тигли при помощи щипцов-держателей, вырабатывали расплав стекла на металлическую изложницу из нержавеющей стали, в результате чего он быстро охлаждался при комнатной температуре. Таким образом получали нетермообработанные стекла.

Для определения термической стойкости БСС (сохранение однородности и водоустойчивости при воздействии температур) проводили термообработку при температуре 450 °С. В ходе эксперимента монолиты нетермообработанных БСС помещали в алундовые тигли и сверху накрывали аналогичными тиглями для исключения прямого теплового излучения на образцы от нагревателей печи, что позволяет создать тепловое поле с корректными значениями температур. Далее образцы подвергали термообработке в печи Nabertherm НТСТ 01/16 при 450 °С в течение 30 ч (пять рабочих дней по 6 ч). После выдержки образцы измельчали в порошок для определения кристалличности по всему объему.

Всего в работе были синтезированы следующие образцы БСС:

- серия 1 – образцы БСС на основе фритты производства ООО «ПОВОЛЖЬЕ РЕГИОН ГАЗ» [94], модифицированные добавлением Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO ;
- серии 2 и 3 – образцы БСС, модифицированные Li и Ti;
- серия 4 – образцы БСС с имитаторами компонентов ВАО под задачу испытаний удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» с применением метода симплексного планирования.

Расчетные составы БСС 1, 2 и 3 серий приведены в таблице 2.3, стекла 4 серии – в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Составы БСС 1, 2 и 3 серий

Шифр состава	Содержание оксида в стекле, мас. %							
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	TiO ₂
<i>Серия 1</i>								
БС-1700	17,0	50,0	4,4	5,1	22,8	0,6	-*	-
БС-2000	20,0	48,2	4,2	4,9	22,0	0,6	-	-
БС-2200	21,7	47,0	4,1	4,8	21,8	0,6	-	-
БС-2300	23,4	45,8	4,0	4,6	21,6	0,6	-	-
БС-2500	25,1	44,5	3,9	4,5	21,4	0,6	-	-
<i>Серия 2</i>								
БС-1622	16,0	48,2	4,2	4,9	22,0	0,6	2,0	2,0
БС-1822	18,0	46,2	4,2	4,9	22,0	0,6	2,0	2,0
БС-1642	16,0	46,2	4,2	4,9	22,0	0,6	4,0	2,0
БС-1842	18,0	44,2	4,2	4,9	22,0	0,6	4,0	2,0
<i>Серия 3</i>								
БС-1442	14,0	48,2	4,2	4,9	22,0	0,61	4,0	2,0
БС-1422	14,0	50,2	4,2	4,9	22,0	0,6	2,0	2,0
БС-1642-4В	16,0	49,5	4,5	5,3	18,0	0,7	4,0	2,0
БС-1842-4В	18,0	47,5	4,6	5,3	18,0	0,7	4,0	2,0
*Оксид отсутствует в составе БСС.								

Таблица 2.4 – Химический состав БСС 4 серии, мас. %

Оксид	Номер состава стекла для построения симплекс-модели (точка на симплекс-решетчатом плане)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16*
Стеклообразователи																
SiO ₂	43,8	43,8	59,8	43,8	51,8	51,8	43,8	43,8	55,8	47,8	55,8	47,8	47,8	51,8	47,8	47,8
B ₂ O ₃	12,3	22,1	12,3	17,2	12,3	17,2	19,7	14,7	12,3	12,3	14,7	19,7	14,7	14,7	17,2	17,2
Al ₂ O ₃	2,3	2,3	3,1	2,3	2,7	2,7	2,3	2,3	2,9	2,5	2,9	2,5	2,5	2,7	2,5	2,5
TiO ₂	0,9	0,9	1,2	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Модификаторы																
Na ₂ O	12,6	22,7	12,6	17,6	12,6	17,6	20,2	15,1	12,6	12,6	15,1	20,2	15,1	15,1	17,6	17,6
CaO	3,9	3,9	5,3	3,9	4,6	4,6	3,9	3,9	4,9	4,2	4,9	4,2	4,2	4,6	4,2	4,2
Li ₂ O	2,6	2,6	3,5	2,6	3,0	3,0	2,6	2,6	3,3	2,8	3,3	2,8	2,8	3,0	2,8	2,8
MgO	1,6	1,6	2,2	1,6	1,9	1,9	1,6	1,6	2,0	1,8	2,0	1,8	1,8	1,9	1,8	1,8
Имитаторы компонентов ВАО																
SrO	2,4	0,1	0,1	1,3	1,3	0,1	0,7	1,8	0,7	1,8	0,1	0,1	1,3	0,7	0,7	0,7
Cs ₂ O	1,5	0,1	0,1	0,8	0,8	0,1	0,4	1,2	0,4	1,2	0,1	0,1	0,8	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	3,2	0	0	1,6	1,6	0	0,8	2,4	0,8	2,4	0	0	1,6	0,8	0,8	0,8
MoO ₃	2,9			1,4	1,4		0,7	2,2	0,7	2,2			1,4	0,7	0,7	0,7
La ₂ O ₃	0,9			0,4	0,4		0,2	0,7	0,2	0,7			0,4	0,2	0,2	0,2
CeO ₂	3,6			1,8	1,8		0,9	2,7	0,9	2,7			1,8	0,9	0,9	0,9
Nd ₂ O ₃	2,9			1,5	1,5		0,7	2,2	0,7	2,2			1,5	0,7	0,7	0,7
NiO	0,4			0,2	0,2		0,1	0,3	0,1	0,3			0,2	0,1	0,1	0,1
Cr ₂ O ₃	0,5			0,3	0,3		0,1	0,4	0,1	0,4			0,3	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	1,9			0,9	0,9		0,5	1,4	0,5	1,4			0,9	0,5	0,5	0,5
*Контрольный состав.																

В модельных стеклах смесь компонентов ВАО имитировали введением стабильных элементов:

- Cs, Sr, Mo, La, Ce, Nd, Zr (продукты деления);
- Fe, Cr и Ni (продукты коррозии).

В имитаторы ВАО были добавлены практически все основные элементы, за исключением Pu и благородных металлов. Расчетным путем были получены величины концентраций Sr и Zr, исходя из известного содержания суммы их изотопов в ОЯТ (Zr – 5250 г/т U, Mo – 4250 г/т U, Sr – 773 г/т U, Cs – 3069 г/т U) при глубине выгорания 42,1 ГВт·сут/т. При этом Sr в растворе определяли исходя из соотношения данного элемента с Cs в ОЯТ, а Zr – с Mo.

В настоящей работе из РЗЭ, в качестве составляющих модельных растворов, использованы La, Ce и Nd. Следует отметить, что Mo, La и Nd имитируют собственную смесь изотопов, Ce – остальную смесь РЗЭ цериевой группы, за исключением Nd (Ce + Pr + Pm + Sm + Eu). Помимо этого, в данной работе Nd используется как аналог Pu [36].

Выбранный весьма широкий набор компонентов для имитации ВАО и их обоснованно взятое соотношение позволяет с достаточной степенью приближения воспроизвести влияние компонентов отходов на основные физико-химические свойства остеклованных ВАО. Это позволяет распространить полученные на стабильных модельных системах результаты на процесс отверждения реальных ЖРО.

Качество изготовленных образцов БСС оценивали РФА, который выполняли в аккредитованной лаборатории физико-химических методов анализа центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк» на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, с фокусировкой по Брэггу-Брентано в диапазоне углов отражения 2θ от 10 до 60° с длиной волны рентгеновского излучения – 1,54060 Å (Cu K α), шагом 0,02° по 2θ и временем экспозиции 0,4 с в каждой точке в непрерывном режиме [95].

Порошковые образцы стекол для стандартных кювет были хорошо перетертыми, со средним размером кристаллитов менее 0,08 мкм. Объем БСС составлял от 0,5 до 2,0 см³. Обработку полученных данных выполняли с

использованием программного пакета DIFFRAC.Suite, DIFFRAC.Eva и базы данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (версия 2014 года).

Боросиликатные стекла имеют уникальное сочетание характеристик для отверждения РАО. Они могут применяться для этого при температурах на сотни градусов ниже тех, которые необходимы для изготовления аналогичных силикатных стекол, не содержащих В. Например, температура расплава будет поддерживаться на уровне 1150 °С, в то время как стекловидные базальты (аналогичные стекла, не содержащие В) потребуют температуры плавления около 1350 °С. При такой высокой температуре ни один из летучих радионуклидов (например, Cs и Ru) не будет удерживаться в стекле [96]. Кроме того, коррозионное воздействие расплава стекла на конструкционные материалы плавителей напрямую зависит от температуры, причем зависимость эта носит нелинейный характер. В свете сказанного особую актуальность приобретают исследования в области уменьшения температуры варки БСС и изучения вязкостных характеристик и химической устойчивости полученных стекол.

2.3 Метод определения водоустойчивости стекол

В соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [5] образцы нетермообработанных стекол всех составов испытывали на химическую устойчивость по методу длительного выщелачивания. Для этого фрагменты образцов измельчали в металлической ступке и на ситах отсеивали фракцию порошка с размерами частиц от 0,16 до 0,25 мм. Для очистки от пылевидных частиц отсеянный порошок промывали этиловым спиртом в течение 2 мин и высушивали на воздухе в течение 1 сут. Удельная поверхность порошка составляла 120 см²/г [97]. Далее навески порошка массой 0,3 г, имеющие общую поверхность 36 см², помещали в полиэтиленовые емкости и заливали бидистиллированной водой объемом 50 см³. Пробы выдерживали при температуре от 21 до 25 °С. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56 и 91 сут от начала опыта. Для каждого эксперимента проводились одновременные параллельные эталонные испытания с

заполнением бидистиллированной водой емкостей без образца.

По истечении заданного времени раствор декантировали и анализировали на содержание элементов методом ICP-MS в аккредитованной лаборатории физико-химических методов анализа центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк» на приборе AGILENT 7500сх после автоклавного растворения образцов порошков стекол с помощью микроволновой системы пробоподготовки «Speedwave Xpert», с двумя магнетронами и мощностью 2000 Вт. Система микроволнового разложения «Speedwave Xpert» позволяет сократить время подготовки пробы (растворения) с нескольких суток до 60 минут за счет высоких температуры и давления реакционной смеси, получаемых в поле микроволнового излучения. При этом, герметичность автоклавов позволяет минимизировать потери легколетучих элементов, неизбежные в случае классического кислотного разложения. Порошковые образцы стекол были хорошо перетертыми, со средним размером кристаллитов от 50 до 100 мкм. Объем БСС составлял от 1 до 3 см³.

Химическую устойчивость стекол характеризовали по двум величинам:

- первая – дифференциальная скорость выщелачивания;
- вторая – интегральная степень выщелачивания.

Дифференциальную скорость выщелачивания i -ого элемента за n -ый интервал времени R_n^i , г/(см²·сут), вычисляли по формуле:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n}, \quad (1)$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -ый интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента в образце в начале n -ого периода, г/г; S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см²; Δt_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

Интегральную степень выщелачивания i -ого элемента за k -ый период испытаний S_k^i , %, вычисляли по формуле:

$$S_k^i = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{m_0^i} \cdot 100, \quad (2)$$

где m_0^i – масса элемента в исходном образце, г.

В настоящей работе водостойчивость стекломатрицы определяли по скорости и степени выщелачивания ионов Cs и Sr, а также дополнительно ионов Si, В и Na. Согласно НП-019-2015 [4] скорость выщелачивания Cs должна быть не более 10^{-5} г/(см²·сут), Sr не более 10^{-6} г/(см²·сут). Скорость выщелачивания Si, В и Na не нормируется. Степень выщелачивания также величина ненормируемая, однако позволяет более наглядно охарактеризовать химическую устойчивость матрицы.

2.4 Метод математического планирования эксперимента на диаграммах «состав-свойство» для трехкомпонентных систем

Для обработки полученных результатов исследуемых БСС по скорости и степени выщелачивания, зависимости вязкости расплавов БСС от температуры использовали метод планирования эксперимента на симплексе, позволяющего при относительно малом числе экспериментов получить математическую модель в виде так называемого приведенного полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов [98].

На основании опыта использования симплекс-моделей в области исследований стеклоподобных материалов ранее установлено, что результаты экспериментов наиболее адекватно и оптимально предсказывает модель четвертого порядка. Поэтому дальнейшее построение плана было основано на соответствующей симплекс-решетке. Например, в работе [99] проведено подробное исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол. Показаны преимущества борофосфатного стекла по сравнению с фосфатным – более высокая степень включения, сокращение температурного интервала варки, уменьшение чувствительности к составу иммобилизируемых отходов и изменению температуры выработки и слива.

В работах [100, 101] представлены результаты исследования свойств цезийалюмофосфатных стекол разных составов, отличающихся соотношением массовой доли Cs_2O , Li_2O и Na_2O . Определены температура варки и термообработки стекол, потери массы Cs_2O во время варки, исследованы фазовый состав, плотность и гидролитическая устойчивость стекол. По результатам исследований построены математические модели, отражающие зависимость свойств стекол от массовой доли CsO_2 , Li_2O и Na_2O , выявлен трехкатионный эффект. Определены области составов с наибольшей гидролитической устойчивостью и плотностью в рамках исследованной системы.

Математическая модель четвертого порядка с расположением экспериментальных точек на симплексе представлена на рисунке 2.2, координаты точек симплексной решетки представлены в таблице 2.5. Для модели четвертого порядка требуется 15 экспериментальных точек. Следует отметить, что дополнительная точка (№ 16) не входит в построение симплекса и необходима для проверки адекватности математической модели.

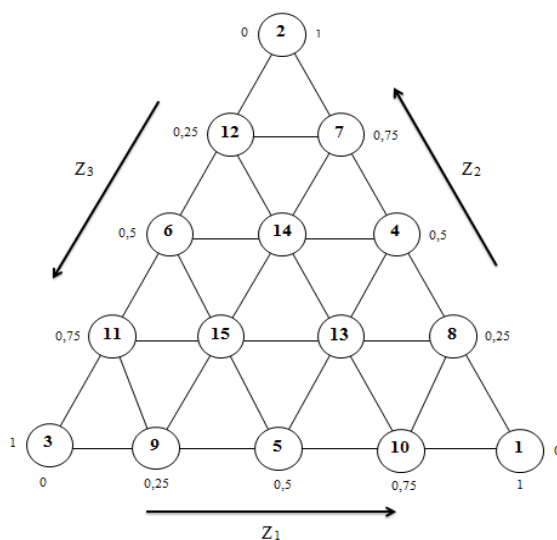


Рисунок 2.2 – Симплекс-решетчатый план в псевдосистеме

Таблица 2.5 – Координаты точек симплекс-решетчатого плана в псевдосистеме

№ точки	Z_1	Z_2	Z_3
1	1,00	0	0
2	0	1,00	0
3	0	0	1,00
4	0,50	0,50	0

Окончание таблицы 2.5

№ точки	Z_1	Z_2	Z_3
5	0,50	0	0,50
6	0	0,50	0,50
7	0,25	0,75	0
8	0,75	0,25	0
9	0,25	0	0,75
10	0,75	0	0,25
11	0	0,25	0,75
12	0	0,75	0,25
13	0,50	0,25	0,25
14	0,25	0,5	0,25
15	0,25	0,25	0,5
16	0,3332	0,3334	0,3334

Для построения данного плана соблюдались три основных условия:

- система состоит из трех групп компонентов;
- исследуемая система нормирована (то есть массовая доля трех компонентов в каждой точке симплексной области равна 1);
- массовая доля каждого компонента изменяется от 0 до 1.

Для упрощения решения подобной задачи обычно выделяют группу или группы компонентов, в которых соотношение массовой доли составных частей не меняется. Симплекс-план для исследуемой (локальной) области показан на рисунке 2.3. По оси X_1 изменяется массовая доля компонентов ВАО в пересчете на оксиды, по оси X_2 – массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси X_3 – массовая доля стеклофритты.

В рамках настоящей работы матрица A имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} 0,20 & 0 & 0 \\ 0,25 & 0,45 & 0,25 \\ 0,55 & 0,55 & 0,75 \end{pmatrix}$$

Тогда координата, к примеру, экспериментальной точки № 2 в исходной системе координат рассчитывается следующим путем:

$$x_i^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,20 & 0 & 0 \\ 0,25 & 0,45 & 0,25 \\ 0,55 & 0,55 & 0,75 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0,45 \\ 0,55 \end{pmatrix}$$

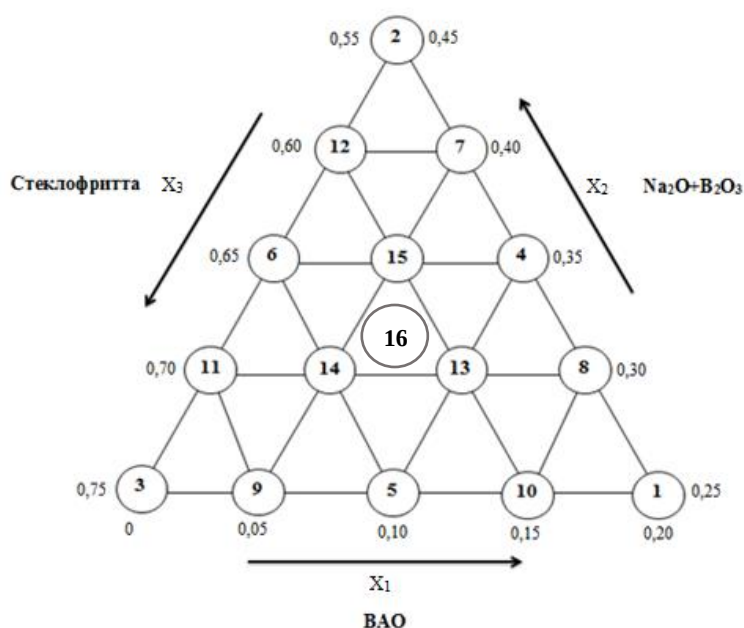


Рисунок 2.3 – Симплекс-решетчатый план для исследуемой области

Аналогичным образом находятся координаты остальных экспериментальных точек, результаты расчета которых приведены в таблице 2.6. Следовательно, матрица планирования для локальных симплексов состоит из двух частей. В одной части экспериментальные точки выражены в координатах псевдокомпонентов (см. таблицу 2.5), в другой – те же точки в исходной системе координат (см. таблицу 2.6).

Таблица 2.6 – Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов)

Номер точки	Координаты точек симплекс-решетчатого плана		
	Компоненты ВАО в оксидной форме	Na ₂ O+B ₂ O ₃	Стеклофритта
1	0,20	0,25	0,55
2	0	0,45	0,55
3	0	0,25	0,75
4	0,10	0,35	0,55
5	0,10	0,25	0,65
6	0	0,35	0,65
7	0,05	0,40	0,55
8	0,15	0,30	0,55
9	0,05	0,25	0,70
10	0,15	0,25	0,60
11	0	0,30	0,70
12	0	0,40	0,60
13	0,10	0,30	0,60
14	0,05	0,30	0,65

Окончание таблицы 2.6

Номер точки	Координаты точек симплекс-решетчатого плана		
	Компоненты ВАО в оксидной форме	Na ₂ O+B ₂ O ₃	Стеклофритта
15	0,05	0,35	0,60
16*	0,07	0,32	0,62
*Контрольный состав			

Для определения координат, соответствующих какой-нибудь точке смеси (например, точке 13), в соответствии с рисунком 2.3 в симплекс-решетчатом плане исследуемой области необходимо провести через точку 13 прямую, параллельную стороне X_3 , и взять значение на оси X_1 равное пересечению построенной прямой с осью X_1 (значение 0,10). Для определения второй координаты точки 13 необходимо провести через эту точку прямую, параллельную стороне X_1 , и взять значение на оси X_2 равное пересечению построенной прямой с осью X_2 (значение 0,30). Аналогично, для определения третьей координаты точки 13 необходимо провести через точку 13 прямую, параллельную стороне X_2 , и взять значение на оси X_3 равное пересечению построенной прямой с осью X_3 (значение 0,60) (см. рисунок 2.3) [98].

Математическая модель, отражающая функциональную зависимость свойств стекол от их состава в исследуемой области, представлена следующим уравнением:

$$\begin{aligned}
 y = & \beta_1 \cdot z_1 + \beta_2 \cdot z_2 + \beta_3 \cdot z_3 + \beta_4 \cdot z_1 \cdot z_2 + \beta_5 \cdot z_1 \cdot z_3 + \beta_6 \cdot z_2 \cdot z_3 + \beta_7 \\
 & \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot (z_1 - z_2) + \beta_8 \cdot z_1 \cdot z_3 \cdot (z_1 - z_3) + \beta_9 \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot (z_2 - z_3) + \beta_{10} \cdot z_1 \\
 & \cdot z_2 \cdot (z_1 - z_2)^2 + \beta_{11} \cdot z_1 \cdot z_3 \cdot (z_1 - z_3)^2 + \beta_{12} \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot (z_2 - z_3)^2 + \beta_{13} \cdot z_1^2 \cdot z_2 \cdot z_3 + \beta_{14} \cdot z_1 \cdot z_2^2 \cdot z_3 + \beta_{15} \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3^2,
 \end{aligned} \quad (3)$$

где $\beta_1 = y_1$; $\beta_2 = y_2$; $\beta_3 = y_3$; $\beta_4 = 4 \cdot y_4 - 2 \cdot y_1 - 2 \cdot y_2$; $\beta_5 = 4 \cdot y_5 - 2 \cdot y_1 - 2 \cdot y_3$; $\beta_6 = 4 \cdot y_6 - 2 \cdot y_2 - 2 \cdot y_3$; $\beta_7 = \frac{8}{3} \cdot (-y_1 + 2 \cdot y_8 - 2 \cdot y_7 + y_2)$; $\beta_8 = \frac{8}{3} \cdot (-y_1 + 2 \cdot y_{10} - 2 \cdot y_9 + y_3)$; $\beta_9 = \frac{8}{3} \cdot (-y_2 + 2 \cdot y_{12} - 2 \cdot y_{11} + y_3)$; $\beta_{10} = \frac{8}{3} \cdot (-y_1 + 4 \cdot y_8 - 6 \cdot y_4 + 4 \cdot y_7 - y_2)$; $\beta_{11} = \frac{8}{3} \cdot (-y_1 + 4 \cdot y_{10} - 6 \cdot y_5 + 4 \cdot y_9 - y_3)$; $\beta_{12} = \frac{8}{3} \cdot (-y_2 + 4 \cdot y_4 - 6 \cdot y_6 + 4 \cdot y_{11} - y_3)$; $\beta_{13} = 32 \cdot (3 \cdot y_{13} - y_{14} - y_{15}) + \frac{8}{3} \cdot (6 \cdot y_1 - y_2 - y_3) - 16 \cdot (y_4 + y_5) - \frac{16}{3} \cdot (5 \cdot y_8 + 5 \cdot y_{10} - 3 \cdot y_7 - 3 \cdot y_9 -$

$$y_{12} - y_{11}); \beta_{14} = 32(3y_{14} - y_{13} - y_{15}) + \frac{8}{3}(6y_2 - y_1 - y_3) - 16(y_{12} + y_{23}) - \frac{16}{3}(5y_7 + 5y_{12} - 3y_8 - 3y_{11} - y_{10} - y_9); \beta_{15} = 32(3y_{15} - y_{13} - y_{14}) + \frac{8}{3}(6y_3 - y_1 - y_2) - 16(y_5 + y_6) - \frac{16}{3}(5y_9 + 5y_{11} - 3y_{10} - 3y_{12} - y_8 - y_7) [89].$$

На основании полученных расчетов и принятых условий синтезируются стекла запланированных составов, представленных в таблице 2.4. С целью проверки правильности разработанной математической модели и выбора составов БСС, сначала были сварены крайние точки № 1, № 2, № 3 симплекс-решетчатого плана. По результатам варки составов, соответствующих крайним точкам модели, было определено, что масштаб математической модели подобран верно.

Метод проверки математической модели на адекватность

Точность предсказаний математической модели зависит от координат точки симплекса и количеств параллельных опытов. Для трехкомпонентных систем, описываемых полиномом четвертого порядка, имеются контурные карты значений функции, зависящей от координат точки [98, 102].

Адекватность полученной математической модели определяется по дополнительной точке. В качестве дополнительной (контрольной) точки был выбран состав из центральной области симплексной решетки (состав № 16).

2.5 Физико-химические методы анализа

Метод высокотемпературной вискозиметрии

Согласно регламенту промышленной печи остекловывания типа ЭП-500 [103] вязкость расплавов в рабочем диапазоне выработки стекла от 900 до 1100 °С должна находиться от 25 до 100 дПа·с, при этом вязкость в отмеченном диапазоне не должна резко увеличиваться. Выполнение указанных требований обеспечивает управляемый слив расплава стекла в контейнер для отвержденных ВАО. При этом, указанный диапазон вязкости является также оптимальным и для БСС, при их варке и сливе в малогабаритном плавителе прямого электрического нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Нижний предел вязкости, помимо этого, определяется, во-первых, снижением коррозионного влияния расплавов в присутствии агрессивных компонентов на конструкционные материалы ЭП, во-вторых, экономическими показателями в плане энергосбережения.

Значение вязкости расплавов важно как для обеспечения массообменных процессов, так и для обеспечения старта и торможения слива. Для конструкции малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» температурно-вязкостная характеристика стекла особо важна, так как для обеспечения контролируемого слива расплава в качестве рабочего элемента используется сам стекломатериал.

В данной работе проведены измерения вязкости в режиме охлаждения на лабораторном высокотемпературном вискозиметре VIS403 Ta Instruments. Прибор измеряет напряжение и скорость сдвига с использованием вращающегося ротора, погруженного в расплав, при контролируемой температуре. Испытания проводятся или при контролируемой нагрузке (моменте), или при контролируемой скорости вращения ротора по изотермической либо заданной пользователем температурной программе. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета WinTA 10 [104].

Исследуемое стекло измельчали в ступке. Насыпали от 30 до 32 г полученного порошка в тигель из инертного термически стойкого сплава. Помещали тигель в печь, входящую в комплект вискозиметра, и ступенчато разогревали ее до температуры 1250 °С. При этом температура образца составляет 1200 °С. При достижении температуры печи 1250 °С постепенно погружали ротор, выполненный из инертного термически стойкого сплава, в расплав стекла. Затем включали программу измерения вязкости стекла. Регистрацию показаний вязкости расплава проводили при охлаждении печи до 700 °С.

После проведения измерений печь разогревали до температуры 1250 °С, постепенно извлекали ротор из расплава стекла. После полного освобождения ротора из расплава стекла печь выключали.

В стекольной промышленности для оценки технологичности расплава стекла вводится такая характеристика, как его «длина» – температурный интервал

выработки [105]. Это температурный интервал, в котором вязкость расплава лежит в заданном диапазоне. Обратная величина «длине» представляет собой скорость изменения вязкости. Поскольку вязкости исследованных стекол изменялись в очень широком диапазоне, то для возможности сравнения крутизны изменения их вязкости рассчитывали «длину» D , представляющую собой относительную скорость изменения вязкости в заданном относительном интервале изменения температур, по формуле:

$$D = \frac{\Delta\eta \cdot T}{\eta \cdot \Delta T}, \quad (4)$$

где $\Delta\eta$ – изменение вязкости в заданном диапазоне температур, дПа·с; T – температура, при которой проводили оценку относительной скорости изменения вязкости, °С; η – вязкость при температуре, по которой проводили оценку относительной скорости изменения вязкости, дПа·с; ΔT – заданный диапазон температур, °С.

Метод синхронного термического анализа

Изменения массы образца от температуры (ТГ) и исследования процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла (ДСК) [106] проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Он объединяет в себе высокоточный ДСК теплового потока и термомикровесы с разрешением в диапазоне мкг, таким образом, предлагая широкий диапазон для масс образца и для регистрируемых измерений. Термовесы могут измерять образцы весом до 35 г, включая тигель (диапазон взвешивания также составляет 35 г). Эта весовая система имеет разрешение 1 мкг.

Условия проведения экспериментов были следующими:

- платиновые тигли с небольшими отверстиями в крышках;
- скорость нагрева 10 °С/мин;
- диапазон температур для образцов от 40 до 1300 °С;
- атмосфера печи: аргон (защитный);
- скорость продува 20 см³/мин + воздух (на образец);
- скорость продува 40 см³/мин.

По теоретическим данным [23, 107] известно, что большая часть фазовых переходов при кристаллизации стекла (выделение той или иной кристаллической фазы, разрушение твердых растворов) являются экзотермическими, а такие процессы, как размягчение стекла и плавление кристаллических фаз являются эндотермическими. Данные процессы отчетливо распознаются на кривой теплового потока.

Размягчение стекла может протекать в три этапа. С повышением температуры стекла на кривой теплового потока появляется нисходящий участок, обусловленный поглощением тепла при эффекте размягчения стекла. Последующий экзотермический пик обусловлен возможным образованием кристаллической фазы. При дальнейшем повышении температуры наблюдается эндотермический пик, связанный с плавлением кристаллической фазы.

Согласно НП-019-2015 [4] установлена и обоснована предельная температура хранения стеклоподобного компаунда, которая должна быть на 100 °C ниже температуры его стеклования. Именно при температуре хранения должна производиться термообработка стеклоподобного компаунда для определения его термической устойчивости.

В данном контексте следует раскрыть смысл процесса стеклования. Стекла не имеют определенной температуры затвердевания или размягчения. Оба эти процесса происходят постепенно в некотором температурном интервале. При охлаждении расплав переходит из жидкого в пластическое состояние и только затем – в твердое (процесс стеклования). Наоборот, при нагревании стекло переходит из твердого в пластическое состояние, при более высоких температурах – в жидкое (размягчение стекла) [108].

Температурный интервал, в котором происходит процесс стеклования или обратный ему – процесс размягчения, называется интервалом стеклования и ограничен двумя температурами: со стороны высоких температур – T_f , со стороны низких температур – T_g (температура стеклования) [108].

Для проведения анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter® выполняли следующие действия:

- включали термостат и измерительный блок не менее чем за час до начала измерения;
- обеспечивали наличие жидкого азота, продувочных газов;
- открывали прибор и вставляли два пустых тигля для измерения базовой линии (коррекции), закрывали инструмент;
- запускали программу измерения STA 449 [109];
- устанавливали пороговые значения температуры, запускали измерение;
- когда ячейка остывала, удаляли пустой передний тигель и тигель с образцом, закрывали прибор;
- выключали прибор и комплектующее оборудование.

Затем с помощью программного обеспечения Proteus [110], использующего полученные данные двух измерений, определяли температуру стеклования (размягчения) и температуру начала кристаллизации образцов. После каждого эксперимента тигли, содержащие БСС, помещались в плавиковую кислоту до полного растворения образцов.

Метод инфракрасной спектроскопии

Структуру анионного мотива исследуемых БСС определяли с помощью инфракрасной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Регистрацию ИК спектров проводили на модернизированном спектрофотометре ИКС-29 и Фурье ИК-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

Для подготовки образца к измерениям используется метод прессования исследуемого вещества с KBr. Монокристаллический KBr растирали в агатовой ступке, помещали в корундовый тигель и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 6 часов до полного удаления следов воды. Проверяли чистоту растертого KBr и степень его высушивания по отсутствию полос поглощения в области 1600-400 см⁻¹. Сухой и чистый KBr в этом интервале выписывает прямую линию. Подготовленный KBr хранили в боксе с крышкой в эксикаторе.

Для анализа брали навеску 0,9-1,2 мг анализируемого образца от 150,0 до 155,0 мг KBr. Затем смесь тщательно перемешивали в агатовой ступке в течение 5-10 минут, после чего брали навеску массой 10,0 мг смеси и переносили в пресс-

форму. Смесь прессовали в виде таблетки. Кристаллы KBr при высоком давлении становятся пластичными и образуют прозрачную матрицу, в которой равномерно распределен порошок исследуемого вещества.

Прессование таблетки из смеси исследуемого вещества с KBr проводили следующим образом. Навеску смеси равномерно распределяли по всему каналу с помощью шпателя, пресс-форму закрывали и помещали под пресс, затем прессовали в течение 1 мин, далее, разбирали пресс-форму и с помощью пинцета переносили готовую таблетку в таблеткодержатель (правильно спрессованная таблетка абсолютно прозрачна и имеет постоянные размеры).

В инфракрасных спектрофотометрах с Фурье-преобразованием модели IRPrestige-21 фирмы Shimadzu используется однолучевая оптическая система. В данной системе сначала выполняется измерение фонового спектра. Предварительно прессовали таблетку из чистого KBr, которая использовалась для исключения фонового поглощения.

Обрабатывали полученные спектрограммы, рассчитывая точное положение максимумов поглощения. Идентификацию веществ по ИК-спектрам проводили по совпадению полос поглощения с табличными значениями полос поглощения стандартных веществ и другими литературными данными.

Метод определения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости

Для измерения теплопроводности использовали стандартные образцы чистого металла с известной температурой плавления: In, Sn, Bi, Zn, плавящиеся при температурах 156,6, 231,9, 271,4 и 419,5 °C соответственно. Измерения выполняли на приборе СТА STA F3 Jupiter®. При измерении в качестве образца сравнения использовали пустой керамический тигель вместимостью 90 мкл. Перед началом измерений стандартные образцы помещали в алюминиевый тигель вместимостью 20 мкл без крышки. Затем в тигель помещалась навеска (около 80 мг) чистого металла с таким расчетом, чтобы при плавлении металл полностью покрыл дно тигля. Подготовленный таким образом тигель можно использовать несколько раз. Кроме того, после проведения двух экспериментов проверяли, что

температура плавления и энтальпия плавления металла в тигле не изменились, т.к. любые отклонения от исходных значений означают либо образование сплава (возможно появление 2 пика), либо окисление.

Предварительно для учета тепловых сопротивлений R_t и получения коэффициента пропорциональности была проведена серия экспериментов с эталонными образцами. В экспериментах в качестве эталонных образцов использовались образцы тефлона (фторопласта-4) различной высоты с известным значением теплопроводности ($\lambda_{\text{табл.}} = 0,25 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Затем приступали непосредственно к измерению коэффициента теплопроводности неактивных образцов БСС. Подробно методика проведения измерений приведена в работе [111]. Для примера фото столика пробоподготовки, где видны исследуемые, в том числе пробные образцы стекла (бесцветные), используемые для отработки методики, образцы тефлона (фторопласта-4), керамические и алюминиевые тигли со стандартными образцами представлено на рисунке 2.4.

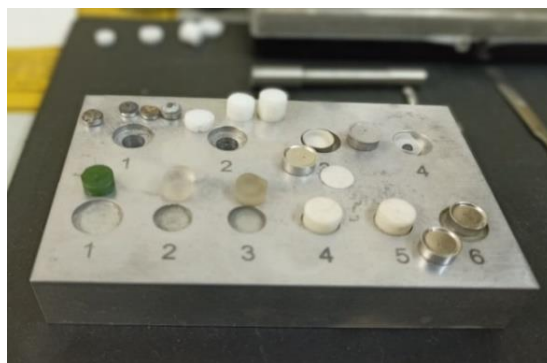


Рисунок 2.4 – Столик пробоподготовки с исследуемыми и стандартными образцами

Метод определения термического коэффициента линейного расширения

Тепловое расширение исследуемых стекол измеряли на дилатометре DIL 402С горизонтального типа с толкающим стержнем с малым измерительным усилием (0,05 Н при размерах образца диаметром 10 мм, длиной 20 мм) в режиме охлаждения и нагревания со стандартной скоростью $4 \pm 0,2 \text{ К/мин}$ от 26 до 400 °С.

Погрешность измерений ТКЛР ниже интервала стеклования (α_g) составляет $\pm 5 \%$. Изменение коэффициента теплового расширения в интервале стеклования ($\Delta\alpha$), как разность между α_l и α_g , не определяли, поскольку измерения проводили до температур размягчения/стеклования. Температуру стеклования / размягчения (t_g) определяли по ДСК кривой теплового потока.

Метод определения прочности на сжатие

Для определения прочности на сжатие готовили по 12 образцов каждого состава. Испытание образцов на сжатие проводили на таблетках цилиндрической формы (по три таблетки каждого состава). Перед отливом таблеток образцы стекол плавил при температуре 1250°C в печи SNOL 6,7/1300. Далее расплав стекла отливали в графитовые формы диаметром 18 мм и высотой от 10 до 12 мм так, чтобы полусферическая отлитая часть возвышалась над формой. Для снятия внутренних напряжений в стекле формы выдерживали в силитовой печи при 500°C в течение 2 ч. После охлаждения печи образцы извлекали из форм.

В результате образцы получали высотой от 9 до 11 мм и диаметром 18 мм. Таблетки промывали 98 % этиловым спиртом и высушивали на воздухе в течение 30 мин. После этого таблетки шлифовали для достижения одинаковой высоты и параллельности плоских граней цилиндров.

Дальнейшие испытания проводили на разрывной машине ИР 5113-100 при нагрузках до 100 кН. Исследования выполняли в соответствии с ГОСТ Р 50926-96 [112]. Принцип работы разрывной машины основан на принудительном деформировании образца при одновременном измерении нагрузки, прикладываемой к образцу, и соответствующей величины его деформации. Предел прочности на сжатие σ , МПа, рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F \cdot 4 \cdot 9,81}{\pi \cdot d^2}, \quad (5)$$

где F – разрушающее усилие, кгс; 9,81 – коэффициент перевода кгс в ньютоны; d – диаметр образцов, мм.

Далее было вычислено среднее арифметическое значение предела прочности на сжатие и округлено до первого знака после запятой.

Метод определения плотности гидростатическим взвешиванием в воде

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в воде. Метод основан на измерениях массы стекла в двух средах с известной плотностью и вычислении плотности стекла по результатам измерений по ГОСТ 0553-2017 [113]. При гидростатическом взвешивании стекла обычно применяют дистиллированную воду или любую другую жидкость известной плотности, хорошо смачивающую стекло и не реагирующую с ним. В данной работе применялась дистиллированная вода. Испытания проводили при температуре окружающего воздуха 25 °С. При определении плотности образцов стекол руководствовался ГОСТ 0553-2017 [113].

Для определения плотности отбирали по пять образцов произвольной формы нетермообработанных стекол каждого состава массой не менее 10 г. Выбранный образец помещали на верхнюю чашку весов, находящуюся в воздухе, и определяли его массу в воздухе. Далее образец перемещали в нижнюю чашу весов, находящуюся в воде, и определяли его массу в воде. Образец должен находиться под водой на глубине 10 мм от поверхности.

Взвешивание производили на аналитических весах неавтоматического действия HR-150AZG с точностью взвешивания до 0,0001 г.

Плотность стекла ρ , г/см³, вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{в}}) + \rho_{\text{в}}, \quad (6)$$

где m_1 – масса образца в воздухе, г; m_2 – масса образца в воде, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность воды при температуре взвешивания, г/см³; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха при температуре взвешивания, г/см³.

Значения $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{в}}$ выбирали по таблицам стандартных справочных данных [114, 115]. После взвешивания стекол был произведен расчет плотности по формуле (6), далее было вычислено среднее арифметическое значение плотности образцов и округлено до третьего знака после запятой.

Метод определения однородности

Подготовка образцов (таблеток стекла) заключалась в шлифовке и затем финишной полировке образцов на алмазных дисках и полировальных суспензиях на основе технических алмазов. Полировку исследуемой стороны шлифов вели до устранения царапин, видимых невооруженным глазом, при этом рабочую и обратную сторону шлифов, подготавливали до получения плоскопараллельности. Перед исследованием на поверхность образцов напыляли проводящий слой из углерода.

За результат определения массовых концентраций элементов, входящих в состав стекол, принимали средние значения трех измерений по каждому из элементов на поверхности исследованных участков. Приведенные данные по элементному составу стекол относятся к слою, глубиной примерно 5 мкм. Содержание В и Li во всех образцах не определяли в связи с тем, что эти легкие элементы находятся вне рабочего диапазона ЭДС детектора.

Перед началом сбора спектров проводили стандартную калибровку (оптимизацию) ЭДС по кобальту (согласно руководству по эксплуатации на детектор), а затем, ввиду отсутствия методики контроля стекол, применили алгоритм градуировки системы микроанализа из аттестованной методики И-ЦЗЛ-567-2018 [116] для проверки точности проведенной калибровки детектора, для чего сканировали образец кобальта по площади со стороной квадрата 200 мкм пять раз (ускоряющее напряжение 30 кВ, ток пучка – 14, скорости обработки спектров – 4, живое время сбора спектров составило 100 с, примерно $2 \cdot 10^6$ импульсов) при этом контролировали процесс таким образом, чтобы отклонение показаний по массовой концентрации кобальта (без применения режима «нормализация спектра»), полученное при сканировании, не превышало 3 % от значения, указанного в сопроводительной документации на эталон кобальта.

При проведении сканирования стекол для обеспечения однородности расчетов все данные по массовым характеристикам элементов нормализованы к 100 %.

Для количественной оценки однородности синтезированных стекол по данным РСМА об их элементном составе, коэффициент вариации содержания анализируемых компонентов в исследуемых образцах вычисляли по формуле

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где V – коэффициент вариации, отражающий степень отклонения содержания рассматриваемого химического элемента, содержащегося в стекле, от среднего значения его содержания в стекле, %; σ – среднеквадратичное отклонение, которое дает абсолютную оценку меры разбросанности значений элемента в анализируемой пробе; $\bar{x}$ – среднее содержание анализируемого элемента в стекле, масс. %.

Метод оптической микроскопии

В настоящей работе исследования образцов после коррозионных испытаний проводили с применением оптического микроскопа OLYMPUS SZX-16 В каждом образце проанализировано по три квадратных участка со стороной квадрата 500 мкм с кратностью увеличения до 100:

- верхний участок, не контактировавший с расплавом стекломассы;
- граница раздела фаз (расплав стекла-воздух печи);
- нижний участок, контактировавший с расплавом стекломассы.

Метод сканирующей электронной микроскопии

Исследования образцов после коррозионных испытаний проводили с применением СЭМ Phenom XL с опционально интегрированной системой энергодисперсионной спектроскопии. Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава исследуемых образцов проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ, вакууме 10 Па и количестве импульсов 600000 по всей площади поверхности анализируемого участка. В каждом образце проанализировано по три квадратных участка со стороной квадрата 200 мкм:

- верхний участок, не контактировавший с расплавом стекломассы;
- граница раздела фаз (расплав стекла-воздух печи);
- нижний участок, контактировавший с расплавом стекломассы.

Исследования однородности образцов БСС проводили с применением СЭМ MIRA3 LMH фирмы TESCAN BRNO, оснащенного системой для рентгенспектрального микроанализа Oxford Instruments X-MAX 80 ЭДС с программным обеспечением Aztec, который позволяет проводить элементоопределение в пробе. В каждом образце стекла проанализировано по три квадратных участка (выбирались произвольно в разных участках образцов) со стороной квадрата 200 мкм при ускоряющем напряжении 30 кВ, токе пучка – 14.

Сбор спектральных данных осуществили при скорости обработки спектров – 4, живое время сбора спектров составило 100 с (примерно $2 \cdot 10^6$ импульсов).

2.6 Метод определения коррозионных повреждений конструкционных материалов

Для исследований коррозионной устойчивости конструкционных материалов в расплаве БСС была взята за основу методика, разработанная в Государственном институте стекла и заключающаяся в определениях потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла [117]. Детальную характеристику стеклоустойчивости конструкционных материалов можно получить только при ее комплексном определении в статических и динамических условиях [67, 68].

Образцы в испытаниях использовали в виде брусков длиной от 50 до 120 мм. Испытания образцов одного состава проводили в динамических и статических условиях. В динамических условиях образцы вращались в расплаве стекла вдоль продольной оси, а в статических условиях – находились неподвижно. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.5, ее схема – рисунке 2.6.



Рисунок 2.5 – Установка для динамических испытаний огнеупоров
в расплаве стекла

Проведение испытаний осуществляли путем выдержки образцов, частично погруженных в расплав стекла, в непрерывном режиме в течение 100 ч, при заданной температуре. Образцы устанавливали вертикально в тигель и засыпали измельченным стеклом. Для расплава стекла использовали алундовые тигли. Глубина погружения образцов в расплав стекла была около 30 мм. Испытания проводили в лабораторной печи марки Nabertherm B 130 MBT, в которой можно задавать программу разогрева печи, продолжительность выдержки при рабочей температуре и режим ее охлаждения.

Извлечение образцов из стекломассы проводили при расплавленном состоянии стекла. Образующийся слой глазури на образце после остывания и затвердения удаляли растворением его в HNO_3 концентрации 3 моль/дм³ в течение 8 ч.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

3.1 Исследование свойств боросиликатных стекол первой серии

Для лабораторных исследований и в ходе стендовых испытаний удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» с 2018 по 2019 годы использовали фритту производства ООО «ПОВОЛЖЬЕ РЕГИОН ГАЗ», изготовленную по ГОСТ Р 52569-2006 [94]. Ожидая заранее неприемлемо высокий температурный режим малогабаритного плавителя при работе на фритте, было принято решение о необходимости модификации стеклофритты. Далее в 2020 году, ввиду сложностей, связанных со сливом расплава стекломассы из плавителя, фритта для испытаний была модифицирована добавлением Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в результате чего после проведения модификации (флюсовки) в плавителе получался легкоплавкий состав БС-2500, который приведен в таблице 2.3. Данный состав обеспечивал слив расплава при температуре от 900 до 1100 °С. Испытания в первую очередь были направлены на запуск опытной версии плавителя и апробацию оборудования, которое используется в обвязке плавителя.

В процессе изучения химической устойчивости легкоплавких составов БСС были приготовлены пять стеклообразующих составов на основе стеклофритты производства ООО «ПОВОЛЖЬЕ РЕГИОН ГАЗ» (БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500), составы которых приведены в таблице 2.3.

Определение температуры варки БСС первой серии

Синтезированные составы подвергались расплавлению при высоких температурах и дальнейшему превращению их в стекломассу. В ходе этого процесса фиксировалась температура варки стекла. Результаты определения температуры варки стекол составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500 представлены в таблице 3.1. Следует отметить, что стекла всех составов после слива и охлаждения были гомогенными, без каких-либо включений.

Таблица 3.1 – Температура варки стекол

Шифр состава	Температура, °С
БС-1700	1150
БС-2000	1100
БС-2200	1100
БС-2300	1050
БС-2500	1050

- БС-1700: расплав визуально без ликваций. После его слива и быстром охлаждении (естественном) на поверхности и в объеме полученного стекла наблюдается блестящая стекловидная поверхность;

- БС-2000, БС-2200, БС-2300: расплавы и стекла аналогичны составу БС-1700;

- БС-2500: расплав визуально без ликваций. Готовое стекло с пузырьками воздуха, что связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла.

Таким образом, можно заключить, что температура варки всех представленных составов стекол лежит в интервале значений от 1050 до 1150 °С, что существенно ниже максимальной рабочей температуры удаляемого малогабаритного плавителя ФГУП «ПО «Маяк» (1200 °С). Это объясняется тем, что добавка в состав стекла натрия и бора понижает температуру варки.

Определение водостойкости БСС первой серии

Результаты теста на выщелачивание (скорость выщелачивания и степень выщелачивания) по нетермообработанным стеклам составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500 приведены в таблице 3.2. Зависимости скорости и степени выщелачивания макрокомпонентов (Na, B, Si) и микрокомпонентов (Al, Ca, Mg) из стекол составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500 от времени приведены в приложении А на рисунках А.1.1-А.1.12.

При анализе результатов по выщелачиванию исходили из следующих предположений. Поскольку в нормативных требованиях [4] присутствуют ограничения только по отдельным радионуклидам (^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu), то при оценке показателей выщелачивания стабильных элементов группировали их по близости

химических свойств с указанными радионуклидами, в частности – по типу и характеристикам связей с другими компонентами в структуре стекла. Исходя из этих соображений, натрий близок к цезию.

В таблице 3.2 представлены результаты определения химической устойчивости нетермообработанных стекол составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500, полученные по методу длительного выщелачивания.

Таблица 3.2 – Результаты определения химической устойчивости нетермообработанных стекол, полученные по методу длительного выщелачивания

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 90 суток	За 1 сутки	За 90 суток
В				
БС-1700	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,32	16,01
БС-2000	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,38	47,09
БС-2200	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	47,45
БС-2300	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$	1,38	68,34
БС-2500	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	1,83	52,74
Na				
БС-1700	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,28	14,37
БС-2000	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,29	32,97
БС-2200	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,61	34,95
БС-2300	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,97	49,42
БС-2500	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,27	38,39
Si				
БС-1700	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,09	5,91
БС-2000	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	0,12	12,29
БС-2200	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,25	10,89
БС-2300	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	0,37	12,96
БС-2500	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,48	10,98
Al				
БС-1700	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	0,03	1,93
БС-2000	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,03	1,22
БС-2200	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,04	2,57
БС-2300	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,08	3,51
БС-2500	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,27	3,41
Ca				
БС-1700	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,06	4,32
БС-2000	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,05	9,95
БС-2200	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,06	7,66
БС-2300	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,07	10,28
БС-2500	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,09	7,74

Окончание таблицы 3.2

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 90 суток	За 1 сутки	За 90 суток
Mg				
БС-1700	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,15	8,71
БС-2000	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,12	16,13
БС-2200	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,13	13,31
БС-2300	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	0,14	17,70
БС-2500	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,11	14,57

Проводя сравнение химической устойчивости стекол с учетом выполнения требований нормативного документа [4] и ориентируясь в первую очередь на показатель выщелачивания натрия, как химического аналога цезия, можно сделать вывод, что стекло состава БС-1700 наиболее химически устойчиво, согласно представленным результатам в таблице 3.2 и в приложении А на рисунках А.1.1-А.1.12. Стекло БС-2500 по скорости выщелачивания всех компонентов в целом наименее химически устойчивое.

Таким образом, при увеличении содержания Na₂O от 17,0 до 25,1 % температура варки снижается на 100 °С. Стекло БС-1700 наиболее химически устойчиво, оно имеет более низкие значения скорости выщелачивания по ионам натрия (аналог Cs), кальция и магния, алюминия и бора, которые приближены к нормативным значениям [4]. А стекло БС-2500, напротив, имеет более высокое значение скорости выщелачивания по ионам натрия (аналог Cs), кальция и магния, алюминия и бора, что не соответствует нормативным значениям [4].

Определение однородности БСС первой серии

Согласно данным РФА, все нетермообработанные стекла являются рентгеноаморфными. Дифрактограммы исследуемых образцов стекол сопоставимы (идентичны) и представлены в приложении Б на рисунках Б.1.1-Б.1.4.

Определение вязкости БСС первой серии

Температурные границы оптимального диапазона вязкости для исследованных стекол приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Температурные границы оптимального диапазона вязкости расплавов БСС

Шифр состава	Температурные границы оптимального диапазона вязкости расплавов БСС, °С	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (15 дПа·с)
БС-1700	972	1098
БС-2000	958	1092
БС-2200	945	1078
БС-2300	930	1053
БС-2500	916	1036

Минимальная температура, при которой достигается нижняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (15 дПа·с), наблюдается у стекла состава БС-2500 и составляет 1036 °С, максимальная – у стекла состава БС-1700 (1098 °С). Минимальная температура, при которой достигается верхняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (100 дПа·с), наблюдается у стекла состава БС-2500 и составляет 916 °С, максимальная – у стекла состава БС-1700 (972 °С).

Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры представлена на рисунке 3.1. БСС состава БС-2500 имеет значение вязкости 15 дПа·с при температуре 1036 °С, а значение вязкости 100 дПа·с при температуре 916 °С. Относительно БСС состава БС-2500, используемого при испытаниях малогабаритного плавителя в 2020 году, стекла состава БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300 имеют требуемую вязкость в области более высоких температур.

С другой стороны, стекло состава БС-2500 имеет меньшую химическую устойчивость, оно имеет самое высокое значение скорости выщелачивания по Na (аналог Cs). Стекло БС-1700 имеет высокую химическую устойчивость, оно имеет самое низкое значение скорости выщелачивания по Na (аналог Cs), которое приближено к нормативным значениям [4], но полностью требований по химической устойчивости не достигает.

В связи с этим, исследования по разработке легкоплавкого состава БСС для

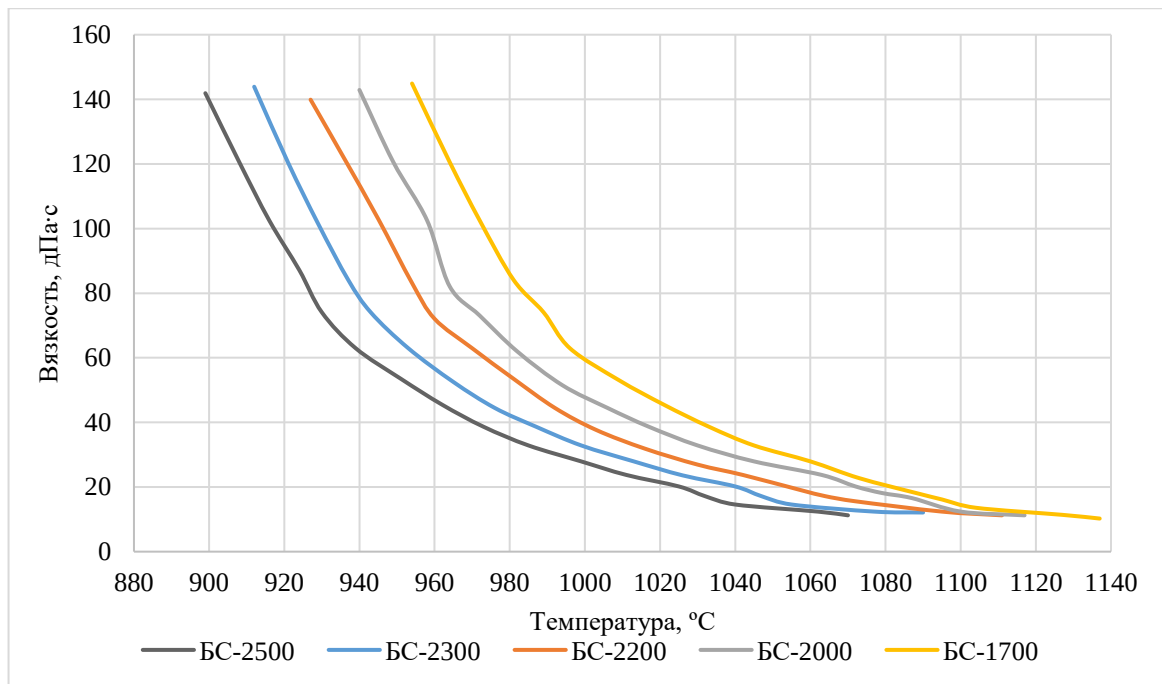


Рисунок 3.1 – Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры

удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» далее были продолжены с учетом полученных данных по температурно-вязкостным характеристикам и по результатам определения химической устойчивости.

Определение температуры стеклования БСС первой серии

Теоретически стекло способно под воздействием температуры переходить в термодинамически более стабильное состояние за счет образования кристаллических фаз. Но такой процесс кристаллизации протекает чрезвычайно медленно или вообще не реализуется, если стекло находится при температурах ниже значений, характерных для такой трансформации [118].

Для определения термической стойкости БСС использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. На анализ были взяты следующие БСС:

- образец № 1 – БС-2300;
- образец № 2 – БС-2000;
- образец № 3 – БС-1700;
- образец № 4 – БС-2500.

Эксперименты включали в себя два измерения с одинаковой скоростью нагрева:

- базовая линия (пустые тигли);
- исследуемый образец.

Большая часть фазовых переходов при кристаллизации стекла (выделение той или иной кристаллической фазы) сопровождается экзотермическими эффектами достаточно большой величины, которые отчетливо распознаются на кривой теплового потока. Такие процессы, как стеклование стекла и плавление кристаллических фаз являются эндотермическими процессами.

Полученные кривые тепловых потоков для исследуемых образцов в интервале температур от 100 до 1250 °С представлены на рисунке 3.2. На кривых тепловых потоков, описывающих нагрев до 1250 °С, наблюдается «ступенька», характеризующая процесс стеклования (например, от 536 до 552,4 °С – для БСС № 1). Температура стеклования, определенная нами в соответствии с [119], равна 545,6 °С. Кроме того, на этих кривых (для первых трех образцов) отчетливо виден экзотермический пик (например, начало – 810 °С для БСС № 1), связанный с кристаллизацией стекла. Для БСС № 4 процесс кристаллизации не выявлен.

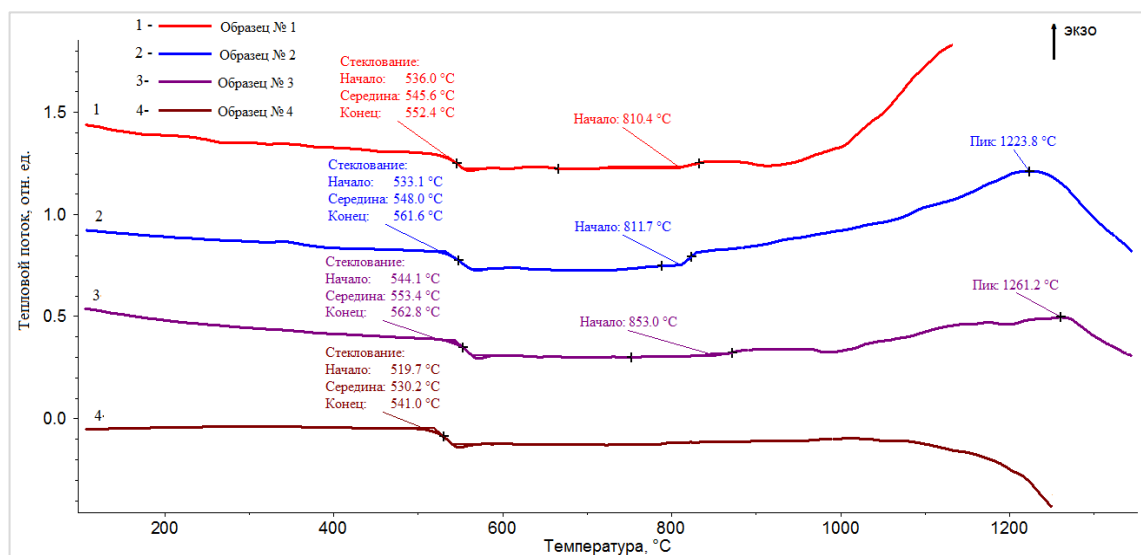


Рисунок 3.2 – Кривые тепловых потоков образцов БСС

Температурные интервалы стеклования, а также температуры начала процесса кристаллизации БСС, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Температурные интервалы

Процесс		Номер образца			
		БС-2300	БС-2000	БС-1700	БС-2500
		1	2	3	4
Температурный диапазон процесса стеклования, °С	Начало	536,0	533,1	544,1	519,7
	Середина	545,6	548,0	553,4	530,2
	Конец	552,4	561,6	562,8	541,0
Температура начала процесса кристаллизации, °С		810,4	811,7	853,0	-

Таким образом, определены температуры стеклования, а также температуры начала кристаллизации БСС. Начало процесса кристаллизации, а соответственно начало процесса изменения структуры в образцах БСС (кроме БС-2500) находится при температурах выше 800 °С, что соответствует литературным данным [120].

3.2 Исследование свойств боросиликатных стекол второй серии

В виду того, что в результате коррозии огнеупорной кладки и нагревательных элементов расплав стекла обогащается тугоплавкими компонентами, такими, как алюминий, никель и хром, вязкость расплава увеличивается и находится на пороге возможности осуществления слива из сливного устройства. В результате загружаемая стеклофритта в малогабаритный плавитель должна обладать более низкими температурно-вязкостными свойствами. Поэтому для дальнейших испытаний плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» необходима модификация ранее использованной стеклофритты.

Из результатов исследований, проведенных в зарубежных странах, было выявлено, что на показатели качества стекла (температуру варки и химическую устойчивость) влияют такие элементы-модификаторы, как Li и Ti [121, 122].

Поэтому было принято решение синтезировать составы БСС с различной степенью включения данных элементов (БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842), составы которых приведены в таблице 2.3. Включение предполагалось осуществлять частичным замещением оксидов натрия и кремния. Отмеченная модификация позволит повысить химическую устойчивость и несколько уменьшить температуру варки и вязкость расплава.

Определение температуры варки БСС второй серии

Синтезированные шихты подвергали плавлению при высоких температурах и дальнейшему превращению их в стекломассу. В ходе этого процесса фиксировалась температура варки стекла. Результаты определения температуры варки стекол составов БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842 представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Температура варки стекол

Шифр состава	Температура, °С
БС-1622	1100
БС-1822	1050
БС-1642	1000
БС-1842	950

Следует отметить, что все расплавы в серии без ликваций, стекла после слива и охлаждения – без каких-либо нерастворимых включений, за исключением мелких пузырьков воздуха, что связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла.

Таким образом, можно заключить, что температура варки всех представленных составов стекол лежит в интервале значений от 950 до 1100 °С, что существенно ниже максимальной рабочей температуры удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» (1200 °С). Это объясняется тем, что добавка в состав стекла Na и Li понижает температуру варки. Данный факт подтверждается тем, что у самого легкоплавкого состава БС-2500 на основе стеклофритты, в котором Li и Ti не использовался, а содержание Na₂O составляло 25 %, температура варки выше (1050 °С), чем у самого

легкоплавкого состава стекла первой серии БС-1842, в котором содержание Na_2O – 18 % и температура варки составляет 950 °С.

Определение водостойкости БСС второй серии

Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов из исследуемых нетермообработанных стекол от длительности испытаний представлены в приложении А на рисунках А.2.1-А.2.12. Сведенные показатели выщелачивания элементов из стекол составов БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842 на 1 и 91 сутки приведены в таблице 3.6. Показано, что скорость выщелачивания ионов натрия (аналог Cs) из исследуемых составов нетермообработанных стекол с начала испытаний в среднем составляет $5,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 1 сутки и $3,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 91 сутки. Степень выщелачивания натрия за 91 сутки не превышает 37 %. При этом скорость выщелачивания ионов бора из нетермообработанных стекол БС-1622, БС-1822, БС-1642 на 1 сутки в среднем составляет $5,0 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), скорость выщелачивания из стекла БС-1842 на порядок больше и равна $8,5 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), а степень выщелачивания за 91 сутки не превышает 49 %.

Таблица 3.6 – Результаты определения химической устойчивости нетермообработанных стекол, полученные по методу длительного выщелачивания

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 91 сутки	За 1 сутки	За 91 сутки
В				
БС-1622	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,45	28,66
БС-1822	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,60	34,68
БС-1642	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,71	37,93
БС-1842	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	1,01	48,97
Na				
БС-1622	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,42	26,08
БС-1822	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,55	31,07
БС-1642	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,66	34,16
БС-1842	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,93	37,36
Si				
БС-1622	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-6}$	0,27	12,80
БС-1822	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,36	15,63
БС-1642	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,43	17,55
БС-1842	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,58	23,01

Окончание таблицы 3.6

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 91 сутки	За 1 сутки	За 91 сутки
Al				
БС-1622	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	0,01	0,46
БС-1822	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	0,03	0,43
БС-1642	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,03	0,38
БС-1842	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,03	0,37
Ca				
БС-1622	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,05	7,79
БС-1822	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,04	8,44
Ca				
БС-1642	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,05	9,06
БС-1842	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,07	10,40
Mg				
БС-1622	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	0,10	11,76
БС-1822	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	0,05	12,03
БС-1642	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,06	12,13
БС-1842	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,07	11,87

Скорость выщелачивания ионов кремния из исследуемых составов нетермообработанных стекол с начала испытаний в среднем составляет $3,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 1 сутки и $1,3 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 91 сутки. Степень выщелачивания натрия за 91 сутки не превышает 23 %.

Начальная скорость выщелачивания ионов алюминия из выше указанных образцов изменяется в диапазоне от $4,03 \cdot 10^{-7}$ до $2,66 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), ионов калия – от $3,64 \cdot 10^{-6}$ до $5,66 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), ионов магния – от $4,28 \cdot 10^{-6}$ до $8,26 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания алюминия за 91 сутки составляет от 0,37 до 0,46, кальция – от 7,79 до 10,40 %, магния – от 11,76 до 12,13 %.

Следует отметить, что при сравнении полученных результатов с результатами выщелачивания состава БС-2500, который использовался при испытаниях малогабаритного плавителя в 2020 году, химическая устойчивость стекол несколько улучшилась, однако кардинального увеличения химической стойкости достигнуть не удалось. Также можно отметить, что все матричные компоненты выщелачиваются конгруэнтно.

Таким образом, можно заключить, что все нетермообработанные составы боросиликатных стеклофритт по результатам выщелачивания натрия являются

недостаточно химически устойчивыми. Данный эффект компенсируется после смешения стеклофритты с ВАО, содержащие такие тугоплавкие компоненты, как РЗЭ, Zr и Cr (степень включения ВАО в БСС достигает от 15 до 17 %). Кроме этого, качество стекла в ходе варки возможно оптимизировать добавлением стеклообразователей, например, SiO_2 .

Определение однородности БСС второй серии

Согласно данным РФА, все нетермообработанные стекла являются рентгеноаморфными. Дифрактограммы исследуемых образцов стекол сопоставимы (идентичны) и представлены в приложении Б на рисунках Б.2.1-Б.2.4.

3.3 Исследование свойств боросиликатных стекол третьей серии

Для повышения химической стойкости боросиликатного стекла, ранее исследуемые составы стекол (БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842) были модернизированы путем уменьшения содержания Na_2O и V_2O_5 и увеличения содержания SiO_2 . Составы синтезированных БСС (БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В) приведены в таблице 2.3.

Определение температуры варки БСС третьей серии

Синтезированные шихты подвергали плавлению при высоких температурах и дальнейшему превращению их в стекломассу. В ходе этого процесса фиксировали температуру варки стекла. Результаты определения температуры варки стекол составов БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Температура варки стекол

Шифр состава	Температура, °C
БС-1442	1050
БС-1422	1050
БС-1642-4В	1000
БС-1842-4В	1000

Следует отметить, что все расплавы в серии без ликваций, стекла после слива и охлаждения – без каких-либо нерастворимых включений, за исключением мелких пузырьков воздуха, что связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла. Можно заключить, что температура варки всех представленных составов стекол лежит в интервале значений от 1000 до 1050 °С, что существенно ниже максимальной рабочей температуры удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» (1200 °С). Это объясняется тем, что добавка в состав стекла Na, Li и В понижает температуру варки.

Определение водостойкости БСС третьей серии

Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов из нетермообработанных стекол от длительности испытаний представлены в приложении А на рисунках А.3.1-А.3.12. Сведенные показатели выщелачивания элементов из стекол составов БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В на 1 сутки и 90 суток приведены в таблице 3.8. Установлено, что скорость выщелачивания ионов натрия из исследуемых составов нетермообработанных стекол с начала испытаний в среднем составляет $4,7 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 1 сутки и $2,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 90 суток. Степень выщелачивания натрия за 90 суток не превышает 22 %.

Таблица 3.8 – Результаты определения химической устойчивости нетермообработанных стекол, полученные по методу длительного выщелачивания

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 90 суток	За 1 сутки	За 90 суток
В				
БС-1442	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,61	24,11
БС-1422	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,44	23,60
БС-1642-4В	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	0,73	26,43
БС-1842-4В	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	0,78	26,59
Na				
БС-1442	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0,54	20,79
БС-1422	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,38	20,44
БС-1642-4В	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	0,64	22,77
БС-1842-4В	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0,66	22,53

Окончание таблицы 3.8

Шифр состава	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сутки	На 90 суток	За 1 сутки	За 90 суток
Si				
БС-1442	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-6}$	0,29	10,90
БС-1422	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,36 \cdot 10^{-6}$	0,20	9,30
БС-1642-4В	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$7,27 \cdot 10^{-6}$	0,27	9,59
БС-1842-4В	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-6}$	0,28	8,14
Al				
БС-1442	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-8}$	0,08	0,98
БС-1422	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$	0,06	0,43
БС-1642-4В	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	0,13	1,31
БС-1842-4В	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$	0,19	2,16
Ca				
БС-1442	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,77 \cdot 10^{-6}$	0,18	6,31
БС-1422	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	0,15	7,13
БС-1642-4В	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,13 \cdot 10^{-6}$	0,25	6,41
БС-1842-4В	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,91 \cdot 10^{-6}$	0,19	6,24
Mg				
БС-1442	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,29 \cdot 10^{-6}$	0,30	7,62
БС-1422	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0,30	8,18
БС-1642-4В	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-6}$	0,47	7,26
БС-1842-4В	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,35	7,17

Скорость выщелачивания ионов бора из нетермообработанных стекол на 1 сутки в среднем составляет $5,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания бора за 90 суток не превышает 26 %.

Скорость выщелачивания ионов кремния из исследуемых составов нетермообработанных стекол с начала испытаний в среднем составляет $2,2 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) на 1 сутки и $7,2 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) на 90 суток. Степень выщелачивания кремния за 90 суток не превышает 10 %.

Начальная скорость выщелачивания ионов алюминия из выше указанных образцов изменяется в диапазоне от $4,85 \cdot 10^{-6}$ до $1,61 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), ионов кальция – от $1,28 \cdot 10^{-6}$ до $2,07 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), ионов магния – от $2,49 \cdot 10^{-6}$ до $3,91 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания алюминия за 90 суток составляет от 0,43 до 2,16 %, кальция – от 6,24 до 7,13 %, магния – от 7,17 до 8,18 %.

Сравнивая результаты выщелачивания данных стекол с результатами выщелачивания стекла состава БС-2500, установлено, что скорость выщелачивания

ионов натрия (аналог Cs) на 1 сутки и степень выщелачивания за 90 суток уменьшились в два раза. Скорость выщелачивания ионов бора на 1 сутки не превышает $6,6 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) (стекло состава БС-1842-4В), а степень выщелачивания – не превышает 26 %. В случае кремния показатели выщелачивания практически не изменились.

Следует отметить, что показатели выщелачивания модернизированных стекол в два раза ниже, чем показатели выщелачивания из БСС первой серии. Как и в предыдущей серии составов стекол можно отметить, что все матричные компоненты выщелачиваются конгруэнтно.

Таким образом, показано, что уменьшение содержания Na₂O и B₂O₃ и увеличение содержания SiO₂ положительно повлияло на химическую устойчивость стекол, сделав их более устойчивыми. Стекла БС-1422, БС-1442 наиболее химически устойчивы, они имеют более низкие значения скорости выщелачивания по Na, которые приближены к нормативным значениям [4].

Определение однородности БСС третьей серии

Согласно данным рентгенофазового анализа все нетермообработанные стекла являются рентгеноаморфными. Дифрактограммы исследуемых образцов стекол сопоставимы (идентичны) и представлены в приложении Б на рисунках Б.3.1-Б.3.4.

Определение вязкости БСС второй и третьей серии

Температурные границы оптимального диапазона вязкости для БСС второй и третьей серии (см. таблицу 2.3) приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Температурные границы оптимального диапазона вязкости расплавов БСС

Шифр состава	Температурные границы оптимального диапазона вязкости расплавов БСС, °С	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (15 дПа·с)
БС-2500	916	1036
БС-1622	954	1102
БС-1642	927	1078
БС-1822	925	1069
БС-1842	871	999

Окончание таблицы 3.9

Шифр состава	Температурные границы оптимального диапазона вязкости расплавов БСС, °С	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (15 дПа·с)
БС-1422	998	1175
БС-1442	928	1090
БС-1642-4В	862	1001
БС-1842-4В	879	1017

Примечание – Минимальные значения выделены рыжей фоновой заливкой ячейки, максимальные – голубой фоновой заливкой ячейки.

Минимальная температура, при которой достигается нижняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (15 дПа·с), наблюдается у стекла состава БС-1842 и составляет 999 °С, максимальная – у стекла состава БС-1442 (1175 °С). Минимальная температура, при которой достигается верхняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (100 дПа·с), наблюдается у стекла состава БС-1642-4В и составляет 862 °С, максимальная – у стекла состава БС-1442 (998 °С).

Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры представлена на рисунке 3.3.

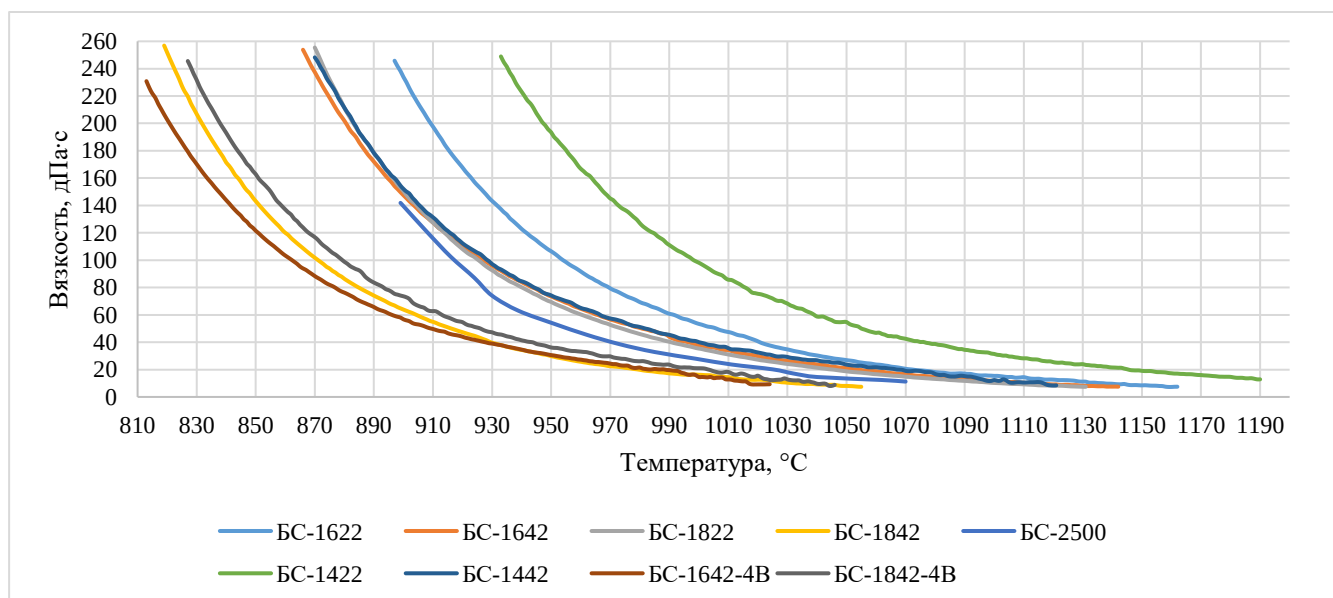


Рисунок 3.3 – Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры

В оптимальном диапазоне значений вязкости расплавов (от 15 до 100 дПа·с) исследованные составы стекол можно разделить на три основные группы:

- первая – базовый состав (БС-2500) и близкие к нему составы БС-1642, БС-1442, БС-1822, БС-1622, обладающие «средней» вязкостью по сравнению с остальными;

- вторая – составы БС-1642-4В, БС-1842, БС-1842-4В, температурно-вязкостные кривые которых сдвинуты относительно первой группы по температурной шкале примерно от 30 до 50 °С в сторону более низкой температуры;

- третья – состав БС-1422, температурно-вязкостная кривая которого сдвинута относительно первой группы по температурной шкале примерно на 85 °С в сторону более высокой температуры.

Стекло БС-1422 наиболее химически устойчиво, оно имеет самое низкое значение скорости выщелачивания по натрию (аналог цезия), которое приближено к нормативным значениям [4], но полностью требований по химической устойчивости не достигает. Максимально близким по требованиям к химической устойчивости состава БС-1422 является состав БС-1442. При этом температурно-вязкостная кривая его лежит в области существенно более низких температур (температура достижения значения вязкости 15 дПа·с практически на 85 °С ниже). Он представляется наиболее перспективным для дальнейшей проработки. В связи с этим, исследования по разработке состава стекла для третьей версии удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» будут продолжены методом симплексного планирования для поиска состава, который будет удовлетворять нормативным и технологическим требованиям.

3.4 Разработка состава боросиликатного стекла методом симплексного планирования для малогабаритного плавителя ФГУП «ПО «Маяк»

В составах стекол варьировали содержание компонентов ВАО, оксидов Na_2O и B_2O_3 , а также стеклофритты, за счет пропорционального их снижения или

увеличения. При этом внутри групп содержание компонентов меняется, а суммарное содержание всех компонентов в матрице остается неизменным.

Количество стеклофритты варьировалась от 55 до 75 %, а содержание компонентов ВАО в пересчете на оксиды и смеси оксидов Na_2O и B_2O_3 – от 0 до 20 %, и от 25 до 45 % соответственно. Стеклофритта в данной работе представляет собой смесь оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , Li_2O , за исключением смеси оксидов Na_2O и B_2O_3 .

Как уже было отмечено ранее, настоящая работа направлена на исследование многокомпонентной системы, имитирующей остеклованные ВАО и включающей модифицирующие добавки. Задача сводится к поиску оптимальной области составов стекол с модифицирующими добавками, которые обладают необходимым диапазоном вязкости.

В рамках проведенной работы было сварено 15 составов стекол с различным содержанием стеклофритты, Na_2O и B_2O_3 , компонентов ВАО. Отдельно был сварен состав 16, в качестве состава сравнения.

Определение температуры варки БСС четвертой серии

Величины полученных температур варки приведены в таблице 3.10. Стекла составов № 2, № 3, № 6, № 11 и № 12, в которых компоненты ВАО отсутствуют, получились прозрачными и однородными по всему объему.

Таблица 3.10 – Температура варки БСС различных составов и расчетные значения коэффициентов полиномов

Номер состава	Температура варки стекла, °C
1	1100
2	1050
3	1050
4	1050
5	1050
6	1050
7	1050
8	1100
9	1050
10	1100
11	1050
12	1050

Окончание таблицы 3.10

Номер состава	Температура варки стекла, °С
13	1150
14	1150
15	1050

Стекла составов № 1, № 8 и № 10, в которых содержание компонентов ВАО в пересчете на оксид составляет от 15 до 20 %, были непрозрачными темно-зеленого цвета, но в целом однородным по всему объему. Стекла составов № 4, № 5 и № 13, в которых содержание компонентов ВАО в пересчете на оксид составляет 10 %, были слегка прозрачными, темно-зеленого цвета, с мелкими пузырьками воздуха, но однородным по всему объему. Стекла составов № 7, № 9, № 14 и № 15, в которых содержание компонентов ВАО в пересчете на оксид составляет 5 %, были прозрачными, зеленого цвета, с мелкими пузырьками воздуха, но в целом однородным по всему объему.

Определение вязкости БСС четвертой серии

Для стекла каждого состава были получены зависимости вязкости стекла от температуры в диапазоне от 700 до 1200 °С. Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры представлена на рисунке 3.4.

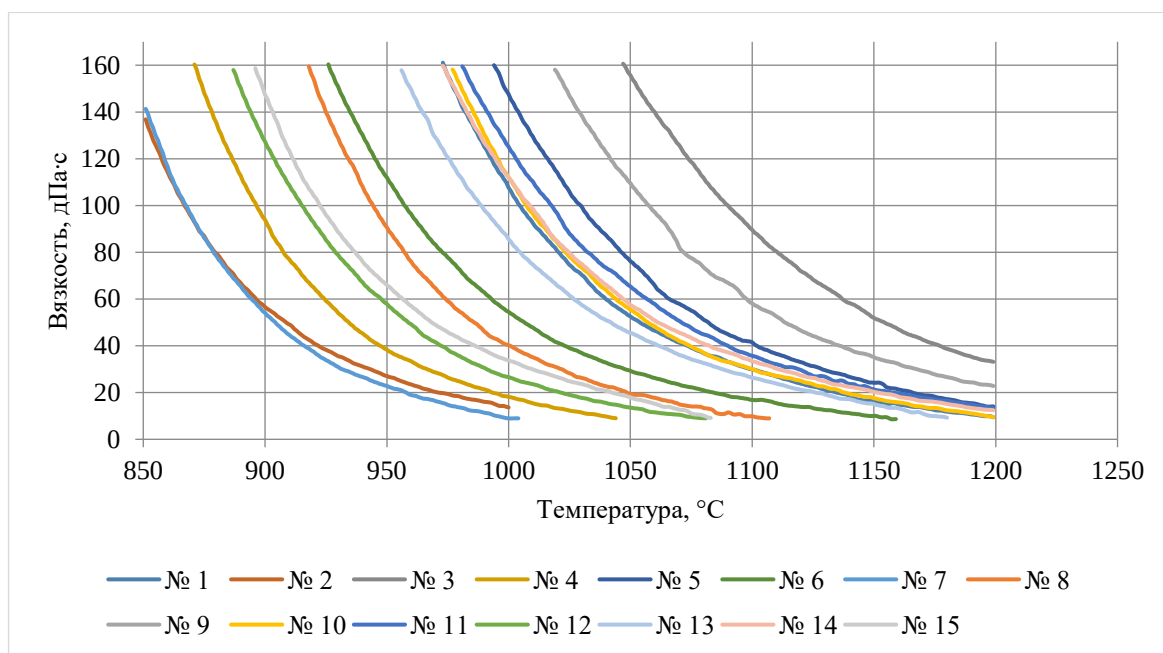


Рисунок 3.4 – Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры

Так как вязкость 15 дПа·с достигается не для всех стекол, то нижней границей принимаем вязкость 35 дПа·с. Для данной вязкости значения температуры имеются для всех стекол.

Температурные границы оптимального диапазона вязкости для всех исследованных стекол приведены в таблице 3.11. Показано, что минимальная температура, при которой достигается нижняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (35 дПа·с), наблюдается у стекла состава № 7 и составляет 923 °С, максимальная – стекла состава № 3 (1191 °С). Минимальная температура, при которой достигается верхняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (100 дПа·с), наблюдается у стекла состава № 2 и составляет 867 °С, максимальная – стекла состава № 3 (1090 °С).

Таблица 3.11 – Температурные границы оптимального диапазона вязкости стекол

Номер состава	Температурные границы оптимального диапазона вязкости стекол, °С	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (35 дПа·с)
1	2	3
1	1005	1087
2	867	932
3	1090	1191
4	897	957
5	1030	1115
6	958	1035
7	868	923
8	945	1010
9	1058	1151
10	1008	1084
11	1018	1102
12	916	981
13	989	1073
14	1009	1096
15	923	997
Примечание – Минимальные значения выделены рыжей фоновой заливкой ячейки, максимальные – голубой фоновой заливкой ячейки.		

Из данных, представленных на рисунке 3.4, следует, что в оптимальном диапазоне значений вязкости расплавов (от 35 до 100 дПа·с) исследованные составы стекол можно разделить на четыре основные группы:

- первая – составы № 1, № 5, № 10, № 11, № 13 и № 14 обладают «средней» вязкостью по сравнению с остальными (при прочих равных условиях);
- вторая – составы № 4, № 6, № 8, № 12 и № 15, температурно-вязкостные кривые которых сдвинуты относительно первой группы примерно на 70-90 °С в сторону более низкой температуры;
- третья – составы № 3 и № 9, температурно-вязкостная кривая которых сдвинута относительно первой группы на 60-70 °С в сторону более высокой температуры;
- четвертая – составы № 2 и № 7, температурно-вязкостная кривая которых сдвинута относительно первой группы на 120-160 °С в сторону более низкой температуры.

Следует отметить, что при первом рассмотрении формы кривых (кривизна, угол наклона) весьма близки и разница между ними определяется, главным образом, сдвигом относительно друг друга по температурной шкале. Данный факт свидетельствует об однородности зависимости изменения температурно-вязкостных свойств в заданной области составов.

Математические модели, отражающие изотермы вязкости при 35 и 100 дПа·с для БСС четвертой серии

Используя значения температур, при которых вязкость достигает нижней и верхней границ, провели расчет коэффициентов приведенных полиномов. Расчеты коэффициентов полинома были проведены в программе MathCad [123], которая предназначена для математических и инженерных вычислений. Расчетные значения коэффициентов приведенных полиномов приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Расчетные значения коэффициентов полиномов для верхней и нижней границ вязкости

Номер состава	Коэффициенты полинома	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (35 дПа·с)
1	1005,00	1087,00
2	867,00	932,00
3	1090,00	1191,00
4	-156,00	-210,00
5	-70,00	-96,00

Окончание таблицы 3.12

Номер состава	Коэффициенты полинома	
	Верхняя граница (100 дПа·с)	Нижняя граница (35 дПа·с)
6	-82,00	-106,00
7	42,67	50,67
8	-40,00	-80,00
9	50,67	45,33
10	-5,33	-77,33
11	-29,33	-74,67
12	-120,00	-258,67
13	2200,00	3064,00
14	1413,00	1517,30
15	-1869,00	-1792,00

Используя полученные значения коэффициентов полинома, провели расчет температуры варки для всей исследуемой области БСС в программе Excel [124]. Графическая часть построена в пакете программ OriginLab [125], предназначенных для численного анализа данных и научной графики. Графические интерпретации математических моделей, отражающие изотермы вязкости при 35 и 100 дПа·с, представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

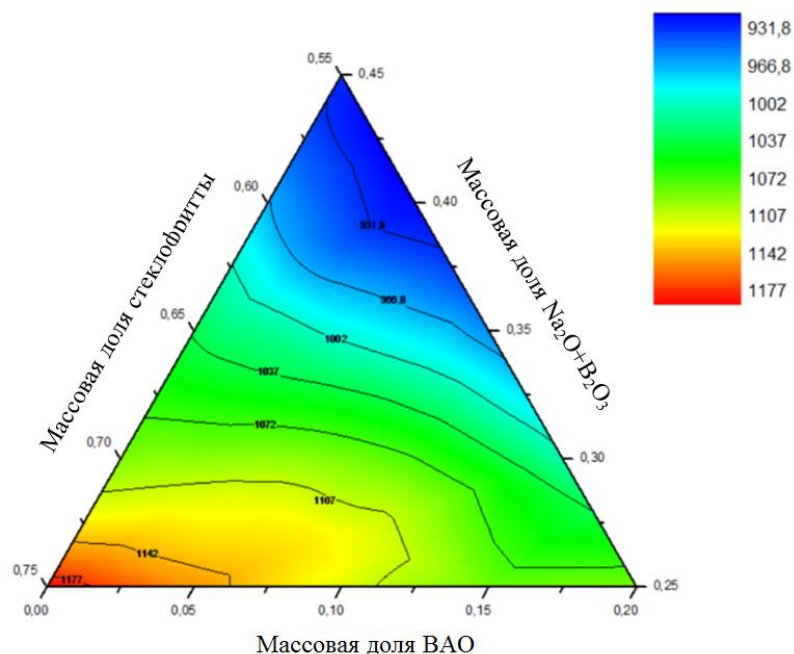


Рисунок 3.5 – Изотермы вязкости при 35 дПа·с

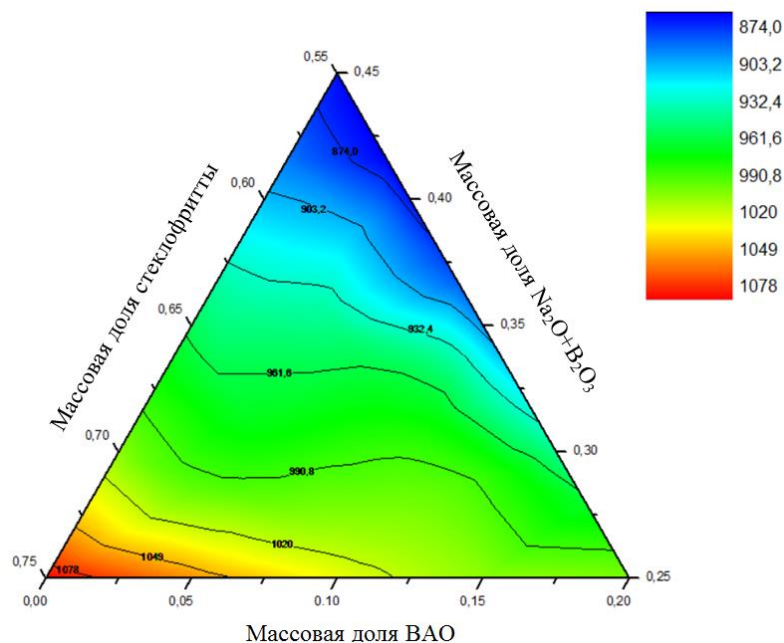


Рисунок 3.6 – Изотермы вязкости при 100 дПа·с

Для построения следующих треугольников были использованы значения вязкости при температуре 900 и 1000 °С. Данные величины были взяты из-за того, что для каждого состава БСС из разработанного симплекс-решетчатого плана эксперимента есть значение вязкости при температуре 1000 °С, а для большего значения температуры значение вязкости для некоторых составов стекол отсутствует. Значение вязкости при температуре 900 °С обусловлено тем, что построение диаграмм вязкости менее данной температуры (из-за низкой подвижности расплава стекол) для протекания технологического процесса нецелесообразно.

Состав сравнения № 16 имеет значение вязкости 35 дПа·с при температуре 1042 °С, а значение вязкости 100 дПа·с при температуре 974 °С. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Математические модели, отражающие вязкость БСС четвертой серии при температуре 900 и 1000 °С

Используя значения вязкости при температуре 900 °С, провели расчет коэффициентов приведенных полиномов. Измеренные величины вязкости при

900 °С и расчетные значения коэффициентов приведенных полиномов приведены в таблице 3.13. Графическая интерпретация математической модели, отражающая вязкость стекол при температуре 900 °С, представлена на рисунке 3.7.

Таблица 3.13 – Вязкость стекол при 900 °С и расчетные значения коэффициентов полиномов

Номер состава	Вязкость стекла, дПа·с	Коэффициенты полинома
1	491,82	491,82
2	56,57	56,57
3	962,23	962,23
4	93,86	-721,35
5	598,29	-514,93
6	241,35	-1072,20
7	54,08	-292,79
8	216,81	-0,04
9	745,82	444,54
10	510,61	-74,57
11	496,82	-48,31
12	127,34	-277,84
13	384,20	7646,90
14	479,03	7991,00
15	147,35	-8532,90

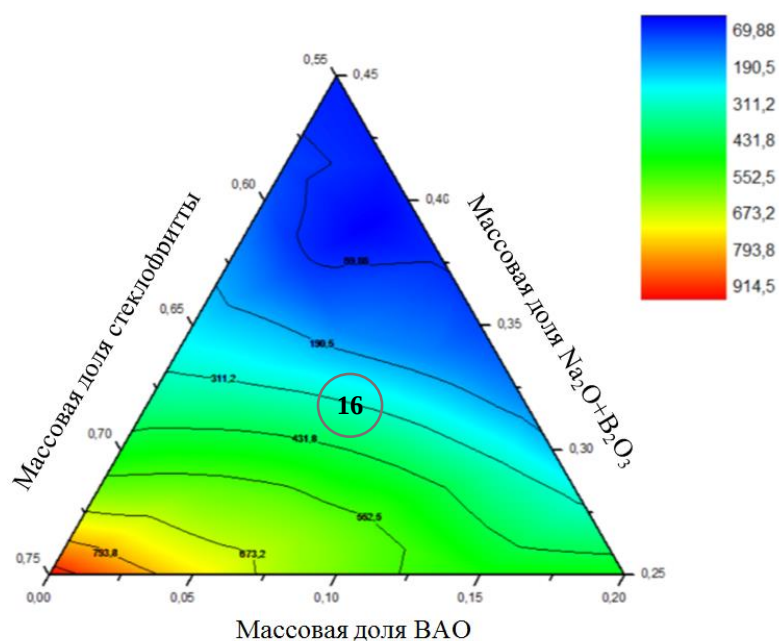


Рисунок 3.7 – Вязкость БСС при температуре 900 °С

Область стекол, у которых вязкость от 50 до 100 дПа·с (темно-синяя область) при температуре 900 °С, расположена там, где содержание Na_2O и B_2O_3 от 35 до 45 %, стеклофритты – 55 %, ВАО – от 0 до 10 %. Состав сравнения № 16 имеет значение вязкости 297,53 дПа·с при температуре 900 °С. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Используя значения вязкости при температуре 1000 °С, провели расчет коэффициентов приведенных полиномов. Измеренные величины вязкости при температуре 1000 °С и расчетные значения коэффициентов приведенных полиномов приведены в таблице 3.14, графическая интерпретация математической модели, отражающая вязкость стекол при температуре 1000 °С, – рисунке 3.8.

Таблица 3.14 – Вязкость стекол при 1000 °С и расчетные значения коэффициентов полиномов

Номер состава	Вязкость стекла, дПа·с	Коэффициенты полинома
1	107,58	107,58
2	13,63	13,63
3	281,64	281,64
4	18,16	-169,78
5	147,58	-188,12
6	54,48	-372,62
7	8,95	-83,87
8	40,20	-0,21
9	199,04	189,25
10	111,97	-89,52
11	125,12	-81,76
12	26,60	-130,75
13	85,54	1906,50
14	112,10	1730,00
15	33,73	-1712,60

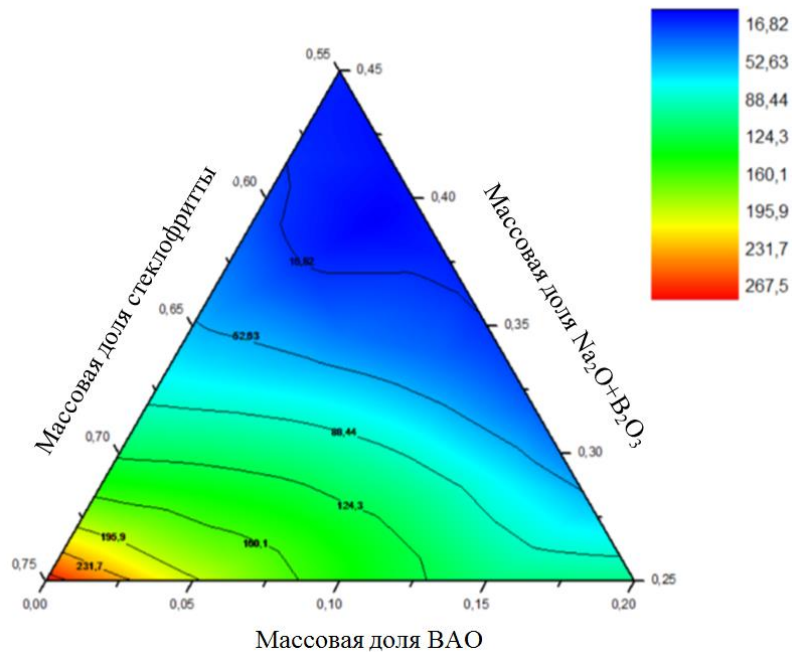


Рисунок 3.8 – Вязкость БСС при температуре 1000 °С

Область с вязкостью от 35 до 100 дПа·с (синяя область) при температуре 1000 °С расположена там, где содержание Na_2O и B_2O_3 от 30 до 45 %, стеклофритты от 55 до 60 %, ВАО от 0 до 15 %. Состав сравнения № 16 имеет значение вязкости 64,23 дПа·с при температуре 1000 °С. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Математическая модель, отражающая относительное изменение вязкости стекол при 950 °С БСС четвертой серии

Оценку относительной скорости изменения вязкости проводили при температуре $T = 950$ °С, так как данная температура является средней в диапазоне температур от 900 до 1000 °С. Изменение вязкости ($\Delta\eta$) брали в представленном интервале температур (ΔT) от 900 до 1000 °С. Результаты расчета величины D и полученные по ним значения коэффициентов приведенных полиномов приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Относительное изменение вязкости стекол при 950 °С и расчетные значения коэффициентов полиномов

Номер состава	Относительное изменение вязкости стекол, D при 950 °С	Коэффициенты полинома
1	16,09	16,09
2	15,06	15,06
3	11,78	11,78
4	18,74	12,66
5	14,44	2,02
6	15,84	9,68
7	18,75	-4,08
8	18,50	4,51
9	13,11	2,93
10	16,11	14,43
11	14,33	6,32
12	16,52	27,73
13	16,28	-61,81
14	15,85	86,75
15	16,37	-102,69

Графическая интерпретация математической модели, построенная на основании полученных данных, представлена на рисунке 3.9. Область с максимальными значениями относительной скорости изменения вязкости находится там, где содержание стеклофритты от 55 до 65 %, содержание Na_2O и B_2O_3 – от 25 до 35 % и содержание ВАО – от 10 до 20 %.

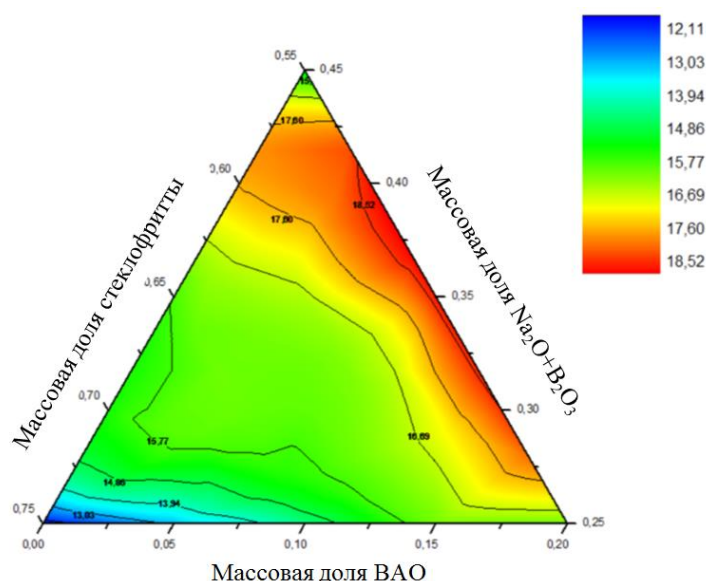


Рисунок 3.9 – Скорость изменения вязкости БСС
в диапазоне температур от 900 до 1000 °С

Состав сравнения № 16 имеет значение скорости изменения вязкости 16,05 в диапазоне температур от 900 до 1000 °С. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Математические модели, отражающие зависимости скорости и степени БСС четвертой серии

Растворимость стекломатрицы оценивали по скорости и степени выщелачивания ионов Na, B, Si, Cs и Sr. Na, B и Si, которые составляют основу стекла – на их долю приходится от 69 до 89 % по массе, а содержание Cs и Sr нормируется в соответствии с требованиями [4]. Степень выщелачивания – величина ненормируемая, однако позволяет более точно охарактеризовать химическую устойчивость матрицы.

Необходимо отметить, что для исследуемых стекол скорость выщелачивания оценивали на 7 сутки, так как значения скорости выщелачивания за первые сутки не показательны ввиду повышенного смыва элементов с поврежденного поверхностного слоя, значения скорости выщелачивания за последние сутки не показательные ввиду того, что у «плохого» стекла основная часть компонентов к этому моменту может вымыться. Значения коэффициентов полинома для каждой точки симплекс-решетчатого плана при выщелачивании ионов Na, B, Si, Cs и Sr из нетермообработанных стекол приведены в приложении В. Математические модели, отражающие зависимость скорости и степени выщелачивания Na от состава нетермообработанных стекол, представлены на рисунках 3.10 и 3.11.

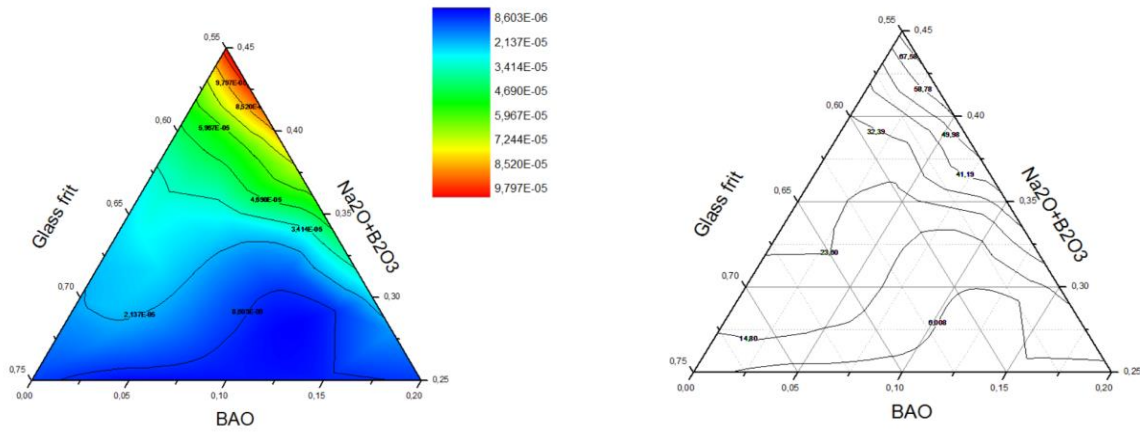


Рисунок 3.10 – Скорость выщелачивания Na из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут, г/(см²·сут)

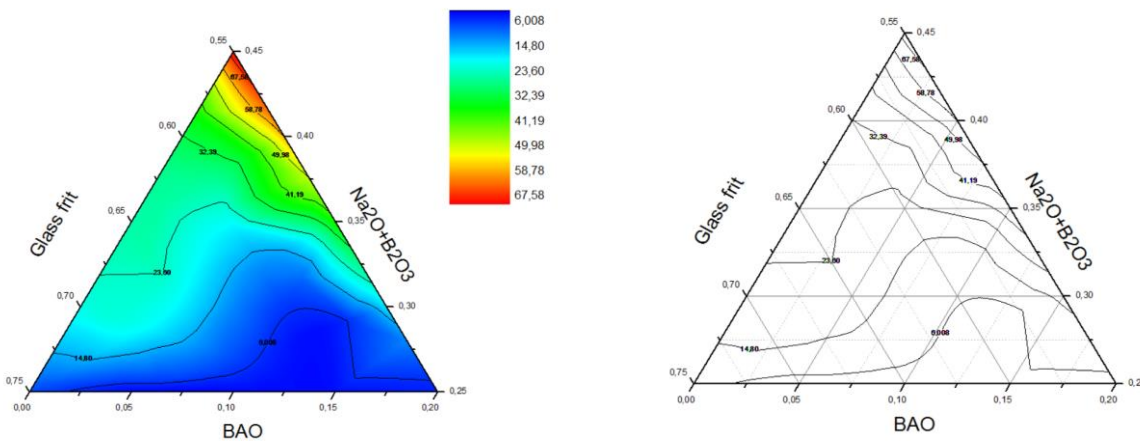


Рисунок 3.11 – Степень выщелачивания Na из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут, %

Следует отметить, что химически устойчивые составы по показателям скорости и степени выщелачивания натрия отмечаются в области, в которой массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 62,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %. Существенное увеличение скорости и степени выщелачивания ионов натрия наблюдается в составах, в которых массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 37,5 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 57,5 %, ВАО – от 0 до 7,5 %.

Состав сравнения № 16 имеет скорость выщелачивания ионов натрия из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут $1,12 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) и степень выщелачивания натрия из нетермообработанного

стекла в бидистиллированную воду за 91 сут 9,03 %. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Диаграммы выщелачивания ионов бора из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунках 3.12 и 3.13. Исходя из данных математических моделей, можно отметить, что выщелачивание ионов бора в бидистиллированной воде конгруэнтно с выщелачиванием ионов натрия. Максимальное значение показателей выщелачивания наблюдается в области, где повышенное содержание Na_2O и B_2O_3 (от 37,5 до 45 %) и минимальное содержание стеклофритты (от 55 до 57,5 %) и ВАО (от 0 до 7,5 %).

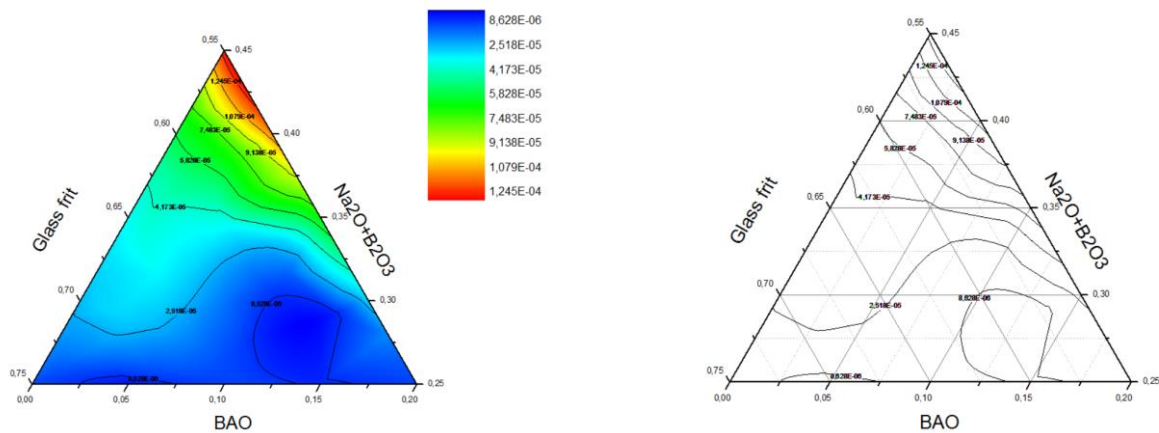


Рисунок 3.12 – Скорость выщелачивания В из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут, г/(см²·сут)

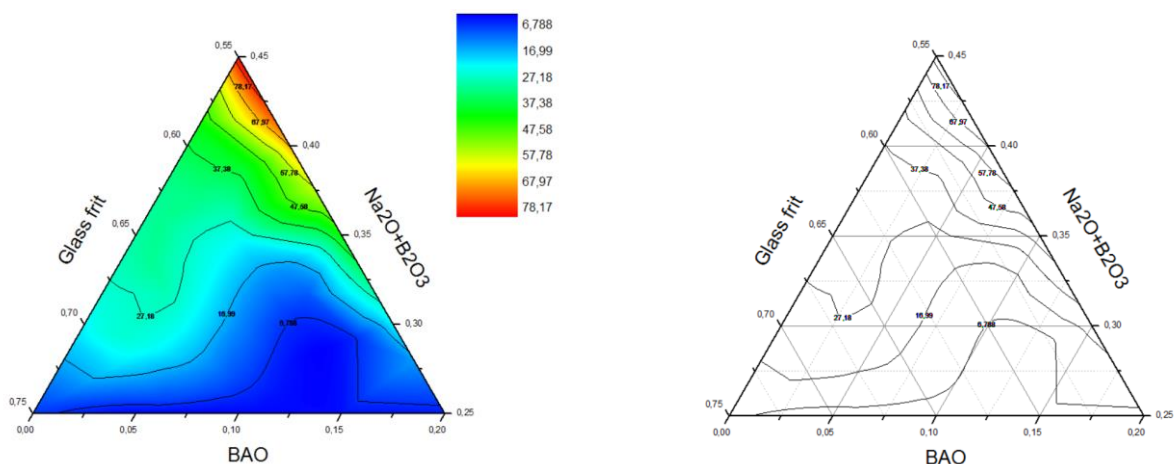


Рисунок 3.13 – Степень выщелачивания В из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут, %

Химические устойчивые составы по скорости и степени выщелачивания бора отмечают в области, в которой массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 62,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %. Состав сравнения № 16 имеет скорость выщелачивания ионов бора из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут $2,29 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) и степень выщелачивания бора из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут – 11,53 %. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Диаграммы выщелачивания ионов кремния из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунках 3.15 и 3.16. На диаграмме выщелачивания кремния из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 67,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %. Наиболее высокие показатели выщелачивания Si характерны для области с массовой долей Na_2O и B_2O_3 от 40 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, ВАО – от 0 до 5 %.

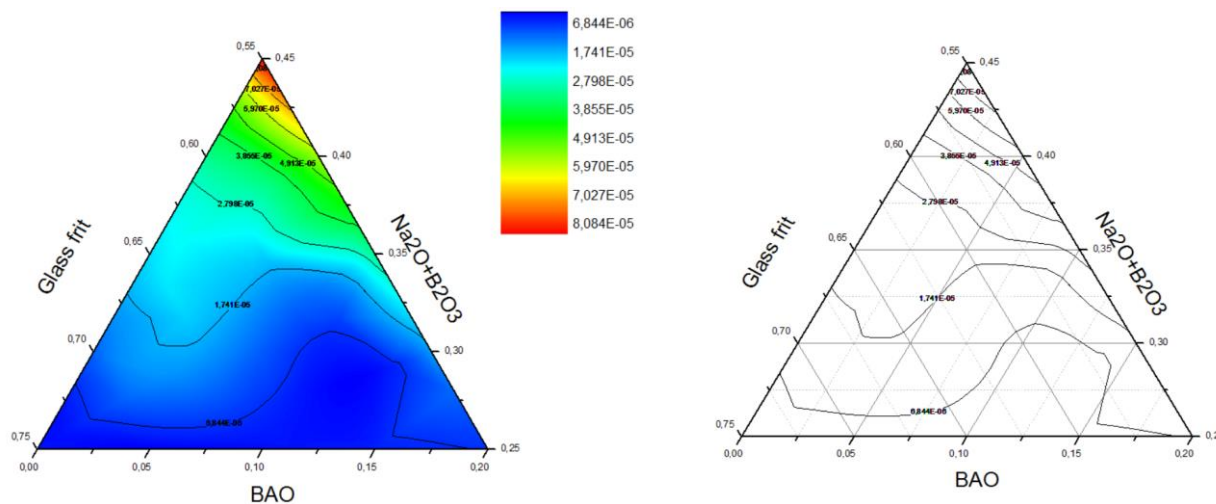


Рисунок 3.14 – Скорость выщелачивания Si из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут, г/(см²·сут)

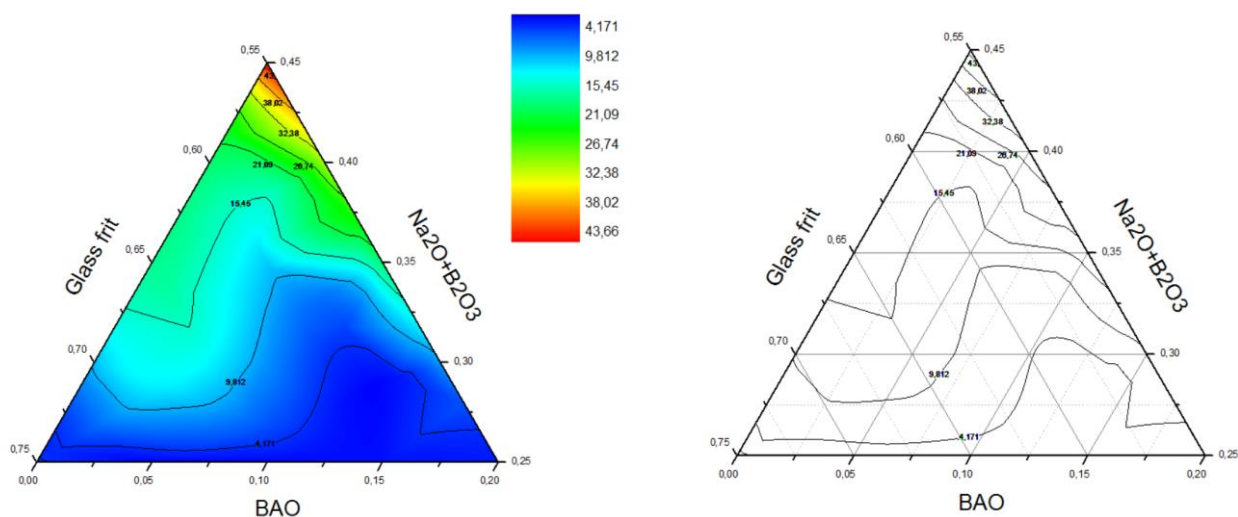


Рисунок 3.15 – Степень выщелачивания Si из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут, %

Состав сравнения № 16 имеет скорость выщелачивания ионов кремния из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут $9,85 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) и степень выщелачивания кремния из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут – 8,46 %. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Диаграммы выщелачивания ионов цезия из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунках 3.16 и 3.17. На диаграмме выщелачивания цезия из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая Na₂O и B₂O₃ от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 67,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %. Наиболее высокие показатели выщелачивания цезия характерны для области с массовой долей Na₂O и B₂O₃ от 40 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, ВАО – от 0 до 5 %. Стоит отметить, что выщелачивание цезия идет конгруэнтно выщелачиванию натрия.

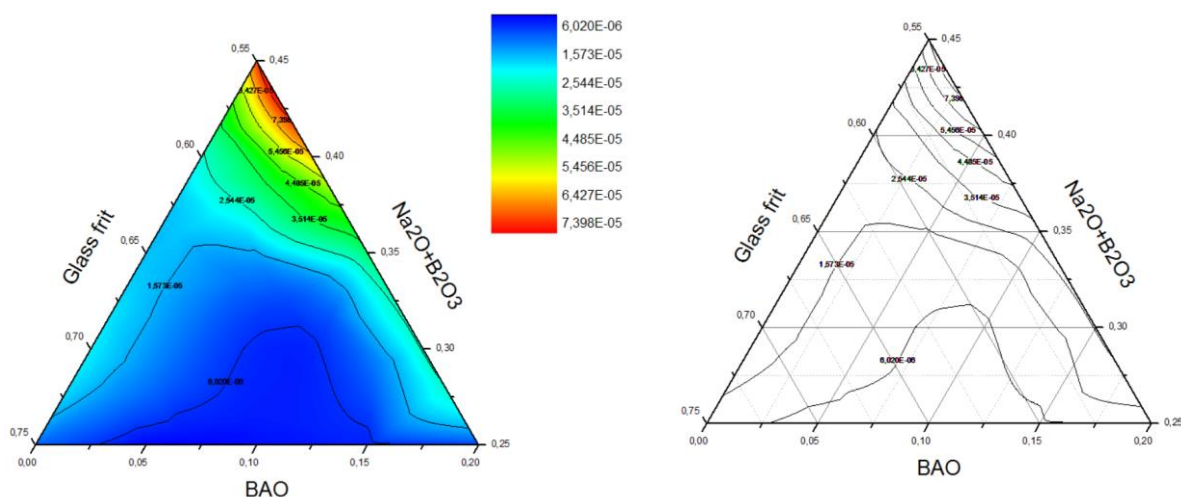


Рисунок 3.16 – Скорость выщелачивания Cs из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут, г/(см²·сут)

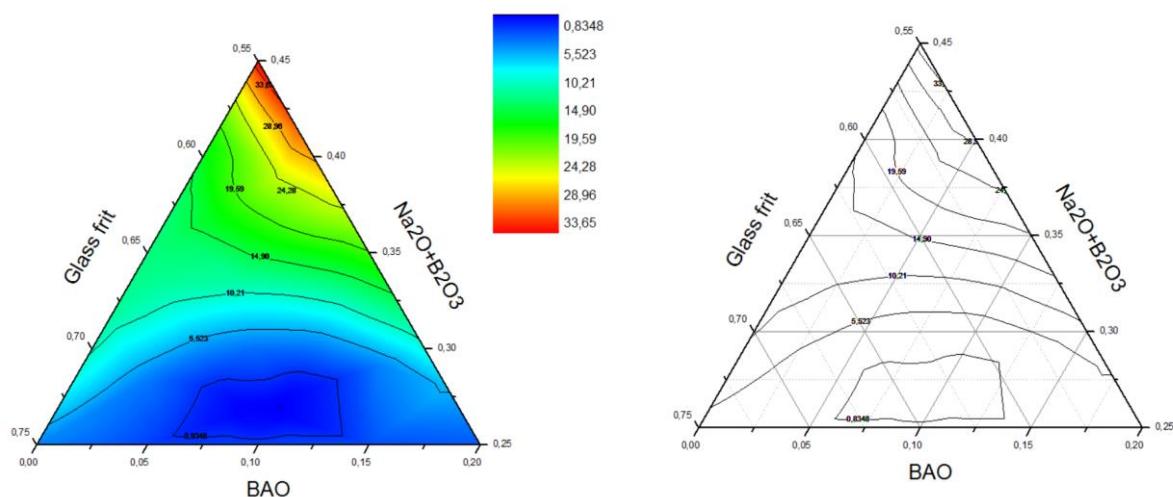


Рисунок 3.17 – Степень выщелачивания Cs из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут, %

Состав сравнения № 16 имеет скорость выщелачивания ионов цезия из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут $3,03 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) и степень выщелачивания цезия из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут – 10,43 %. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Диаграммы выщелачивания ионов стронция из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунках 3.18 и 3.19. На диаграмме выщелачивания стронция из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 67,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %. Наиболее высокие показатели выщелачивания стронция характерны для области с массовой долей Na_2O и B_2O_3 от 40 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, ВАО – от 0 до 5 %.

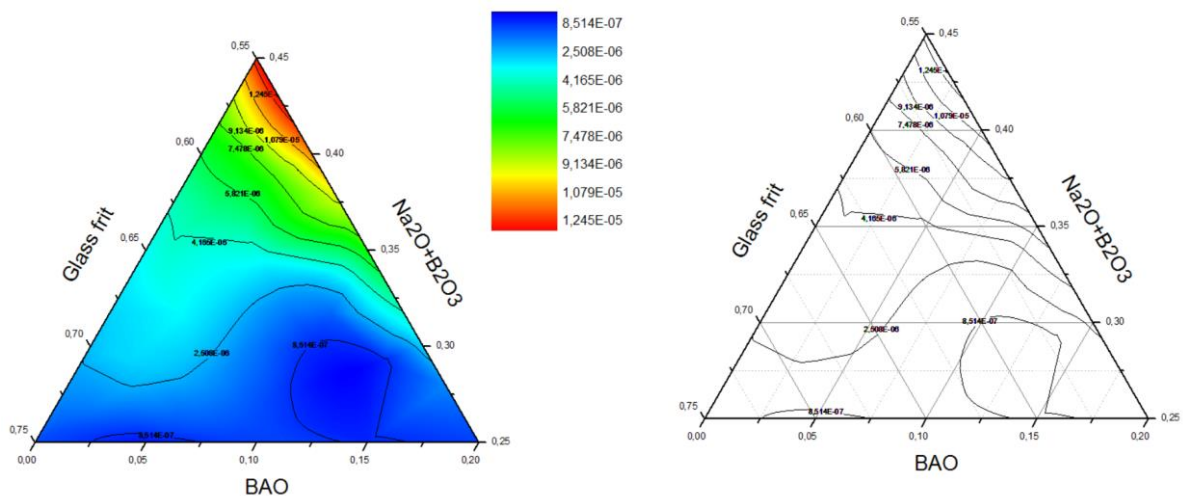


Рисунок 3.18 – Скорость выщелачивания Sr из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут, г/(см²·сут)

Состав сравнения № 16 имеет скорость выщелачивания ионов стронция из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду на 7 сут $1,01 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут) и степень выщелачивания стронция из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут – 9,33 %. Полученный результат коррелирует с результатом в построенной модели. Таким образом показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

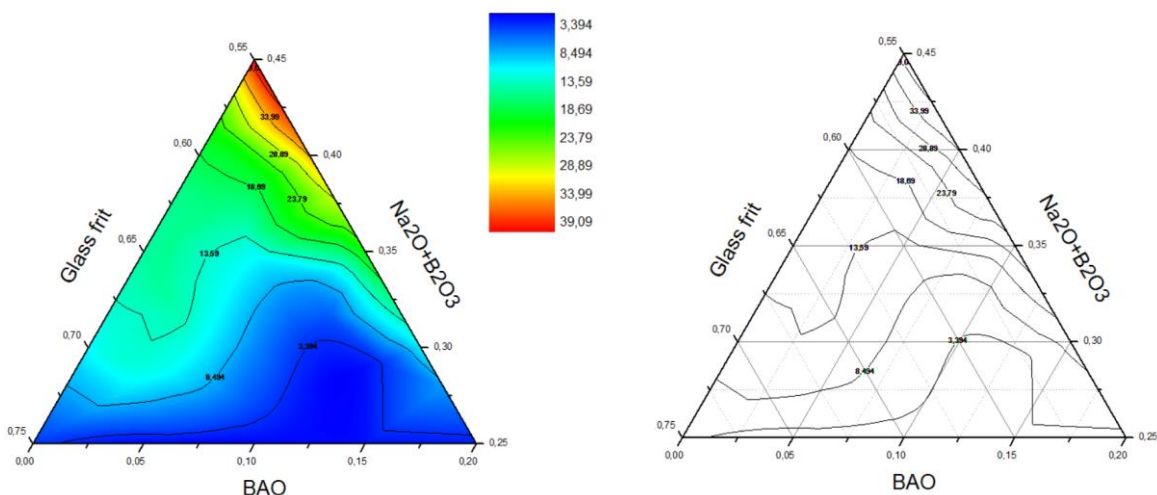


Рисунок 3.19 – Степень выщелачивания Sr из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду за 91 сут, %

Проведено исследование химической стойкости БСС выбранной области составов с использованием метода математического планирования эксперимента на симплексе. Получены соответствующие математические модели. На основании анализа результатов выщелачивания ионов Na, B, Si, Cs и Sr из нетермообработанного стекол в условиях бидистиллированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область составов, которая характерна для показателей выщелачивания всех указанных элементов:

- массовая доля Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5 %;
- массовая доля стеклофритты от 67,5 до 75 %;
- массовая доля ВАО от 0 до 20 %.

Проведена оценка адекватности полученной математической модели по критерию Стьюдента на основании экспериментальных данных в дополнительной точке (состав № 16). Показано, что полученные полиномиальные уравнения позволяют с заданной точностью прогнозировать результат.

Определение водостойкости состава БСС № 13

После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, Na_2O и B_2O_3 в составе БСС методом математического симплекс-планирования был выбран химически устойчивый состав БСС – состав № 13. Данный состав является оптимально лежащим в области наибольшей

химической стойкости. Показатели скорости и степени выщелачивания элементов из данного БСС приведены в таблицах 3.16 и 3.17, а их кинетические зависимости – в приложении Г. Согласно требованиям [4] и полученным результатам БСС состава № 13 является химически устойчивым, так как скорость выщелачивания цезия и стронция меньше указанных в нормативе величин ($1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), соответственно, а для неодима (аналог Pu) на 1 сут она составляет $1,8 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания Nd за 91 сут не превышает 0,027 %.

Таблица 3.16 – Результаты определения скорости выщелачивания элементов из нетермообработанного стекла состава № 13

Длительность выщелачивания, сут	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)					
	Na	B	Si	Sr	Cs	Nd
1	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$
7	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
10	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
14	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
21	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
28	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
35	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$
56	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
91	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Таблица 3.17 – Результаты определения степени выщелачивания элементов из нетермообработанного стекла состава № 13

Длительность выщелачивания, сут	Степень выщелачивания, %					
	Na	B	Si	Sr	Cs	Nd
1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,002
3	0,5	0,5	0,3	0,1	0,2	0,004
7	0,8	0,9	0,6	0,2	0,4	0,005
10	1,1	1,2	0,8	0,3	0,5	0,006
14	1,5	1,6	1,1	0,5	0,7	0,007
21	2,1	2,6	1,5	0,6	1,1	0,009
28	2,6	3,2	1,9	0,8	1,5	0,012
35	3,1	3,8	2,2	1,0	1,8	0,015
56	4,5	5,0	3,1	1,5	2,6	0,021
91	6,6	6,7	4,4	2,1	3,7	0,027

Определение однородности БСС четвертой серии

По результатам РФА (приложении Д) было установлено, что все исследуемые образцы БСС являются рентгеноаморфными, не содержат в своем составе кристаллических включений. Дифрактограммы имеют характерный вид – широкую линию (галло) с угловой шириной $2\theta = 10-20^\circ$. Такие отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. Положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию.

3.5 Определение свойств боросиликатных стекол для крайних точек симплекс-треугольника и состава № 13

Результаты определения термических превращений стекол

После плавления БСС № 1 образовалось стекло зеленого цвета без трещин с включением газовых пузырей. Результаты ДТА БСС № 1 представлены на рисунке 3.20.

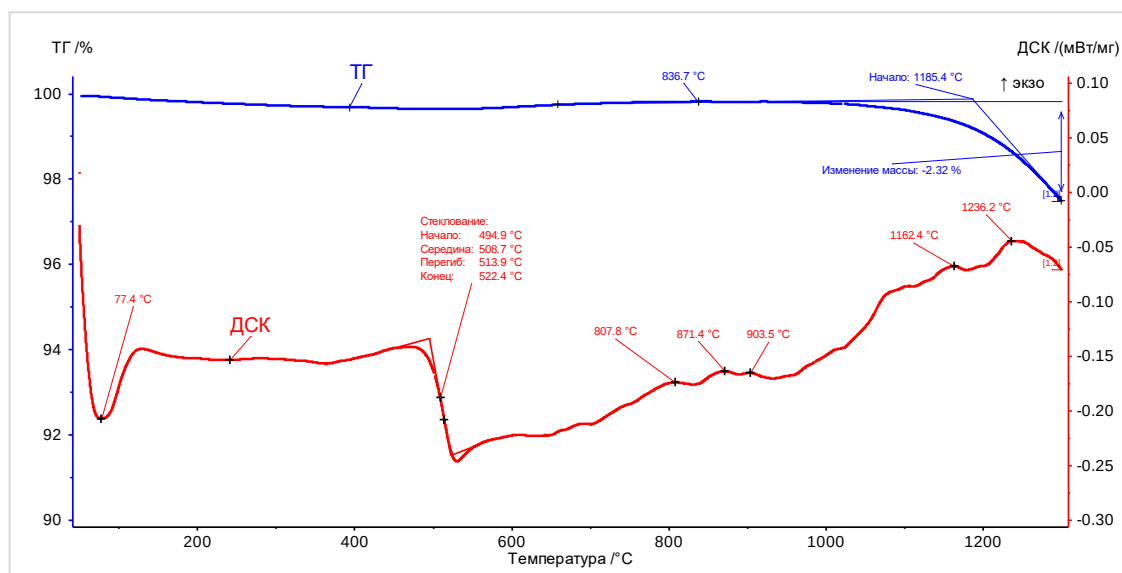


Рисунок 3.20 – Дериватограмма БСС состава № 1

При анализе дериватограммы можно сделать вывод, что эндотермический пик с максимумом в точке 77,4 °C может быть связан с испарением воды, сорбированной на поверхности образца (из воздуха). При температуре от 494,9 до 522,4 °C

происходит фазовый переход второго рода, определяющий процесс размягчения стекла. При дальнейшем увеличении температуры от 522,4 до 1236,2 °С кривая ДСК постепенно возрастает, что показывает преобладание проходящих в стекле экзотермических реакций (процессов кристаллизации). В интервале температур от 1236,2 до 1300 °С ход кривой ДСК изменяется на убывание, что может быть объяснено преобладанием эндотермических реакций (плавлением кристаллических фаз). Кривая ТГ в диапазоне температур от 836,7 до 1300 °С по нарастающей убывает, и с температуры 1185,4 °С начинается изменение массы пробы, что подтверждается появлением газовых пузырей в остывшей пробе. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 2,3 %.

Результаты ДТА БСС № 2 представлены на рисунке 3.21. Установлено, что после завершения процесса размягчения в тигле образовалось прозрачное бесцветное стекло, без трещин и с включением множества мелких газовых пузырей.

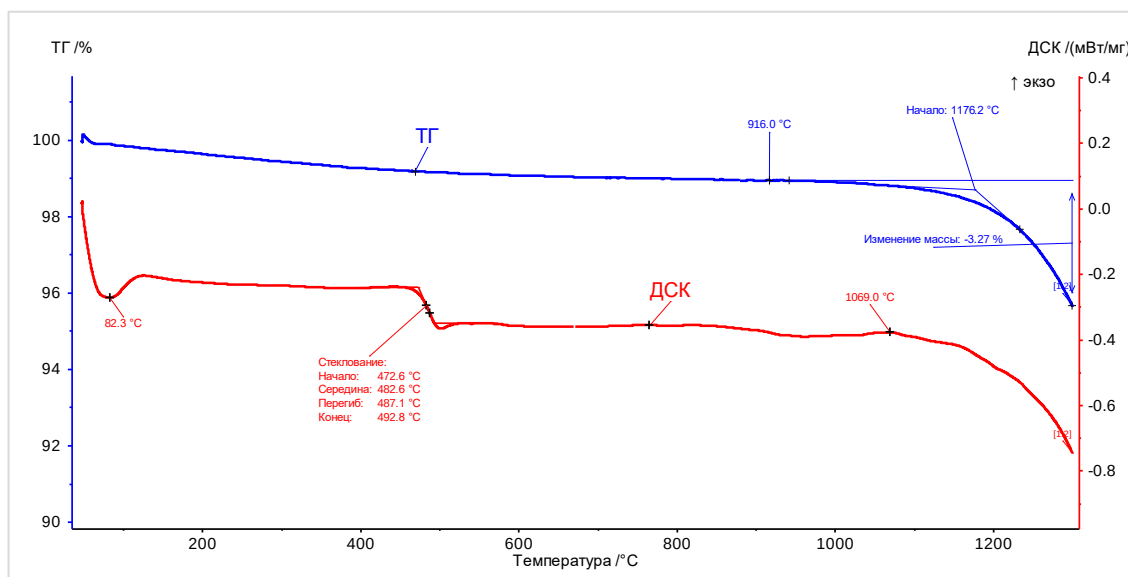


Рисунок 3.21 – Дериватограмма БСС состава № 2

При анализе данной дериватограммы показано, что эндотермический пик с максимумом при температуре 82,3 °С связан с испарением воды, сорбированной на поверхности образца. При температуре от 472,6 до 492,8 °С наблюдается фазовый переход второго рода, определяющий процесс размягчения стекла. При дальнейшем увеличении температуры от 492,8 до 1069 °С кривая ДСК имеет преимущественно горизонтальное расположение. В интервале температур от 1069 до 1300 °С ход кривой

ДСК изменяется на убывание, что указывает на преобладание эндотермических реакций в процессе размягчения стекла. Кривая ТГ в диапазоне температур от 916 до 1300 °С по нарастающей убывает, и с температуры 1176,2 °С начинается изменение массы пробы, что также подтверждается появлением газовых пузырей в остывшем образце стекла. Потеря массы в данном температурном интервале составила 3,3 %.

Результаты ДТА БСС состава № 3 представлены на рисунке 3.22. После завершения процесса размягчения и остывания в тигле образовалось полупрозрачное стекло белого цвета без трещин с включением множества мелких газовых пузырей.

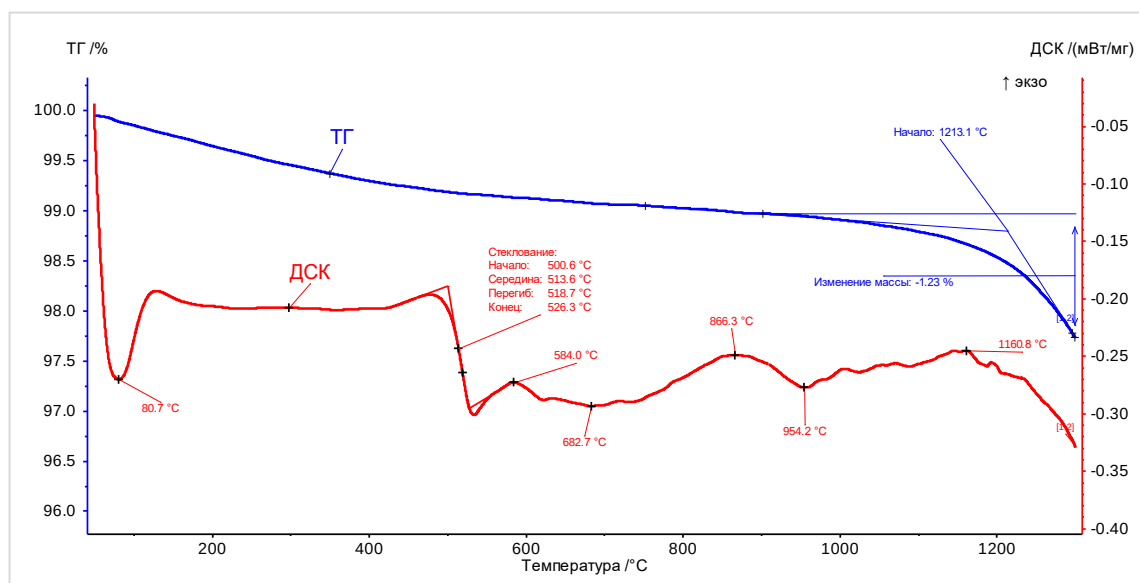


Рисунок 3.22 – Дериватограмма БСС состава № 3

Установлено, что эндотермический пик с максимумом в точке 80,7 °С связан с испарением воды, сорбированной на поверхности образца. При температуре от 500,6 до 526,3 °С происходит фазовый переход второго рода, определяющий процесс размягчения стекла. При дальнейшем увеличении температуры от 526,3 до 1160,8 °С кривая ДСК горизонтальна и с небольшими по величине пиками возможной кристаллизации малых количеств компонентов образца. В интервале температур от 1160,8 до 1300 °С ход кривой ДСК изменяется на убывание, что указывает на преобладание эндотермических реакций. Кривая ТГ в диапазоне температур от 916 до 1300 °С по нарастающей убывает, и с температуры 1213,1 °С начинается изменение массы пробы, что подтверждается появлением газовых пузырей в стекле остывшей пробы. Потеря массы в данном температурном интервале равна 1,2 %.

Результаты ДТА БСС состава № 13 представлены на рисунке 3.23. После завершения процесса размягчения в тигле образовалось прозрачное стекло зеленого цвета без трещин и с включением множества газовых пузырей разного объема.

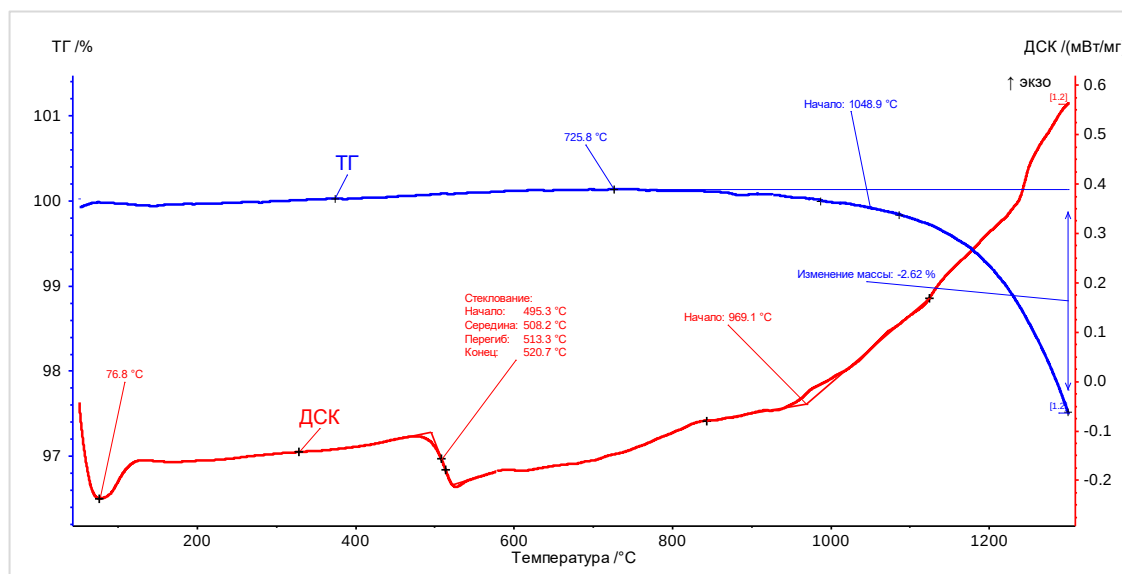


Рисунок 3.23 – Дериватограмма БСС состава № 13

Показано, что эндотермический пик с максимумом в точке 76,8 °C связан с процессом испарения сорбированной на поверхности образца воды. При температуре от 495,3 до 520,7 °C наблюдаем процесс размягчения стекла, соответствующий фазовому переходу второго рода. При дальнейшем увеличении температуры от 520,7 до 969,1 °C кривая ДСК приобретает горизонтальную форму с небольшими по величине пиками возможной кристаллизации малых количеств компонентов образца. В интервале температур от 969,1 до 1300 °C кривая ДСК резко возрастает. Это может указывать на прохождение экзотермических реакций образования кристаллической фазы в образце стекла. Кривая ТГ в диапазоне температур от 725,8 до 1300 °C по нарастающей убывает, и с температуры 1048,9 °C начинается изменение массы пробы, что подтверждается появлением газовых пузырей в тигле с остывшим стеклом пробы. Потеря массы в данном температурном интервале составила 2,62 %.

Сводные данные параметров процесса размягчения образцов стекол для наглядности приведены в таблице 3.18. Их анализ показал, что для БСС составов № 1 и № 13 процессы размягчения совпадают, размягчение БСС состава № 2 происходит при температуре на 26 °C ниже, а БСС состава № 3 на 5 °C выше по

сравнению со стеклами состава № 1 и № 13. При температуре более 1200 °С все БСС теряют массу.

Таблица 3.18 – Сводная таблица параметров процесса размягчения образцов стекол

Параметр процесса размягчения	Номер состава стекла			
	1	2	3	13
Температура начала процесса размягчения, °С	494,9	472,6	500,6	495,3
Температура середины процесса размягчения, °С	508,7	482,6	513,6	508,2
Температура перегиба кривой процесса размягчения, °С	513,9	487,1	518,7	513,3
Температура окончания процесса размягчения, °С	522,4	492,8	526,3	520,7
Температура начала потери массы, °С	1185,4	1176,2	1213,1	1048,9
Потеря массы, %	2,32	3,27	1,23	2,65

Потеря массы БСС может быть обусловлена газовыделением при повторном нагревании стекол. Стоит отметить, что при температуре потери массы, приведенной в таблице 3.18, вязкость расплавов стекол находятся ниже 10 дПа·с. Согласно термическому анализу, температура стеклования исследуемых БСС находится в диапазоне от 500 до 530 °С.

Результаты определения термической устойчивости стекол РФА

По результатам РФА установлено, что все термообработанные образцы БСС при температуре 430 °С, которая на 100 °С ниже температуры стеклования (530 °С), в соответствии с нормативными требованиями [4] являются рентгеноаморфными. Данный результат свидетельствует о термической устойчивости исследованных стекол. Внешний вид термообработанных БСС представлен на рисунке 3.24, их дифрактограммы – в приложении Е.



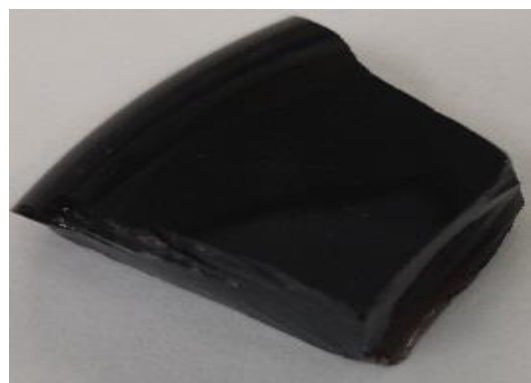
а



б



в



г

а – внешний вид термообработанного БСС состава № 1; б – внешний вид термообработанного БСС состава № 2; в – внешний вид термообработанного БСС состава № 3; г – внешний вид термообработанного БСС состава № 13

Рисунок 3.24 – Внешний вид термообработанных БСС

Результаты определения однородности

Для количественной оценки однородности исследуемых стекол по данным РСМА об их элементном составе вычисляли коэффициент вариации содержания анализируемых компонентов. Полученные данные приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Коэффициент вариации содержания химических элементов, входящих в состав исследуемых образцов, %

Номер состава	Коэффициент вариации, %																
	O	Si	Al	Ti	Na	Ca	Mg	Sr	Cs	Zr	Mo	La	Ce	Nd	Ni	Cr	Fe
1	0,20	0,79	8,08	0,54	0,98	2,98	3,54	7,49	2,53	2,34	0,34	0,22	3,22	0,97	0,16	0,65	2,16
2	0,16	0,30	1,63	0,76	1,53	0,83	0,98	3,25	2,05	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,11	0,56	4,15	0,98	0,49	1,49	1,81	2,14	1,44	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,20	0,57	3,69	0,70	0,80	1,49	2,39	6,40	2,11	1,40	1,12	0,13	1,45	0,89	0,32	0,87	2,23

По результатам, приведенным в таблице 3.19, образцы однородны по химическому составу, так как равномерность состава исследуемых стекол по макрокомпонентам находится в пределах 10 %, что соответствует нормативными требованиями [4].

Результаты определения плотности

Средние значения плотности исследуемых стекол приведены в таблице 3.20. Плотность исследуемых БСС лежит в интервале от 2,488 до 2,558 г/см³ и повышается с увеличением содержания компонентов ВАО в них.

Таблица 3.20 – Средние значения плотности исследуемых стекол

Номер состава	Содержание компонентов ВАО, %	Среднее значение плотности, г/см ³
1	20	2,558
2	0	2,488
3	0	2,507
13	10	2,534

Результаты определения прочности при сжатии

Результаты исследований прочности на сжатие БСС представлены в таблице 3.21. Средние значения предела прочности для каждого состава стекол превышают 41 МПа, что удовлетворяет требованиям [4]. Наибольшее значение характерно для выбранного оптимального состава.

Таблица 3.21 – Результаты исследований прочности на сжатие БСС

Номер состава	Диаметр, мм	Площадь, мм ²	Среднее значение разрушающего усилия, кгс	Среднее значение предела прочности, МПа
1	18,0	254,3	1304,6	50,3
2	18,0	254,3	1236,0	47,7
3	18,0	254,3	2047,3	79,0
13	18,0	254,3	2376,6	91,7

3.6 Результаты определения структуры стекол методом инфракрасной спектроскопии

Все полосы поглощения имеют большую полуширину, хорошо выраженную

интенсивность и асимметричную форму, связанную с вкладом нескольких видов колебаний. ИК спектры пропускания синтезированных образцов БСС (составы 1, 2, 3, 4, 8, 13) представлены на рисунке 3.25.

Поглощение в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ всех ИК спектров определяется полосой поглощения с максимумом около 430 см^{-1} , обусловленной деформационными колебаниями мостиков Si(Al, B)–O–Si . Асимметричная широкая полоса $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ связана с деформационными модами колебаний в планарных треугольниках $[\text{BO}_3]$, валентными колебаниями связи Al–O в тетраэдрах $[\text{AlO}_4]^-$ и валентными колебаниями мостиков –Si–O–Si– , в определенной степени, отражающими долю немостиковых связей O–Si– . В области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ всех приведенных ИК спектров доминирует интенсивная полоса поглощения с максимумом около 1000 см^{-1} . Эта полоса имеет сложную форму и фактически является суперпозицией нескольких компонентов, соответствующих антисимметричным валентным колебаниям связи B–O в тетраэдрах $[\text{BO}_4]^-$ ($880\text{--}920\text{ см}^{-1}$), немостиковым связям Si–O– ($950\text{--}980\text{ см}^{-1}$) и мостиковым связям Si(Al)–O–Si(B) (около 1050 см^{-1}). В области $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения с максимумом около 1400 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями планарных треугольников $[\text{BO}_3]$.

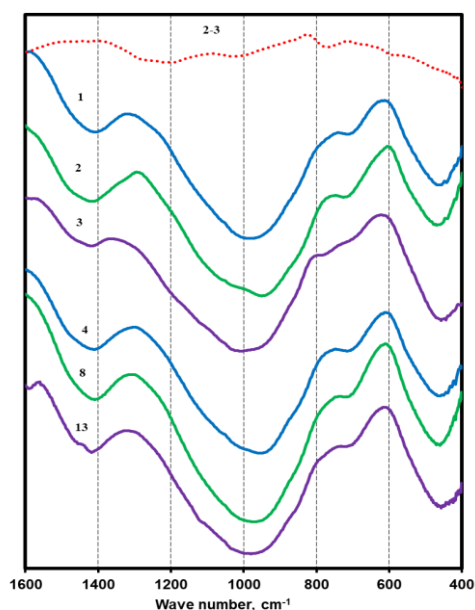


Рисунок 3.25 – ИК спектры нетермообработанных образцов БСС в диапазоне $1600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (цифры кривых соответствуют составам БСС)

Изменение формы полосы в области 400-600 см^{-1} всех ИК спектров можно отнести к изменению доли атомов Si, B и Al в составе. Значительное изменение формы широкой полосы 700-800 см^{-1} в спектре образца 3 указывает на рост доли тетраэдрах $[\text{AlO}_4]^-$ и планарных треугольников $[\text{BO}_3]$ вследствие перераспределения катионов Na^+ в роли компенсатора избыточного заряда между B и Al в тетраэдрической координации. Наблюдаемое всех приведенных ИК спектрах изменение формы полосы 800-1200 см^{-1} интерпретировано как проявление меньшей доли тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ и увеличение доли мостиковых связей $\text{Si}(\text{Al})\text{--O--Si}$.

Уменьшение интегральной интенсивности полос поглощения с максимумом около 750, 880–920 см^{-1} и 1400 см^{-1} в ИК спектрах образца № 3 указывает на более низкую долю треугольников $[\text{BO}_3]$ в структуре этого стекла. Этому хорошо соответствует самое низкое содержание B_2O_3 в его составе. Дополнительная полоса с максимумом около 790 см^{-1} и широкое плечо около 1200 см^{-1} полоса поглощения с максимумом около 1000 см^{-1} в спектре этого образца может соответствовать увеличению доли немостиковых связей O--Si-- вследствие большого содержания катионов-модификаторов.

Все синтезированные БСС демонстрируют стеклообразное состояние. Неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов характеризуется высокой химической однородностью и состоит из симметричных $[\text{BO}_3]$ и тетраэдрических $[\text{BO}_4]^-$ боратных единиц и алюминатных тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$. Определенная часть боратных структурных единиц, объединена в боратные надструктурные группировки с одним тетраэдром $[\text{BO}_4]^-$. Замена Na_2O на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, предполагает определенное перераспределение модифицирующих катионов между боратными структурными единицами, но не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла.

3.7 Определение свойств боросиликатных стекол для состава № 13

Результаты определения химической устойчивости термообработанного стекла

Показатели скорости и степени выщелачивания термообработанного БСС состава № 13 приведены в таблицах 3.22 и 3.23. Согласно требованиям [4] и полученным результатам данное стекло является устойчивым, так как скорость выщелачивания Cs и Sr меньше указанных в нормативе величин ($1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)).

Скорость выщелачивания неодима (аналог Pu) из термообработанного стекла состава № 13 на 1 сут составляет $2,9 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания неодима за 91 сут не превышает 0,025 %.

Таблица 3.22 – Результаты определения скорости выщелачивания элементов из термообработанного стекла состава № 13

Длительность выщелачивания, сут	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)					
	Na	B	Si	Sr	Cs	Nd
1	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
7	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$
10	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
14	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
21	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
28	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
35	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
56	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
91	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Таблица 3.23 – Результаты определения степени выщелачивания элементов из термообработанного стекла состава № 13

Длительность выщелачивания, сут	Степень выщелачивания, %					
	Na	B	Si	Sr	Cs	Nd
1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,001
3	0,6	0,8	0,2	0,3	0,3	0,002
7	0,9	0,9	0,7	0,4	0,5	0,004
10	1,3	1,1	0,9	0,4	0,5	0,005
14	1,5	1,5	1,3	0,5	0,6	0,006
21	2,3	1,7	1,7	0,6	0,7	0,008

Окончание таблицы 3.23

Длительность выщелачивания, сут	Степень выщелачивания, %					
	Na	B	Si	Sr	Cs	Nd
28	2,8	2,7	1,9	0,7	1,2	0,011
35	3,7	3,2	2,5	0,9	1,5	0,012
56	4,4	4,7	3,0	1,1	2,1	0,017
91	5,7	6,1	4,1	1,7	3,1	0,025

Сравнивая полученные данные с результатами химической устойчивости нетермообработанного стекла состава № 13, можно сделать вывод о том, что химическая устойчивость термообработанного БСС № 13 не изменяется по сравнению с результатами, полученными для нетермообработанного стекла состава № 13. Полученные результаты свидетельствуют, что БСС № 13 является термически устойчивым.

Результаты определения термического коэффициента линейного расширения

Результаты измерений термического коэффициента линейного расширения представлены на рисунке 3.26. Анализ результатов прямого измерения на dilatометре DIL 402C с использованием абсолютного метода показал, что среднее экспериментальное значение ТКЛР образца БСС в диапазоне температур от 25 до 400 °C составило $8,94 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

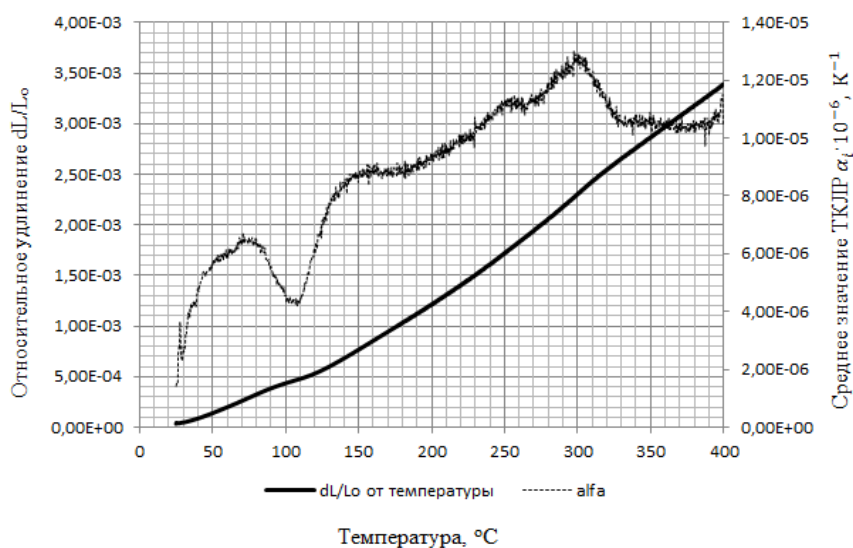


Рисунок 3.26 – Характерная dilatометрическая кривая БСС состава № 13 изменения среднего ТКЛР $\alpha_i \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$ и относительного удлинения dL/L_0 от температуры

Тепловое расширение стекол обусловлено изменением средних расстояний между атомами без изменения структуры стекла. В интервале стеклования и выше к этому расширению добавляется изменение размеров за счет структурных изменений (например, температурных флуктуаций плотности, изменения координации по кислороду, образования и диссоциации структурных группировок), что приводит к возрастанию коэффициента линейного или объемного расширения.

Результаты определения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости

Результаты определения теплофизических характеристик БСС № 13 приведены в таблице 3.24. Теплоемкость с повышением температуры увеличивается, причем до температуры размягчения/стеклования (t_g) она увеличивается незначительно, а в интервале внутриструктурных превращений, когда в стеклах протекают дезагрегационные процессы, она начинает быстро возрастать. Для теплопроводности также наблюдается рост теплопроводности с увеличением температуры. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным, полученным в других работах [40, 111] и теоретическим знаниям [126].

Таблица 3.24 – Теплофизические характеристики для БСС № 13

Температура, °C	Стандарт	Плотность, г/см ³	Экспериментальное значение		Температуро- проводность, мм ² /с
			Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)	
156,6	In	2,53	0,987	1,13	0,467
231,9	Sn		1,065	1,17	0,448
271,4	Bi		1,099	1,20	0,445
419,5	Zn		1,193	1,26	0,431

3.8 Принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое боросиликатное стекло

По результатам выполненных экспериментальных работ предложена принципиальная технологическая иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое

боросиликатное стекло. Разработанная технологическая схема представлена на рисунке 3.27.

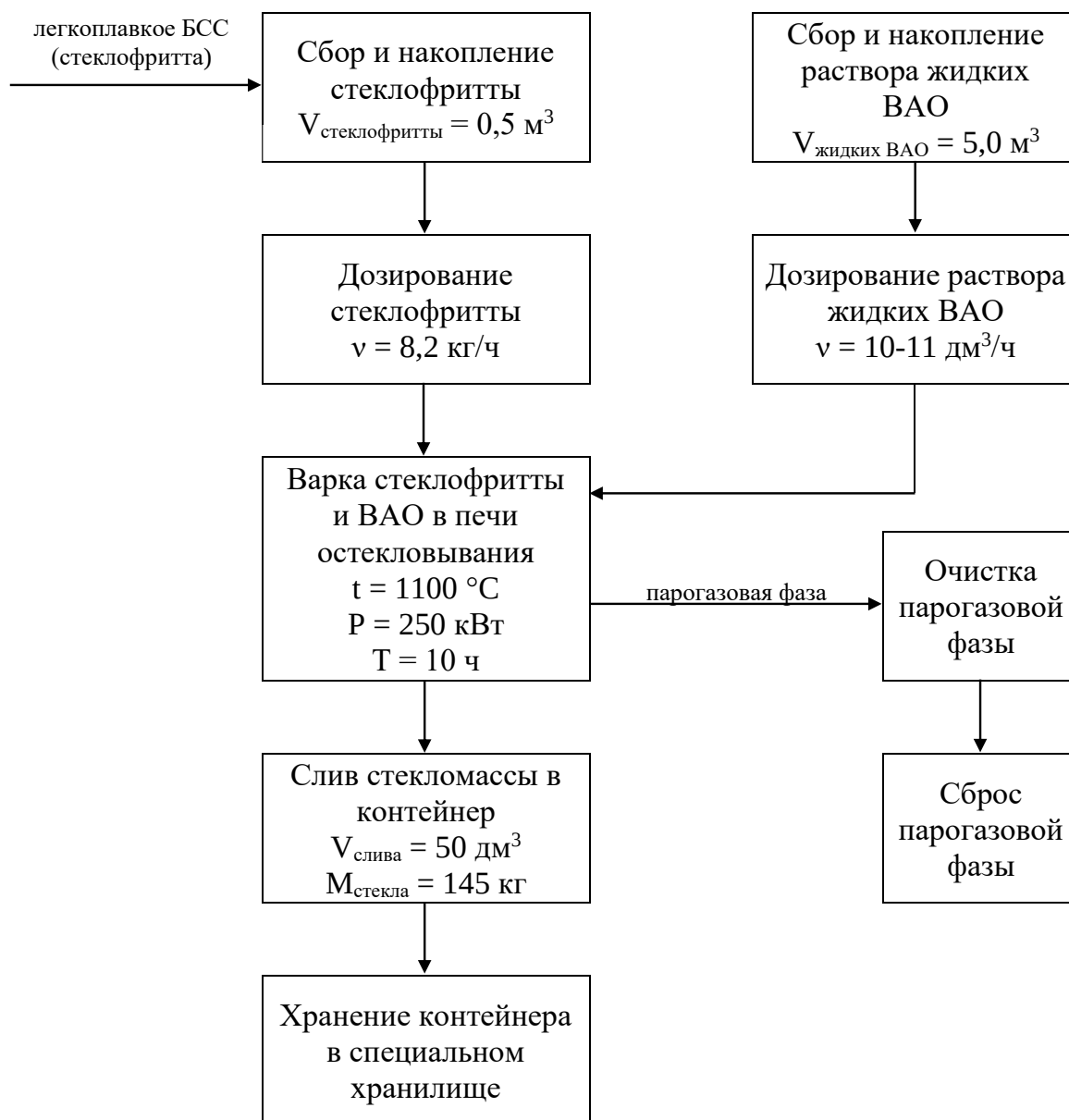


Рисунок 3.27 – Принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в разработанное легкоплавкое БСС

Технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое БСС состоит из следующих стадий:

- приготовление легкоплавкого БСС разработанного состава в виде стеклофритты;

- ручная загрузка стеклофритты ($0,5 \text{ м}^3$) из мешков объемом $0,038 \text{ м}^3$ в бункер объемом $0,6 \text{ м}^3$;
- сбор (накопление) исходного раствора жидких ВАО ($5,0 \text{ м}^3$) в аппарат-накопитель объемом $5,5 \text{ м}^3$;
- дозирование стеклообразующих компонентов в виде стеклофритты из бункера в печь остекловывания через крышку печи вибрационным дозатором, обеспечивающим скорость подачи стеклофритты $8,2 \text{ кг/ч}$;
- дозирование раствора жидких ВАО в подсводовое пространство печи на поверхность расплавленной стекломассы при помощи насоса-дозатора, обеспечивающим скорость подачи раствора от 10 до $11 \text{ дм}^3/\text{ч}$ (в подсводовом пространстве печи и на поверхности расплава происходят процессы испарения влаги, термического разложения солей компонентов раствора и их сплавления со стекломассой);
- варка стекломассы с жидкими ВАО в печи остекловывания прямого электрического нагрева при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (вязкость расплава $25 \text{ дПа}\cdot\text{с}$) при совокупной мощности нагревательных элементов 250 кВт в течение 10 часов;
- отвод образующейся парогазовой фазы на специализированную систему очистку с последующим сбросом очищенной парогазовой фазы в атмосферу;
- слив стекломассы объемом 50 дм^3 (145 кг) через сливную фильеру, нагреваемую индукционным способом в приемный контейнер из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т цилиндрической формы, объемом 62 дм^3 , установленный на специальную подкатную тележку со страховочным лотком из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т;
- хранение контейнера в специальном хранилище.

Выводы по главе 3

1. В ходе работы синтезированы легкоплавкие БСС системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{O}, \text{SrO}, \text{Cs}_2\text{O}, \text{ZrO}_2, \text{MoO}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) с различным соотношением стеклообразующих и

модифицирующих оксидов. С целью снижения температуры варки и увеличения химической устойчивости, исследовано влияние введения Li_2O и TiO_2 , за счет замещения Na_2O и увеличения SiO_2 . Установлено, что температура варки снижается на 150 °С, температурно-вязкостная кривая опускается в область существенно более низких температур (температура достижения значения вязкости 15 дПа·с практически снижается на 85 °С).

2. Разработан принцип построения математической симплекс-модели области исследуемых составов БСС, определены границы ее построения, мас. %: содержание компонентов ВАО в пересчете на оксиды изменяется от 0 до 20, смесь оксидов натрия и бора – от 25 до 45, стеклофритты – от 55 до 75. Для исследуемых составов БСС установлено, что все синтезированные стекла однородные, область с вязкостью от 35 до 100 дПа·с при температуре 1000 °С расположена там, где содержание Na_2O и B_2O_3 от 30 до 45 %, стеклофритты от 55 до 60 %, ВАО от 0 до 15 %, область с максимальными значениями относительной скорости изменения вязкости находится там, где содержание стеклофритты от 55 до 65 %, содержание Na_2O и B_2O_3 – от 25 до 35 % и содержание ВАО – от 10 до 20 %. На основании анализа результатов выщелачивания ионов Na, B, Si, Cs и Sr из нетермообработанных стекол определена наиболее химически устойчивая область в соответствии с требованиями [4], мас. %: содержание Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5, стеклофритты от 67,5 до 75, компонентов ВАО от 0 до 20.

3. Впервые по совокупности проведенных исследований с помощью математического симплекс планирования определена область рекомендуемых составов легкоплавкого БСС, обладающих приемлемыми значениями температуры варки, вязкости и химической устойчивости, мас. %: (47,8-59,8) SiO_2 – (2,5-3,1) Al_2O_3 – (1,8-2,2) MgO – (4,2-5,3) CaO – (1-1,2) TiO_2 – (2,8-3,5) Li_2O – (12,6-17,6) Na_2O – (12,3-17,2) B_2O_3 – (0,1-2,4) SrO – (0,1-1,5) Cs_2O – (0-3,2) ZrO_2 – (0-2,9) MoO_3 – (0-0,9) La_2O_3 – (0-3,6) CeO_2 – (0-2,9) Nd_2O_3 – (0-0,4) NiO – (0-0,5) Cr_2O_3 – (0-1,9) Fe_2O_3 . Установлено, что составы легкоплавких БСС из рекомендуемой области однородные, термически устойчивые, температура стеклования находится в диапазоне от 500 до 530 °С и зависит от содержания оксида кремния и

компонентов ВАО (при увеличении содержания одного и/или другого, температура стеклования увеличивается), истинная плотность лежит в интервале от 2,488 до 2,558 г/см³ и повышается с увеличением содержания компонентов ВАО, средние значения предела прочности для каждого состава стекол превышают 41 МПа, что удовлетворяет требованиям [4].

4. По совокупности проведенных исследований установлено, что легкоплавкие БСС из рекомендуемой области составов соответствуют установленным технологическим требованиям и требованиям, изложенным в НП-019-2015 [4]. Данные составы ранее не были описаны в научно-технической литературе, что представляет научный интерес в дальнейшем их изучении. Выбранный весьма широкий набор компонентов для имитации ВАО и их обоснованно взятое соотношение позволяет с достаточной степенью приближения воспроизвести влияние компонентов отходов на основные физико-химические свойства остеклованных ВАО. Это позволяет распространить полученные на стабильных модельных системах результаты на процесс отверждения реальных ЖРО.

5. На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое боросиликатное стекло.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ СТЕКОЛ

4.1 Определения коррозионных повреждений конструкционных материалов

Для исследований коррозионных показателей конструкционных материалов использовали материалы, перечень которых представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Перечень исследуемых образцов

Марка образца	Тип материала
БК-41	Плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор после окислительно-восстановительной плавки
ХКТ-30	Керамический хромалюмоцирконовый огнеупор
ШАБ-40	Бетон шамотный
ХН70Ю	Хром-никелевый сплав
12Х18Н10Т	Нержавеющая сталь

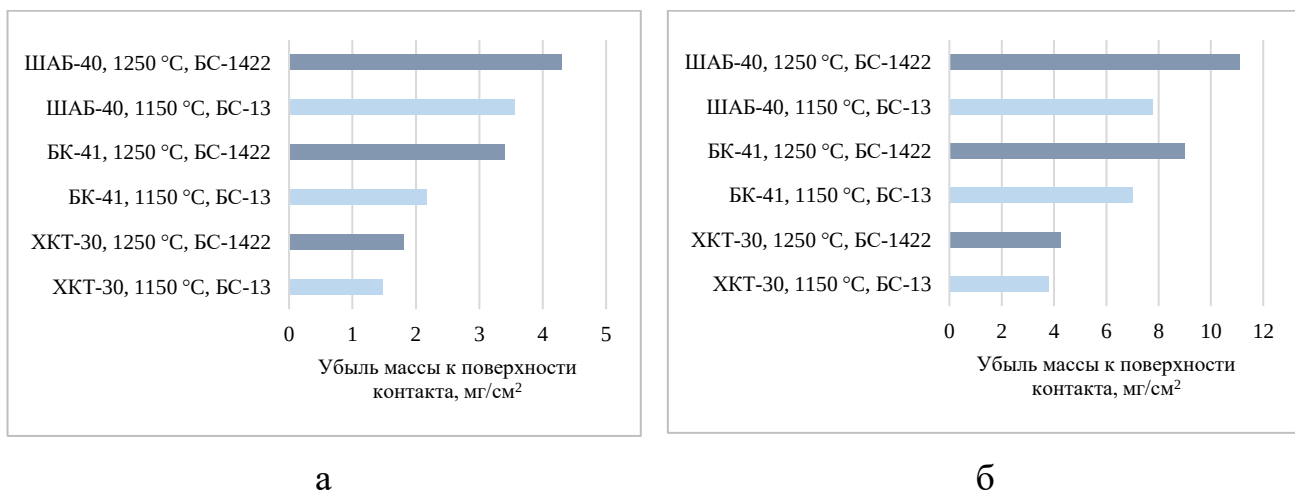
Выбор материалов для исследований коррозионных показателей обусловлен следующими причинами:

- БК-41 – является самым надежным, исследованным и применяемым в мире огнеупорным материалом для варочных бассейнов как газовых, так и электрических печей;
- ХКТ-30 – перспективный огнеупорный материал, который предполагается к использованию на малогабаритном плавителе дизайна ФГУП «ПО «Маяк»;
- ШАБ-40 – шамотный огнеупорный материал, который используется для варочного бассейна на опытной версии малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»;
- ХН70Ю – марка сплава, из которого выполнены электроды и сливная фильера малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»;
- 12Х18Н10Т – марка стали, из которой выполнены газоходы, обечайка, токоподводы, корпус и прочее периферийное оборудование малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Испытания проводили в расплаве БСС № 13, который входит в рекомендуемую область, и в расплаве сравнения (БС-1422) при следующих условиях:

- состав БСС № 13 (БС-13) из рекомендуемой области, вязкость – 15 дПа·с, температура – 1150 °С, продолжительность – 100 ч;
- состав БСС сравнения (БС-1422), вязкость – 15 дПа·с, температура – 1250 °С, продолжительность – 100 ч.

Вязкость расплава – один из основных факторов, определяющих коррозионную активность расплава по отношению к огнеупору. Именно поэтому в экспериментах со стеклами разных составов задавались условием одинаковой вязкости. Результаты коррозионных испытаний огнеупорных материалов в статическом и динамическом режимах представлены на рисунке 4.1, а внешний вид их образцов после динамических испытаний – рисунке 4.2.



а – убыль массы к поверхности контакта в статическом режиме, мг/см²;

б – убыль массы к поверхности контакта в динамическом режиме, мг/см²

Рисунок 4.1 – Результаты коррозионных испытаний огнеупорных материалов в статическом и динамическом режимах

Состав БСС из рекомендуемой области (состав № 13) имеет пониженную температуру варки и тем самым оказывает меньшее коррозионное воздействие на огнеупорные материалы, по сравнению с составом сравнения (БС-1422).



а – огнеупорный материал БК-41; б – огнеупорный материал ХКТ-30;
в – огнеупорный материал ШАБ-40

Рисунок 4.2 – Внешний вид образцов огнеупорных материалов после динамических испытаний

Результаты коррозионных испытаний металлических конструкционных материалов в статическом режиме представлены на рисунке 4.3, а внешний вид их образцов сталей после статических испытаний – рисунке 4.4. Установлено, что БСС состава № 13, имея пониженную температуру варки, оказывает меньшее коррозионное воздействие на металлические конструкционные металлы по сравнению с составом БС-1422.

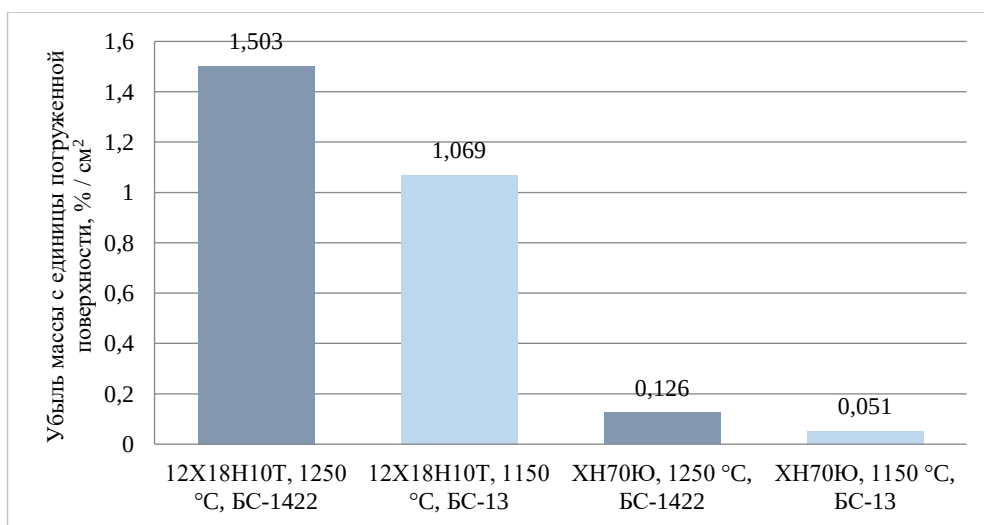


Рисунок 4.3 – Результаты коррозионных испытаний стали и сплава в статическом режиме



а – сталь марки 12X18H10T; б – сплав марки ХН70Ю

Рисунок 4.4 – Внешний вид образцов сталей после статических испытаний

4.2 Исследование морфологии и состава образцов после коррозионных испытаний

Исследования образца огнеупора из материала ХКТ-30 после испытаний в составе стекла № 13 при температуре 1150 °С и вязкости 15 дПа·с показали равномерное разрушение нижней поверхности образца, находящейся в расплаве при испытаниях. Граница раздела фаз без каких-либо явных повреждений. В зоне разрушений (контактировавшей с расплавом стекла) отмечены белые включения. Общий вид образца огнеупора ХКТ-30 представлен на рисунке 4.5.

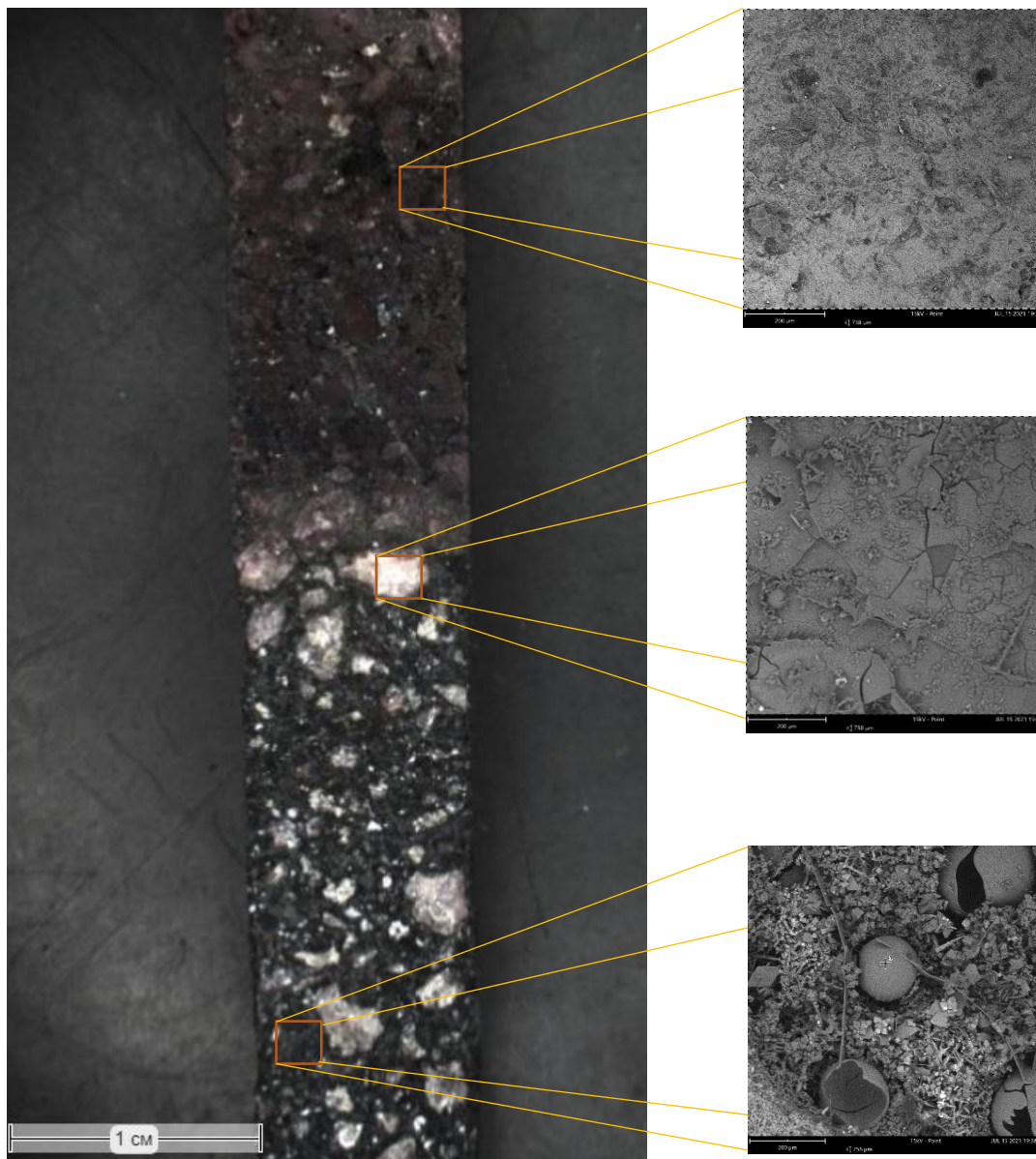
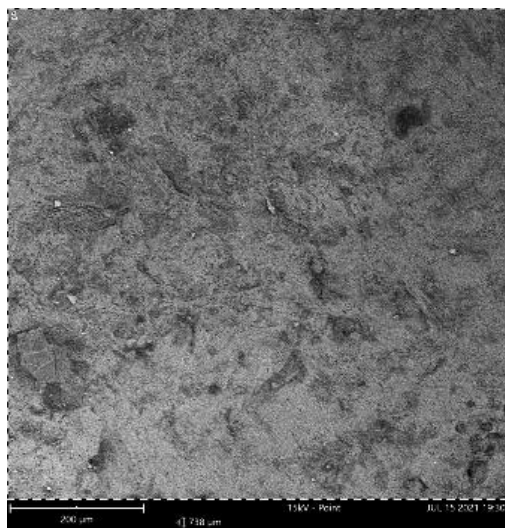


Рисунок 4.5– Общий вид образца огнеупора ХКТ-30 и зоны контроля на микроскопе Phenom XL

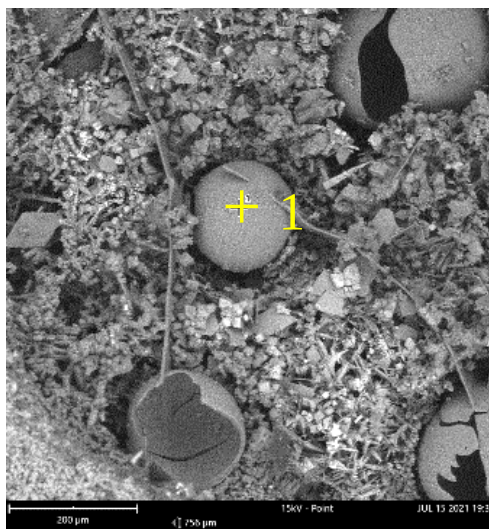
Сканирующей электронной микроскопией были проанализированы зоны без повреждений и с повреждениями, а также светлые включения. На рисунке 4.6 представлены электронные изображения микроструктуры зон контроля на СЭМ. В таблице 4.2 приведены результаты РСМА зон контроля огнеупора ХКТ-30.



а



б



в

а – неповрежденная часть; б – светлое включение; в – поврежденная часть

Рисунок 4.6 – Микроструктура поверхности огнеупора ХКТ – 30

Таблица 4.2 – Химический состав зон контроля огнеупора ХКТ-30

Область анализа на поверхности огнеупора	Содержание элементов, мас. %								
	O	Al	Cr	Na	Si	P	Ca	Zr	Ti
Неповрежденная часть	57,10	24,96	12,23	1,31	1,26	1,06	0,81	0,71	0,56
Светлое включение	64,96	5,03	-	-	19,17	-	-	10,84	-
Поврежденная часть в точке 1	64,02	0,92	-	1,49	15,16	-	-	18,11	0,31

Проведенный анализ показал, что неповрежденная часть огнеупора имеет однородную структуру. При исследовании зоны с коррозионными повреждениями на поверхности образца видны светлые включения. Поверхность включений покрыта тонким слоем стекла. В левой части изображения расположена сферическая частица. При сравнении микроструктуры верхней и нижней частей огнеупоров, представленных на рисунке 4.6 видно, что разрушенная часть образца имеет рыхлую структуру с полыми сферическими частицами. Результаты РСМА, проведенного в точке 1, показали, что основными химическими элементами, входящими в состав сферической частицы, являются О (64,02 %), Zr (18,11 %) и Si (15,16 %).

Исследования образца огнеупора из материала ХКТ-30 после испытаний в составе стекла сравнения (БС-1422) при температуре 1250 °С и вязкости 15 дПа·с показали равномерное разрушение нижней поверхности образца, находящейся в расплаве при испытаниях. На границе раздела фаз отмечены белые включения. Зона, не контактировавшая с расплавом стекла, без каких-либо повреждений. Общий вид образца огнеупора ХКТ-30 представлен на рисунке 4.7.

Сканирующей электронной микроскопией были проанализированы зоны без повреждений и с повреждениями, а также участок с белыми включениями на границе раздела фаз. На рисунке 4.8 представлены неповрежденная и прокорродировавшая области образца огнеупора. В таблице 4.3 приведены результаты РСМА зон контроля огнеупора ХКТ-30. Верхняя часть по составу близка к заявленной производителем.

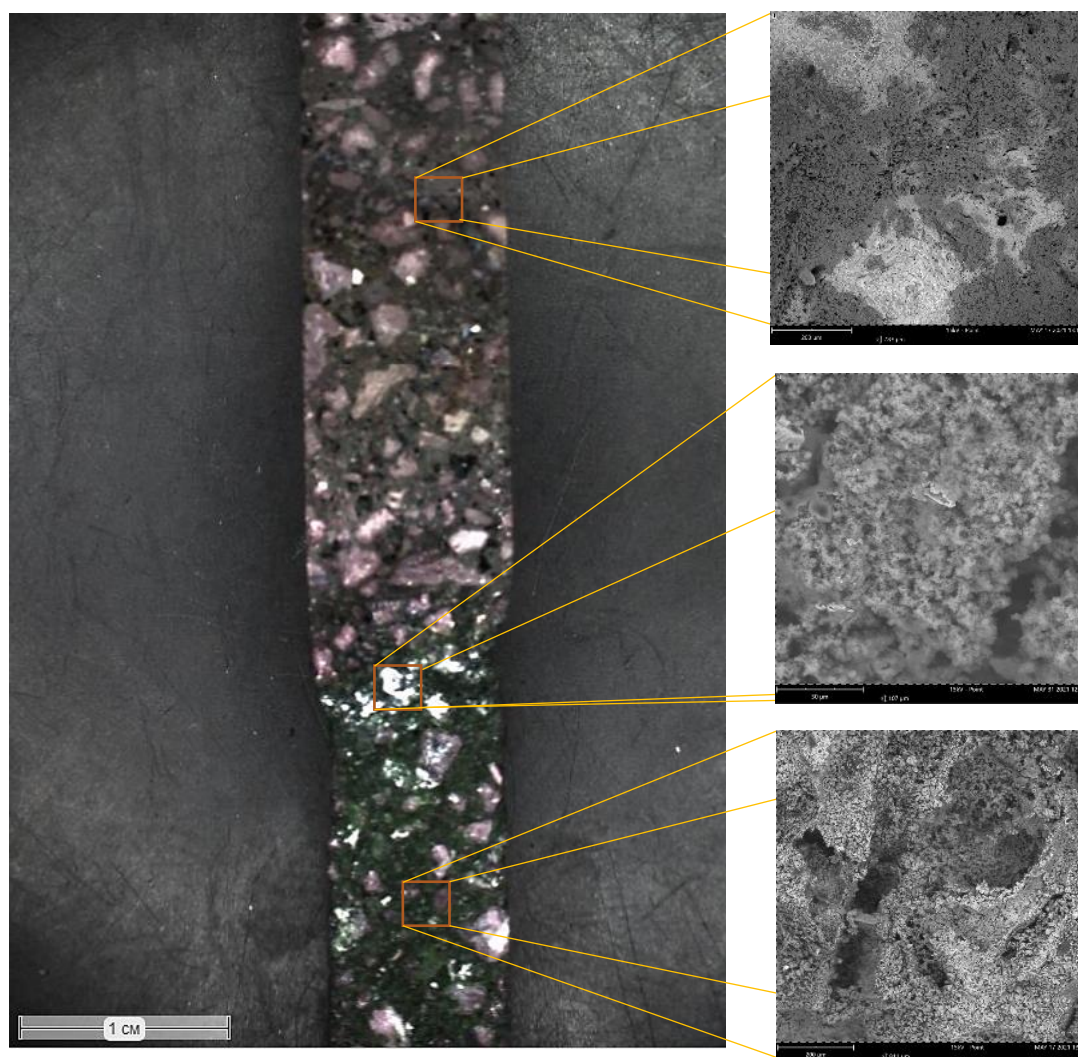
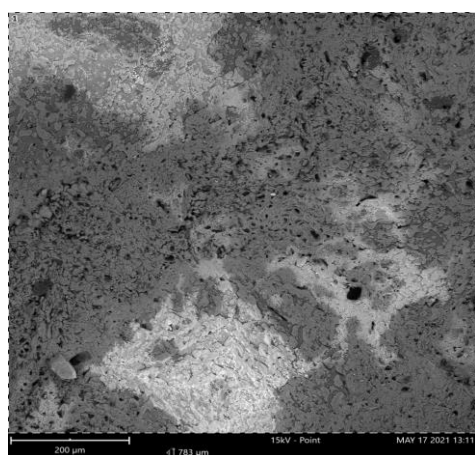
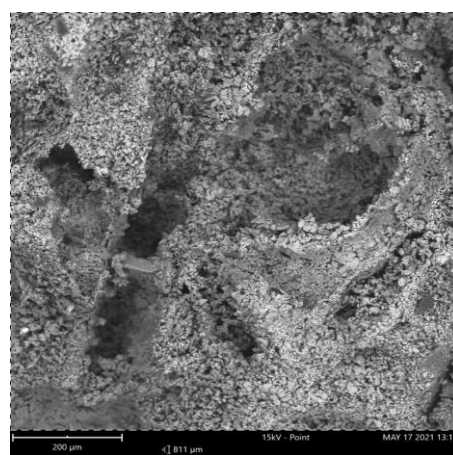


Рисунок 4.7 – Общий вид образца огнеупора ХКТ-30 и зоны контроля на микроскопе Phenom XL



а



б

а – неповрежденная часть; б – поврежденная часть

Рисунок 4.8 – Микроструктура поверхности огнеупора ХКТ-30

Таблица 4.3 – Химический состав зон контроля огнеупора ХКТ-30

Область анализа на поверхности огнеупора	Содержание элементов, мас. %							
	O	Al	Cr	Ti	C	Na	Si	P
Неповрежденная часть	61,48	23,50	13,39	0,90	0,74	-	-	-
Прокорродировавшая часть	49,59	2,08	36,55	0,69	-	2,11	7,19	1,79

Огнеупор ХКТ-30 относится к керамическим хромокорундовым огнеупорам, содержащих в своем составе Cr_2O_3 в массовой концентрации не менее 27,0 % и Al_2O_3 , не менее 67,0 %.

При сравнении микроструктуры и элементного состава верхней и нижней частей огнеупоров, представленных на рисунке 4.8 видно, что разрушенная часть образца имеет рыхлую структуру с полостями и пониженное массовое содержание Al (2,08 %) по сравнению с неповрежденной частью (23,5 %). Это указывает на то, что первоначально коррозионному разрушению подвергается Al_2O_3 (корунд), представленный в образце кристаллами бледно-розового цвета.

Микроструктура зоны с белыми включениями представлена на рисунке 4.9. В таблице 4.4 приведены результаты РСМА зоны с белыми включениями огнеупора ХКТ-30.

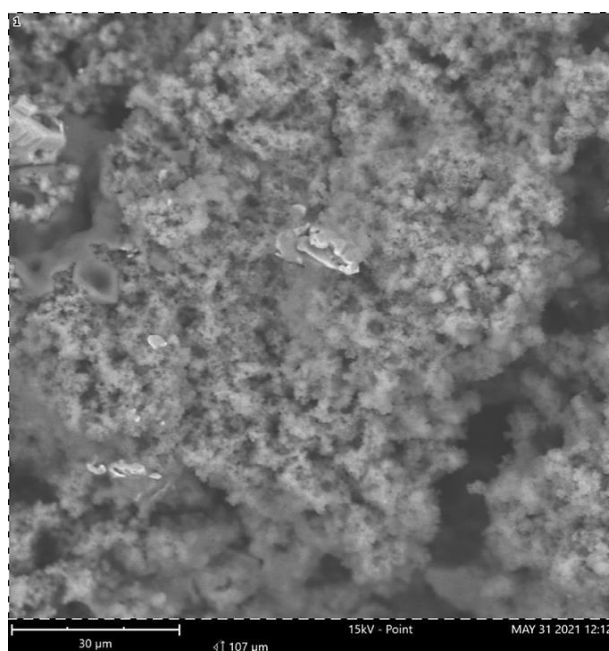


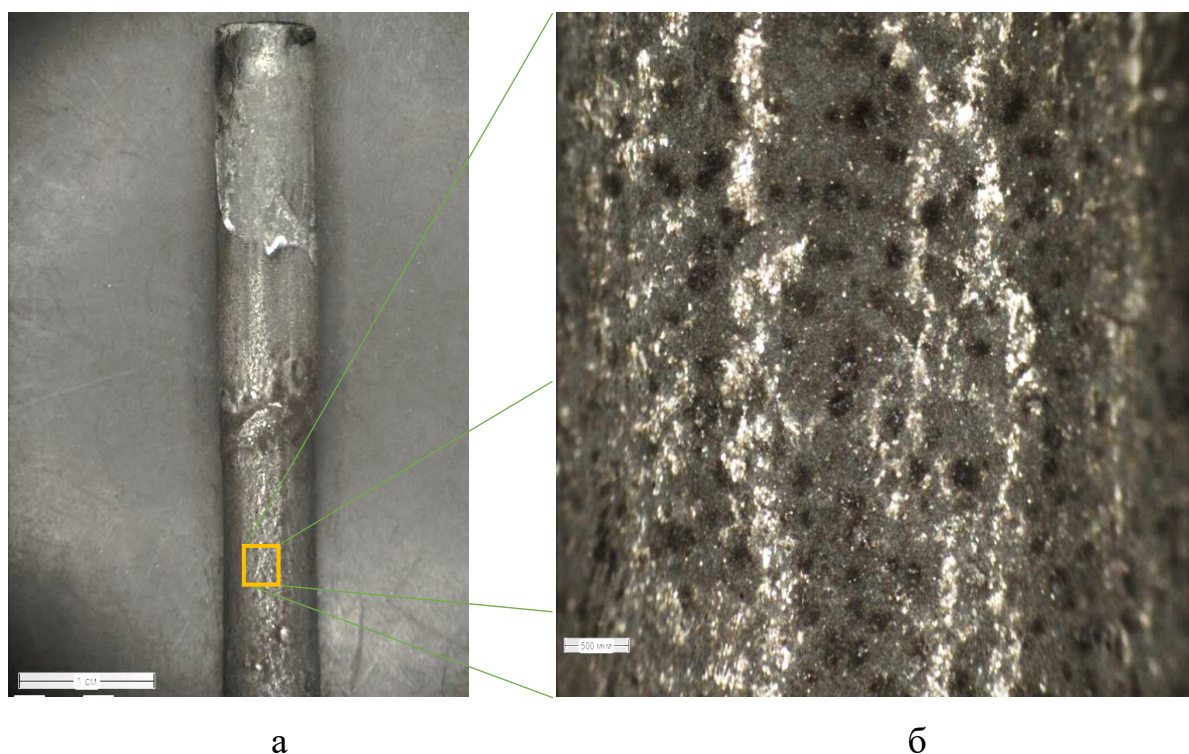
Рисунок 4.9 – Микроструктура зоны с белыми включениями

Таблица 4.4 – Химический состав зон контроля огнеупора ХКТ-30

Область анализа на поверхности огнеупора	Содержание элементов, мас. %							
	O	Si	P	Na	Al	Cr	Ti	C
Зона с белыми включениями	65,65	17,82	5,61	3,72	3,69	1,49	1,29	0,73

Из результатов РСМА (см. рисунок 4.9), проведенного по площади белого включения, следует, что основными его компонентами являются O и Si. Возможно, это следы нерастворенной стеклянной глазури, присутствовавшей на образце после извлечения из расплава стекла.

Результаты исследования образца из стали марки 12X18H10T представлены на рисунке 4.10. Установлено, что на прутке из стали марки 12X18H10T имеются коррозионные разрушения в виде общей и питтинговой (точечной) коррозии в области контакта прутка с расплавом стекла.



а – общий вид; б – коррозионные разрушения

Рисунок 4.10 – Образец стали марки 12X18H10T

Химический состав поверхности верхней части образца из стали марки 12X18H10T приведен в таблице 4.5. Микроструктура поверхности верхней части

образца из стали марки 12X18H10T представлена на рисунке 4.11. Показано, что поверхность верхней части образца покрыта тонким слоем стекломассы, через который просматривается основной материал образца. Элементный микроанализ, проведенный по площади поверхности верхней части прутка при помощи СЭМ Phenom XL показал присутствие большого количества Si и O. Это указывает на то, что, вероятно, в процессе плавки стекломассы существует унос легких фракций стекла и их осаждение на поверхности образца. Состав стали марки 12X18H10T в соответствии с ГОСТ 5632-72 [127] приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Химический состав поверхности верхней части образца стали марки 12X18H10T

Химический элемент	Содержание, мас. %
O	54,82
Si	23,25
Cr	20,09
C	1,06
Ti	0,79

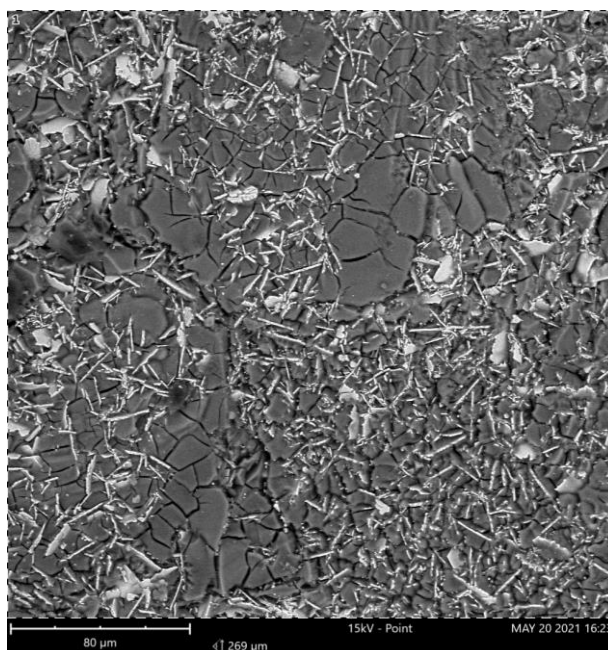


Рисунок 4.11 – Микроструктура поверхности верхней части образца стали марки 12X18H10T

Таблица 4.6 – Химический состав стали 12X18Н10Т по ГОСТ 5632-72 [127]

Химический элемент	Содержание, мас. %
Cr	17-19
Ni	9-11
S	0,02
Mn	2,0
P	0,04
C	0,12

Следующей областью исследования образца из стали 12X18Н10Т являлась зона раздела фаз: расплав стекла – воздух печи, представленная на рисунке 4.12. В этой области видна четкая граница: расплав стекломассы – металл. Микроструктура металла схожа с верхней частью, но с меньшим содержанием стекла на поверхности, поскольку после извлечения образцов из расплава и их остывания проводилось удаление образовавшегося слоя стекла в HNO_3 . Химический состав области границы раздела фаз идентичен составу на поверхности верхней части образца из стали 12X18Н10Т. Ниже зоны раздела фаз видимые следы стекломассы отсутствуют, металл образца имеет коррозионные повреждения.

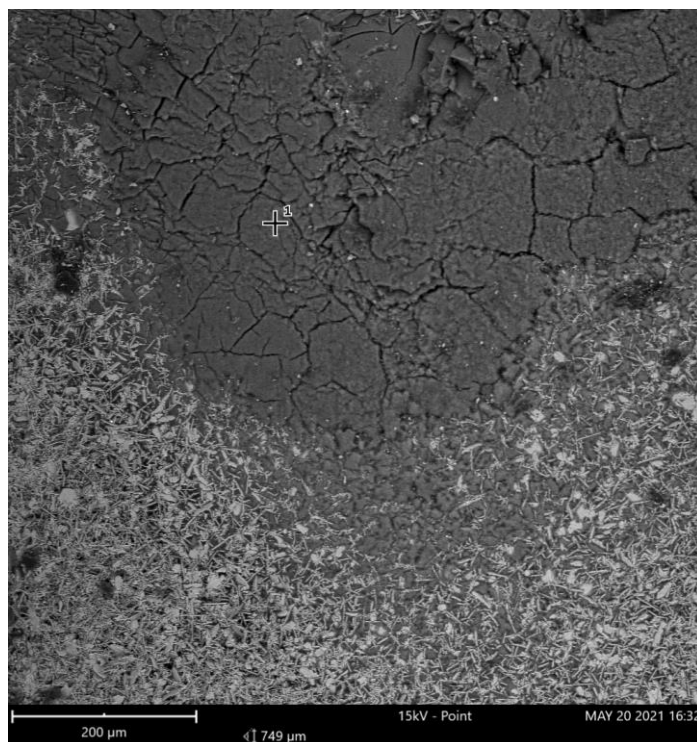


Рисунок 4.12 – Микроструктура области границы раздела фаз
образца стали марки 12X18Н10Т

Химический состав нижней части образца стали марки 12Х18Н10Т приведен в таблице 4.7. Микроструктура нижней части образца представлена на рисунке 4.13. Поверхность образца имеет рыхлую структуру, это связано с выходом на поверхность продуктов коррозии. Заниженное массовое содержание Si (0,73 %) говорит о том, что процесс отмывки от образовавшейся в процессе остывания стеклянной глазури прошел практически полностью. Высокое содержание О (41,90 %) связано с окислением поверхности в результате коррозионного разрушения металла прутка.

Таблица 4.7 – Химический состав нижней части образца стали 12Х18Н10Т

Химический элемент	Содержание, мас. %	Химический элемент	Содержание, мас. %
О	41,90	Ni	5,58
Fe	33,13	Si	0,73
Cr	18,07	C	0,58

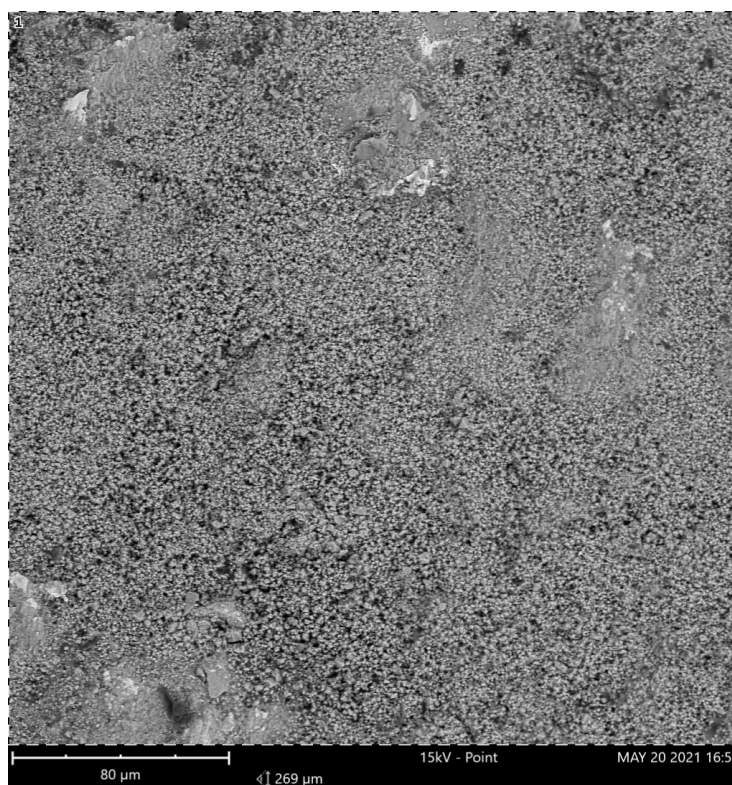


Рисунок 4.13 – Микроструктура образца стали марки 12Х18Н10Т
в зоне коррозионных повреждений

Общий вид образца стали марки ХН70Ю представлен на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Общий вид образца из сплава марки ХН70Ю

Химический состав сплава марки ХН70Ю в соответствии с ГОСТ 5632-72 [127] представлен в таблице 4.8, результаты РСМА элементного состава продуктов коррозии на верхней части образца – таблице 4.9, микроструктура продуктов коррозии на верхней части образца из сплава марки ХН70Ю – рисунке 4.15.

Таблица 4.8 – Химический состав сплава марки ХН70Ю по ГОСТ 5632-72 [127]

Химический элемент	Содержание, мас. %	Химический элемент	Содержание, мас. %
Ni	65,0-71,2	S	0,012
Cr	26,0-29,0	Fe	1,0
Al	2,8-3,5	Ce	0,03
C	0,1	Cu	0,07
Si	0,8	Ba	0,1
Mn	0,3	P	0,015

Таблица 4.9 – Химический состав продуктов коррозии на верхней части образца из сплава марки ХН70Ю

Химический элемент	Содержание, мас. %	Химический элемент	Содержание, мас. %
O	43,38	Ni	20,51
Cr	35,58	C	0,54

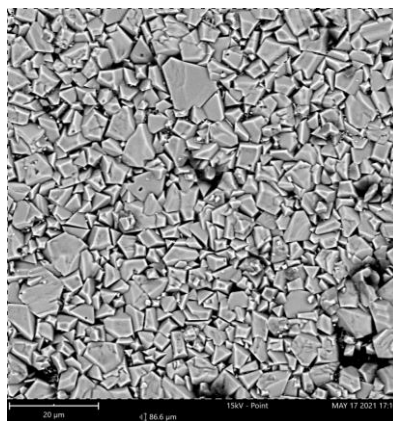


Рисунок 4.15 – Микроструктура продуктов коррозии на верхней части образца из сплава марки ХН70Ю

Результаты РСМА химического состава межкристаллитной коррозии на границе раздела фаз образца из сплава марки ХН70Ю приведены в таблице 4.10. Микроструктура межкристаллитной коррозии на границе раздела фаз образца представлена на рисунке 4.16.

Таблица 4.10 – Химический состав межкристаллитной коррозии на границе раздела фаз образца из сплава марки ХН70Ю

Химический элемент	Содержание, мас. %
Ni	66,04
O	14,55
Cr	13,09
Al	4,62
C	1,69

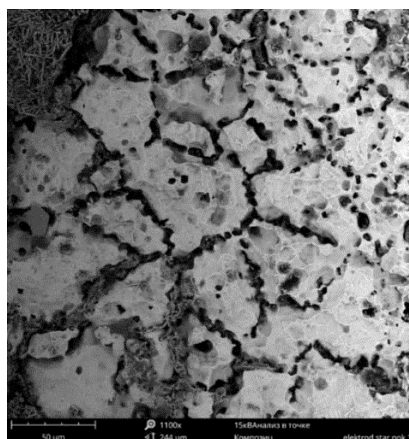


Рисунок 4.16 – Межкристаллитная коррозия на границе раздела фаз сплава ХН70Ю

Результаты РСМА химического состава нижней части образца из сплава марки ХН70Ю приведены в таблице 4.11. Нижняя часть образца представлена на рисунке 4.17.

Таблица 4.11 – Химический состав нижней части образца из сплава ХН70Ю

Химический элемент	Содержание, мас. %	Химический элемент	Содержание, мас. %
O	43,52	Ni	15,71
Cr	38,02	Si	2,75



Рисунок 4.17 – Нижняя часть образца из сплава марки ХН70Ю

Морфология частиц на поверхности верхней части образца из сплава марки ХН70Ю указывает на то, что поверхность покрыта продуктами коррозии, возможно, Cr_2O_3 и NiO . На верхней части образца присутствует повышенное содержание O (43,38 %). Коррозионное повреждение охватывает всю верхнюю поверхность образца и распространяется до границы раздела фаз, то есть такой тип коррозии происходит в пространстве воздуха печи.

Исследования образца из сплава марки ХН70Ю показали, что наибольшее коррозионное разрушение произошло на границе раздела фаз: стекломасса – воздух печи. По характеру повреждение имеет межкристаллитную и питтинговую

природу. Это разрушение носит локальный характер (шириной около 1 мм) и распространяется по уровню границы раздела фаз по всему диаметру образца.

Нижняя часть образца, непосредственно контактировавшая с расплавом, подверглась наименьшему коррозионному разрушению. Высокое содержание О связано, вероятно, с окислительным воздействием расплава на поверхность материала.

Выводы по главе 4

1. По результатам проведенных исследований установлено, что разработанный состав БСС обладает пониженным коррозионным воздействием на конструкционные материалы малогабаритного плавителя, которое составляет менее 5 мг/см² за 100 часов.

2. Наиболее коррозионностойкими конструкционными материалами в расплаве разработанного легкоплавкого БСС являются огнеупорный материал ХКТ-30 и сплав марки ХН70Ю.

3. Огнеупорный материал ХКТ-30 является коррозионностойким в расплаве разработанного легкоплавкого состава БСС. ХКТ-30 показал незначительное изменение структуры после испытаний и более равномерный характер коррозионного разрушения. Первоначально разрушению подвергаются включения Al_2O_3 (корунда), а матрица остается более стеклоустойчивой.

4. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что во всех анализируемых образцах в верхней части, которая контактировала с горячим воздухом печи, имеются коррозионные повреждения, что связано с высокой температурой проведения процесса и свободным доступом кислорода. Коррозия на границе раздела фаз стекломасса-воздух печи наиболее заметна на образце из сплава марки ХН70Ю. В нижней части образцов, находящихся при испытании в расплаве стекломассы, наибольшие коррозионные разрушения выявлены на образце стали марки 12Х18Н10Т и сплава марки ХН70Ю.

5. Сравнительный анализ исследуемых образцов после проведенных микроскопических исследований показал, что коррозионные разрушения стали марки 12Х18Н10Т и сплава марки ХН70Ю имеют разную природу. Образец стали марки 12Х18Н10Т в данных условиях испытаний подвергается общей и питтинговой (точечной) коррозии. Коррозионное разрушение сплава марки ХН70Ю носит межкристаллитный характер.

ГЛАВА 5 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПОЛУПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ НА СТЕНДОВОЙ УСТАНОВКЕ

5.1 Описание стендовой установки

Малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк» имеет значительное количество конструкционных и технологических отличий от электропечей типа ЭП, которые используются или испытывались на ФГУП «ПО «Маяк». В состав опытного стенда входят:

- малогабаритный плавитель – это ЭП прямого электрического нагрева с тремя парами электродов разных конструкций, донный электрод с двумя токоподводами, сливная фильера с токоподводом и УИН сливной фильеры;
- стемы дозирования стеклофритты и модельных растворов;
- система воздушного охлаждения;
- система подготовки сжатого воздуха;
- система газоотведения;
- система стартового разогрева.

Общая схема стенда представлена на рисунке 5.1. Плавитель представляет собой стекловаренную печь прямого электрического нагрева в вертикальном исполнении цилиндрической формы с шамотной огнеупорной кладкой, помещенной в двойной металлический корпус с габаритными размерами 3200 × 1980 × 3425 (высота) мм. Процесс размягчения стекла происходит в огнеупорном бассейне, составленном из шамотных блоков. Нагревательными элементами огнеупорного бассейна являются электроды (№ 1.1, № 1.2, № 2.1, № 2.2, № 3.1, № 3.2, № 4, № 5). Стеклообразующие компоненты в виде стеклофритты подаются дозатором через крышку печи. Имитатор ЖРО подаются насосом-дозатором на поверхность расплавленной стекломассы. В подсводовом пространстве плавителя и на поверхности расплава происходят процессы испарения влаги, термического разложения солей компонентов раствора и их

сплавления со стекломассой. Слив стекломассы осуществляется через сливную фильеру. Остановка слива обеспечивается «заморозкой» стекла в канале фильеры, инициация – размягчения стеклянной пробки при включении индуктора. Нагрев сливной фильеры осуществляется индуктором УИН. Площадь зеркала расплава $0,53 \text{ м}^2$. Объем расплава составляет $0,24 \text{ м}^3$.

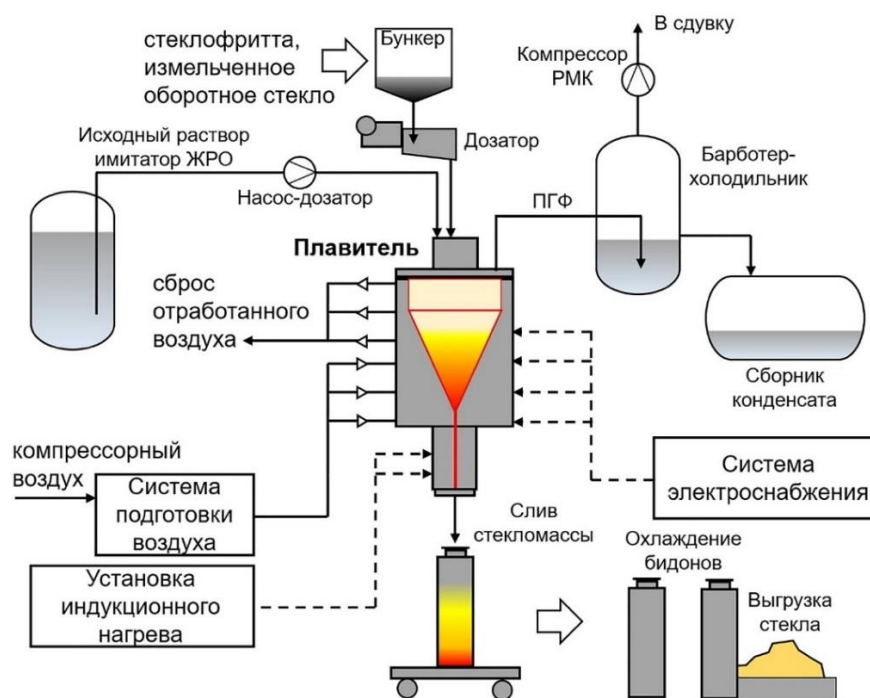


Рисунок 5.1 – Общая схема опытного стенда

Основание плавителя располагается на металлической опорной раме. Поверх основания уложен слой теплоизоляционного картона МКРГ-400, и металлическое дно печи. Огнеупорные блоки с электродами и фильерой располагаются на дне печи. Бассейн плавителя состоит из восьми последовательно установленных уровней, каждый из которых состоит из 12 секторов – шамотных блоков различной формы марки ШАБ-40. Пять уровней включают в себя электроды, которые устанавливаются в процессе сборки соответствующего уровня. Швы между блоками промазаны огнеупорной мулитокремнеземной замазкой. Вокруг огнеупорной ванны установлен жесткий металлический корпус из сплава марки ХН70Ю, пространство между корпусом и бассейном плавителя заполнено огнеупорной засыпкой, состоящей из смеси кварцевого песка (фракция от 1 мм до

3 мм) и шамотной крошки (фракция от 1 мм до 5 мм), смешанных в соотношении 1 : 1.

Перекрытие бассейна печи сформировано из трех шамотных плит, собранных на едином подвесе (подвесная плита). Поверх подвесной плиты симметрично уложены дополнительные шамотные плиты аналогичной конструкции. В перекрытии предусмотрены шесть основных проходов – три для засыпки стеклофритты, проходка для дозирования раствора, установки термопар и размещения газохода. На период запуска стартовые карбид-кремневые нагреватели размещаются в проходках, предназначенных для дозирования и установки термопар.

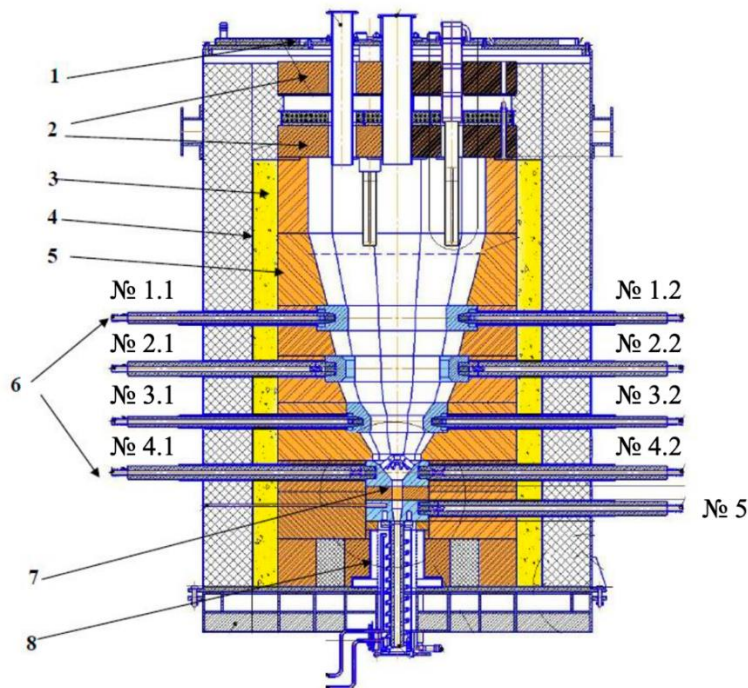
Внутренний корпус из сплава марки ХН70Ю укрыт слоем огнеупорного стекловолокна Cerachem™ Blanket толщиной 300 мм. Дополнительно между слоями теплоизоляции проложена кремнеземная ткань. Перекрытие бассейна плавителя теплоизолировано огнеупорным картоном и стекловолокном.

Теплоизолированный бассейн плавителя закрыт металлическим корпусом и крышкой. Крышка состоит из двух частей, первая – большего размера, соединена с внешним корпусом огнеупорного бассейна, вторая располагается по центру, над перекрытием бассейна плавителя и предназначена для размещения проходов. Крышка и корпус изготовлены из стали марки 12Х18Н10Т.

Отвод парогазовой фазы из плавителя осуществляется через неохлаждаемый газоход в барботер-холодильник. Предусмотрена дополнительная система сброса воздуха через газоход и гидрозатвор в трубу, минуя систему газоочистки.

Разрез плавителя в вертикальной плоскости представлен на рисунке 5.2. Для нагрева стекломассы используются три пары электродов с одним токоподводом на каждом, донный электрод с двумя токоподводами (№ 4.1, № 4.2) и сливная фильера с токоподводом (№ 5). Электроды размещены попарно по высоте плавильной ванны в одной плоскости. Парные электроды располагаются на одной оси друг относительно друга. Донный электрод с токоподводом располагается в нижней части плавильной ванны. В процессе испытаний предполагалось различным

образом переключать напряжение между электродами для определения функциональных возможностей схемы размещения и коммутации электродов.



1 – система охлаждения крышки; 2 – два комплекта блоков свода; 3 – засыпка из песка и шамотной крошки; 4 – внутренняя обечайка из ХН70Ю; 5 – блоки кладки варочного бассейна печи; 6 – токоподводы; 7 – сливное устройство; 8 – система охлаждения фильеры

Рисунок 5.2 – Разрез плавителя в вертикальной плоскости

Вся система охлаждения представляет собой разомкнутый контур: узел ввода компрессорного воздуха → система подготовки сжатого воздуха → регистры охлаждения → коллектор вывода охлаждающего воздуха → атмосфера. Воздух поступает на регистры охлаждения плавителя через соответствующие вентили. Расход на каждом вентиле регулируется вручную, исходя из показаний давления, расхода и температуры на каждом регистре. Оптимальные расходы определяются в процессе эксплуатации плавителя по отдельной программе испытаний.

Для подачи стеклофритты в плавитель разработан вибрационный дозатор с автоматизированной системой управления. Дозатор состоит из бункера для размещения стеклофритты, трубопровода (оснащенного виброприводом), поворотной ложки (оснащенной тензодатчиком и датчиком положения) и воронки.

Для отработки режимов порционного и полного опорожнения плавителя от стекломассы в его конструкции предусмотрен узел донного слива.

Узел донного слива состоит из следующих основных частей:

- донного электрода с фильерой;
- медного индуктора;
- корпуса индуктора;
- УИН.

Сливная фильера представляет собой трубу с внешним диаметром 61 мм с толщиной стенки 15,5 мм, по которой расплав стекла перетекает из огнеупорного варочного бассейна плавителя в приемную емкость – бидон. Фильера изготовлена из стали марки ХН70Ю.

Для предотвращения самопроизвольного слива расплава стекла производится подача воздуха в охлаждающую полость донного электрода. Расплав в сливной фильере застывает и образует стеклянную пробку. Слив стекломассы осуществляется после размягчения запирающей пробки, для этого сливную фильеру нагревают при помощи индуктора.

Индуктор представляет собой герметичную медную трубку, выполненную в виде спирали. Для дополнительной жесткости индуктор раскреплен тремя металлическими шпильками между двумя асбоцементными кольцами – основаниями. Фиксация витков индуктора к шпилькам обеспечивает гарантированный воздушный зазор между витками. Для предотвращения короткого замыкания шпильки оснащены керамическими изоляторами. Для подключения к гибким водоохлаждаемым связям УИН на индукторе имеются два ниппеля с резьбой.

Для охлаждения корпуса плавителя, токоподводов и сливной фильеры используют систему воздушного охлаждения, в состав которой входит система подготовки сжатого воздуха.

Слив расплава стекла проводится в приемный контейнер из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т цилиндрической формы, объемом 62 дм³ (макет широко применяемого бидона типа CSD-V [128]), установленный на специальную

подкатную тележку. На случай неконтролируемого слива всего объема расплава из плавителя в его основании выполнен приемный лоток достаточной вместимости из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

5.2 Отработка режимов работы малогабаритного плавителя с использованием разработанного легкоплавкого боросиликатного стекла

Первоначально для испытаний малогабаритного плавителя использовались составы БСС, приведенные в таблице 5.1. Испытания малогабаритного плавителя с использованием БСС состава БС-2000 показали, что достичь слива стекломассы с использованием данного состава – невозможно. Поэтому указанный состав БСС был модифицирован до состава БС-2500. Данный состав обеспечивал слив расплава при температуре от 900 до 1100 °С. Испытания в первую очередь были направлены на запуск опытной версии плавителя и апробацию оборудования, которое используется в обвязке плавителя.

Таблица 5.1 – Первоначальные составы БСС для испытаний плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

Шифр состава	Химический состав, мас. %					
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO
БС-2000	48,2	22,0	4,2	4,9	20,0	0,6
БС-2500	44,5	21,4	3,9	4,5	25,1	0,6

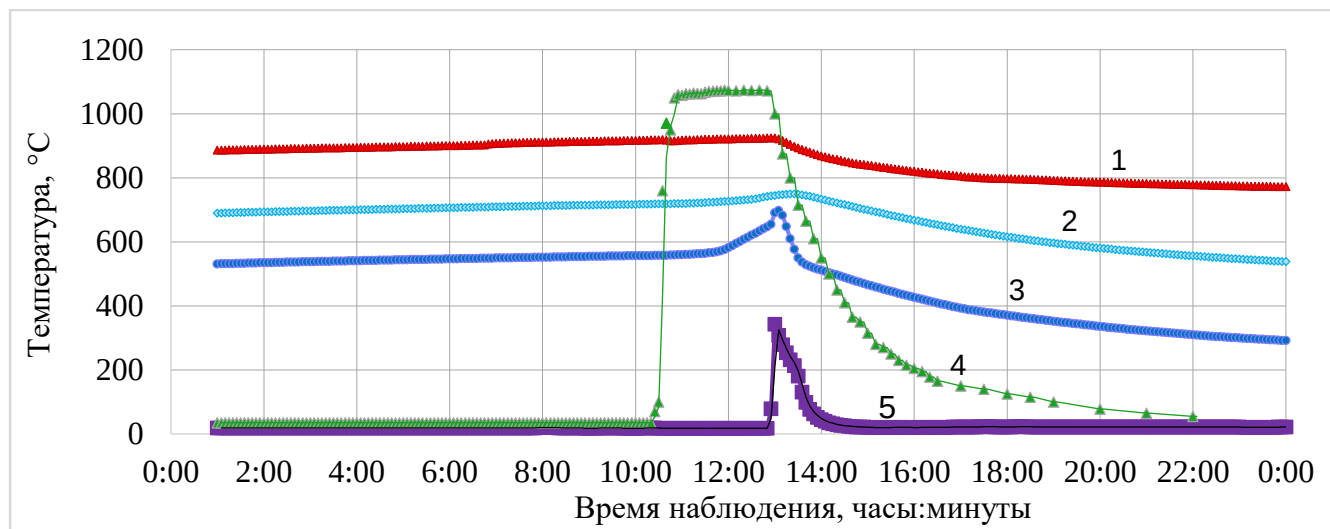
В результате проведенных исследований был разработан состав БСС № 13, который использовался для дальнейших испытаний малогабаритного плавителя.

В ходе испытаний была определена максимальная испарительная способность по воде, которая составила 25 дм³/ч. В процессе дозирования воды через охлаждаемый питатель, расположенный в центре свода, производили контроль температурных параметров малогабаритного плавителя, температуру газовой фазы, а также проводили визуальные наблюдения за поверхностью расплава через резервную проходку в крышке. Продолжительность каждого этапа

дозирования составляла 12 часов для стабилизации температурных параметров. Эффективность испарительного процесса определяли на основании температурных параметров плавителя (температуры расплава и температуры газовой фазы), а также по площади пятна охлажденного стекла на поверхности расплава.

Определена производительность плавителя по исходному раствору, содержащему модифицирующие добавки (144 г/дм^3 соды и 36 г/дм^3 буры), составившая $15 \text{ дм}^3/\text{ч}$, и производительность по фритте, составившая $10,5 \text{ кг/ч}$ при одновременной дозировке.

Определены оптимальные условия для старта и остановки слива стекломассы. Теплофизические параметры плавителя при проведении этих операций приведены на рисунке 5.3.



- 1 – температура парогазовой фазы над расплавом, °C; 2 – температура сливной воронки, °C; 3 – температура донного (нижнего) электрода, °C;
 4 – температура на фильере, °C; 5 – температура охлаждающего воздуха в полости воронки, °C

Рисунок 5.3 – Теплофизические параметры плавителя при сливе стекломассы

Перед сливом стекломассы температура в газовой фазе плавителя не превышала $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для обеспечения слива подготовку необходимо было начинать ~ за 10 часов до операции. Для этого снимали воздушное охлаждение с донного электрода, постепенно происходил разогрев этого элемента с $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до температур

от 500 до 550 °С. Далее, за 3 часа до слива включали индуктор, разогревали фильеру до температур от 1050 до 1100 °С, поддерживали нагрев до момента слива. За счет передачи тепла от фильеры начинался разогрев стеклянной пробки между донным электродом и сливной воронкой.

Электрические параметры малогабаритного плавителя при сливе приведены на рисунке 5.4. Питание первой (верхней) пары электродов осуществлялось от трансформатора Т-1, второй и третьей – от Т-2 и Т-3 соответственно. Трансформатор Т-4 был зарезервирован для подачи тока на пару «сливная воронка-донный электрод». При работе регулировали напряжение на электродах. Прохождение слабого тока между воронкой и донным электродом на втором прототипе начиналось примерно за два часа до слива, когда происходило достаточное снижение сопротивления стеклянной пробки по мере ее разогрева и постепенного размягчения. К моменту слива ток в промежутке между донным электродом и воронкой достигал 70 А при напряжении до 36 В.

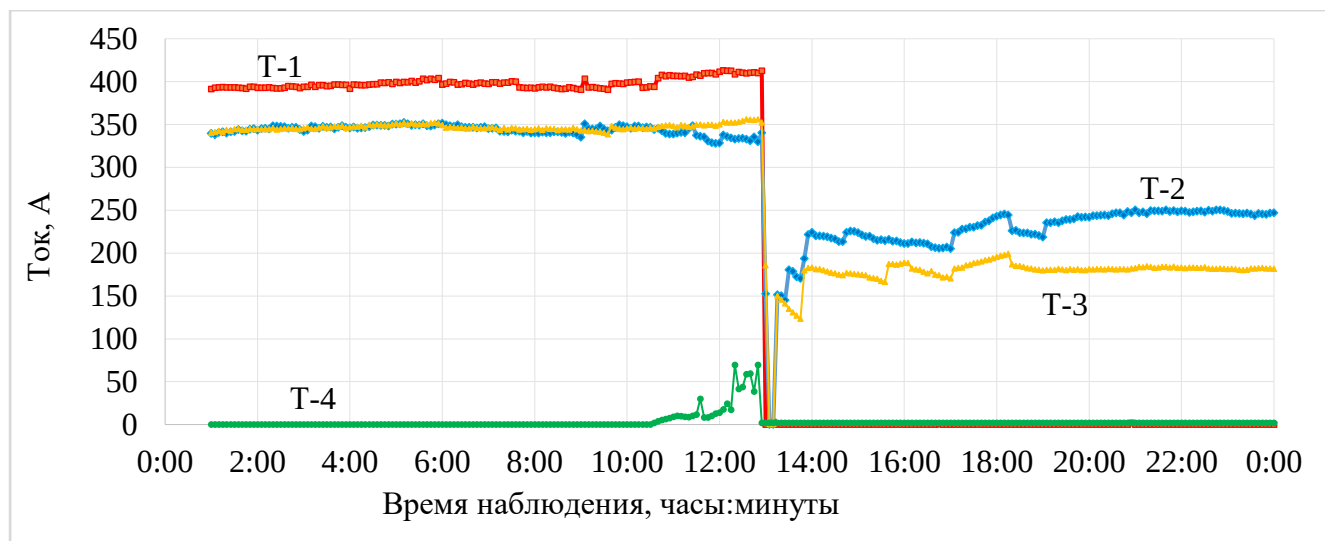


Рисунок 5.4 – Ток, подаваемый на электроды плавителя при осуществлении слива стекломассы

Для выбранного состава легкоплавкого БСС (№ 13) слив начинался в определенный момент, когда температура на донном электроде достигала 654 °С. Далее, в процессе слива, температура возрастала до 690 °С. Слив останавливали подачей воздуха в кольцевую полость донного электрода, температура воздуха на

выходе в максимуме составляла 340 °С, за 30 минут продувки она постепенно снижалась до 180 °С. Однако, для надежной остановки слива требовалось также включать обдув фильеры. Обычно фильеру охлаждали с температуры 1070 до примерно 700 °С за время от 3 до 5 минут.

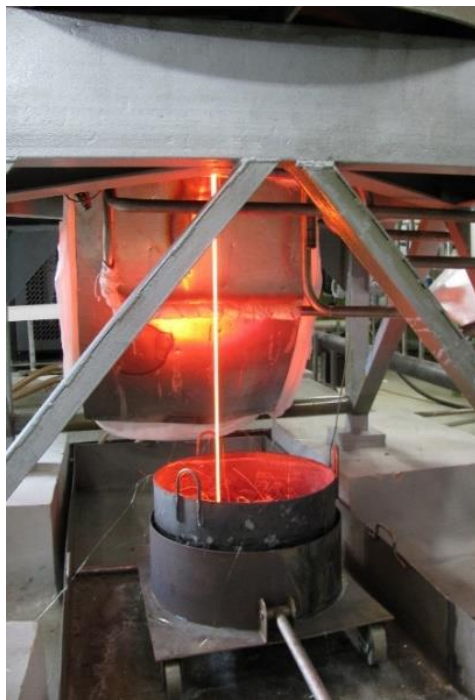
Температура на сливной воронке в начале слива составила 741 °С, а максимум в 750 °С был достигнут через 20 минут от начала слива после того, как включили подачу воздуха на обдув и охлаждение сливной фильеры. Далее температура воронки постепенно снижалась до 530 °С к концу суток.

В целом, остановка слива занимала до 10 минут, наблюдалось постепенное истончение струи стекла и, далее, сход некоторого количества нитей и капель полужастывшей стекломассы. Основными факторами, влияющими на скорость остановки, являются температура расплава, вязкость стекла и расход охлаждающего воздуха, поступающего на обдув фильеры.

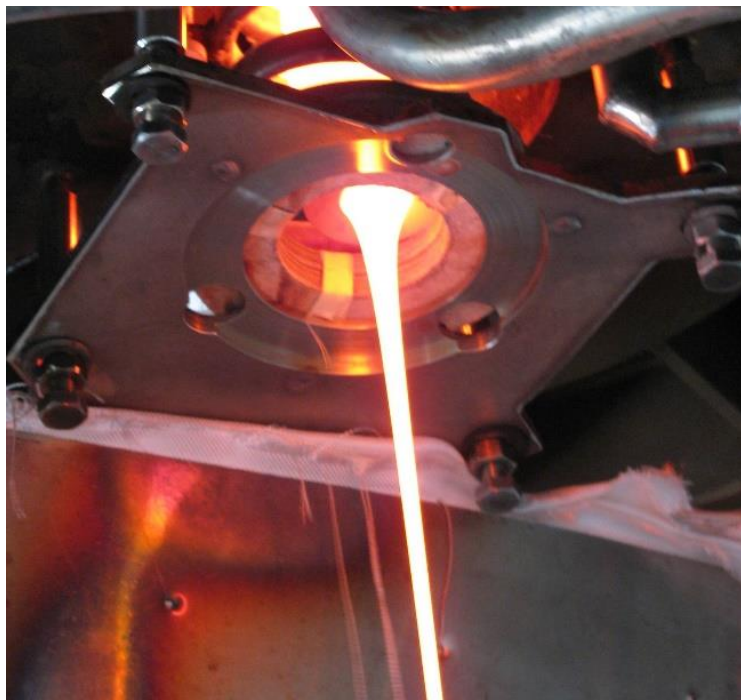
Протекания тока между сливной воронкой и электродом одной из пар для разогрева при сливе не требовалось, хотя такой вариант был опробован (для верхней и средней пары электродов). В ходе слива отключали трансформатор Т-1 (см. рисунок 5.4), так как происходило оголение верхней пары электродов, питавшейся от данного трансформатора.

Трансформатор Т-4 также отключали непосредственно после того, как начинался слив. После слива напряжение на трансформаторах Т-2 и Т-3 было повышено, так как требовалось скомпенсировать отключение первой пары электродов.

На рисунке 5.5 представлены фотографии процесса слива БСС из сливной фильеры удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк». В ходе испытаний также была проведена серия из трех сливов, с поступенчатым увеличением вязкости и температуры плавления расплава стекла за счет дозировки стеклофриты без модифицирующего раствора. Было отмечено, что инициация слива занимает более продолжительное время, скорость истечения расплава из сливной фильеры значительно уменьшалась.



а



б

а – слив БСС из сливной фильеры в приемный бидон;

б – слив БСС из сливной фильеры, крупный план

Рисунок 5.5 – Слив легкоплавкого состава № 13 БСС из сливной фильеры удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»

Также были проведены два эксперимента по внесению в стекломассу металlosферического порошка из нержавеющей стали марки 06ХН28МДТ с крупностью частиц от 0,40 до 0,63 мм, имитирующего дисперсную фазу благородных металлов, содержащихся в ВАО от переработки ОЯТ. Установлено, что мелкодисперсный порошок достаточно равномерно распределяется в расплаве стекла при сливе, время седиментации частиц порошка в плавителе составляет менее 4 часов. Конструкция донного сливного устройства обеспечивает стабильное удаление металлических частиц из плавителя вместе с потоком расплава.

В ходе работы была установлена работоспособность системы вибрационной дозировки сухих реагентов и стеклофриты. Система обеспечивала дозировку установленных навесок реагентов в определенные промежутки времени. Продолжительность непрерывной работы малогабаритного плавителя составила более 300 суток.

Основные конструкционные решения, разработанные для малогабаритного удаляемого плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», защищены авторским свидетельством [129]. Акт готовности малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» к проведению испытаний, акт загрузки стеклофритты разработанного состава, акт проведения испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» и акт внедрения легкоплавкого состава БСС приведены в приложении Ж.

Выводы по главе 5

1. В ходе полупромышленных испытаний малогабаритного плавителя на опытном стенде проведена апробация разработанного легкоплавкого состава БСС, мас. %: $47,8\text{SiO}_2 - 15,1\text{Na}_2\text{O} - 14,7\text{B}_2\text{O}_3 - 22,4\text{X}$ ($\text{X} = 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,8\text{MgO} - 4,2\text{CaO} - 1,0\text{TiO}_2 - 2,8\text{Li}_2\text{O} - 1,3\text{SrO} - 0,8\text{Cs}_2\text{O} - 1,6\text{ZrO}_2 - 1,4\text{MoO}_3 - 0,4\text{La}_2\text{O}_3 - 1,8\text{CeO}_2 - 1,5\text{Nd}_2\text{O}_3 - 0,2\text{NiO} - 0,3\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$), проведено 15 сливов легкоплавкого БСС, из них три в течение одних суток, для имитации работы промышленной установки. Общий объем слива составил около 750 дм^3 . На разработанном в рамках диссертационной работы легкоплавком БСС проведена серия из трех сливов за один рабочий день. По результатам испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» на легкоплавком БСС определены режимы работы установки, которые позволяют проводить контролируемый слив стекломассы.

2. За все время испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» вязкость расплава БСС варьировали от 25 до 100 дПа·с в диапазоне температур от 1030 до 1100 °С. Отмечено, что в данном диапазоне вязкости формируется однородный расплав. При проведении слива стекломассы установлен температурный диапазон выработки стекломассы на сливной фильере – от 750 до 1100 °С. Таким образом показано, что при использовании разработанного состава БСС достигается однородный расплав стекломассы, контролируемый слив расплава стекла из плавителя, плановая производительность печи, равная 10-11 кг/ч по стеклу. Показано, что введение компонентов ВАО в

расплав стекла не влияет на электрические и энергетические характеристики плавки. Проведенные испытания позволили выдать исходные данные на разработку промышленной печи для остекловывания ВАО и включить разработанный легкоплавкий состав БСС № 13 в технологический регламент нового комплекса остекловывания для эксплуатации малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги научного исследования

1. Разработан принцип построения математической симплекс-модели, описывающей зависимость свойств исследуемых БСС от состава, определены границы ее построения, мас. %: содержание компонентов ВАО в пересчете на оксиды изменяется от 0 до 20, смесь оксидов натрия и бора – от 25 до 45, стеклофритты – от 55 до 75. Для исследуемых составов БСС установлено, что все синтезированные стекла однородные, область с вязкостью от 35 до 100 дПа·с при температуре 1000 °С расположена там, где содержание Na_2O и B_2O_3 от 30 до 45 %, стеклофритты от 55 до 60 %, ВАО от 0 до 15 %, область с максимальными значениями относительной скорости изменения вязкости находится там, где содержание стеклофритты от 55 до 65 %, содержание Na_2O и B_2O_3 – от 25 до 35 % и содержание ВАО – от 10 до 20 %. На основании анализа результатов выщелачивания ионов Na, B, Si, Cs и Sr из нетермообработанных стекол определена наиболее химически устойчивая область, мас. %: содержание Na_2O и B_2O_3 от 25 до 32,5, стеклофритты от 67,5 до 75, компонентов ВАО от 0 до 20. С целью оптимизации свойств исследуемых составов БСС, для снижения температуры варки и увеличения химической устойчивости, исследовано влияние введения Li_2O и TiO_2 , за счет замещения Na_2O и увеличения SiO_2 . Установлено, что температура варки снижается на 150 °С, температурно-вязкостная кривая опускается в область существенно более низких температур (температура достижения значения вязкости 15 дПа·с практически снижается на 85 °С).

2. Впервые по совокупности проведенных исследований с помощью математического симплекс планирования определена область рекомендуемых составов легкоплавкого БСС, обеспечивающих безопасное отверждение жидких ВАО и хранение образующегося стеклоподобного компаунда, отвечающего технологическим и нормативным требованиям (обладающих приемлемыми значениями температуры варки, вязкости и химической устойчивости), мас. %: $(47,8-59,8)\text{SiO}_2 - (2,5-3,1)\text{Al}_2\text{O}_3 - (1,8-2,2)\text{MgO} - (4,2-5,3)\text{CaO} - (1-1,2)\text{TiO}_2 -$

(2,8-3,5)Li₂O – (12,6-17,6)Na₂O – (12,3-17,2)B₂O₃ – (0,1-2,4)SrO – (0,1-1,5)Cs₂O – (0-3,2)ZrO₂ – (0-2,9)MoO₃ – (0-0,9)La₂O₃ – (0-3,6)CeO₂ – (0-2,9)Nd₂O₃ – (0-0,4)NiO – (0-0,5)Cr₂O₃ – (0-1,9)Fe₂O₃. Установлено, что составы легкоплавких БСС из рекомендуемой области, по результатам определения фазового состава – однородные, по результатам определения химической устойчивости термообработанных стекол – термически устойчивые. Температура стеклования находится в диапазоне от 500 до 530 °С и зависит от содержания оксида кремния и компонентов ВАО (при увеличении содержания одного и/или другого, температура стеклования увеличивается), истинная плотность лежит в интервале от 2,488 до 2,558 г/см³ и повышается с увеличением содержания компонентов ВАО, средние значения предела прочности для каждого состава стекол превышают 41 МПа, что удовлетворяет требованиям. Замена Na₂O на оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла. На основании проведенных исследований подготовлена принципиальная схема технологического процесса иммобилизации жидких ВАО в разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло.

3. По результатам исследований коррозионных повреждений конструкционных материалов в расплавах стекол установлено, что разработанный состав БСС обладает пониженным коррозионным воздействием на конструкционные материалы малогабаритного плавителя, которое составляет менее 5 мг/см² за 100 часов. Наиболее коррозионностойкими конструкционными материалами в расплаве легкоплавкого БСС являются огнеупорный материал ХКТ-30 и сплав марки ХН70Ю. На основании проведенных исследований морфологии и состава образцов после коррозионных испытаний можно сделать вывод, что во всех анализируемых образцах в верхней части, которая контактировала с горячим воздухом печи, имеются коррозионные повреждения, что связано с высокой температурой проведения процесса и свободным доступом кислорода. Анализ исследуемых образцов после проведенных микроскопических

исследований показал, что коррозионное разрушение сплава марки ХН70Ю носит межкристаллитный характер.

4. Разработана принципиальная технологическая схема обеспечивающая иммобилизацию жидких ВАО в разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло, состоящая из следующих стадий: приготовления легкоплавкого БСС в виде стеклофритты; загрузки стеклофритты в бункер и ее подачи в печь остекловывания; размягчения стеклофритты в печи остекловывания, получение расплава стекломассы; накопления исходного раствора имитатора жидких ВАО и его подачи на поверхность расплавленной стекломассы; отвода образующейся в процессе варки парогазовой фазы на очистку; слива стекломассы в приемную емкость и получения стеклоподобного компаунда.

5. Проведены полупромышленные испытания разработанных состава и технологии получения БСС в малогабаритном плавителе на стендовой установке. За все время испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» вязкость расплава БСС варьировали от 25 до 100 дПа·с в диапазоне температур от 1030 до 1100 °С и в данном диапазоне вязкости формируется однородный расплав. При проведении слива стекломассы установлен температурный диапазон выработки стекломассы на сливной фильере – от 750 до 1100 °С. Таким образом показано, что при использовании разработанного состава БСС достигается однородный расплав стекломассы, контролируемый слив расплава стекла из плавителя, плановая производительность печи от 10 до 11 кг/ч по стеклу. Показано, что введение компонентов ВАО в расплав стекла не влияет на электрические и энергетические характеристики плавки.

Рекомендации по внедрению

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы будут использованы при разработке технологического регламента нового комплекса остекловывания ФГУП «ПО «Маяк», в котором будет использоваться малогабаритный плавитель с индукционного обогреваемым сливным устройством. В программах обучения при подготовке бакалавров, магистрантов и специалистов различных направлений, связанных с изучением теоретических основ и

результатов экспериментальных исследований, рекомендуется использование теоретических положений и результатов исследований, которые были получены в ходе проведения исследований, а также при выполнении курсового и дипломного проектирования, выполнения научных работ бакалаврами, магистрантами, специалистами и аспирантами.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшее продолжение диссертационной работы в направлении исследования легкоплавких БСС с включением реальных жидких ВАО, определения электропроводности расплава и электрохимической коррозии конструкционных материалов для легкоплавких БСС, уменьшения температуры варки легкоплавких БСС и увеличения степени включения в них жидких ВАО.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

АМБ	–	водографитовый канальный энергетический реактор
АЭС	–	атомная электростанция
БН	–	энергетический реактор на быстрых нейтронах
БСС	–	боросиликатное стекло
ВАО	–	высокоактивные отходы
ВВЭР	–	водо-водяной энергетический реактор
ГОСТ	–	государственный стандарт
ДТА	–	дифференциально-термический анализ
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ЖРО	–	жидкие радиоактивные отходы
ИК	–	инфракрасный
НКО	–	новый комплекс остекловывания
НП	–	нормы и правила
ООО	–	общество с ограниченной ответственностью
ОЯТ	–	отработанное ядерное топливо
ПГФ	–	парогазовая фаза
РАО	–	радиоактивные отходы
РЗЭ	–	редкоземельные элементы
РСМА	–	рентгеноспектральный микроанализ
РТ-1	–	завод по регенерации отработанного ядерного топлива
РФА	–	рентгенофазовый анализ
САО	–	среднеактивные радиоактивные отходы
СТА	–	синхронный термический анализ
СЭМ	–	сканирующий электронный микроскоп
ТА	–	термический анализ
ТГ	–	термогравиметрический анализ

ТКЛР	–	термический коэффициент линейного расширения
УИН	–	установка индукционная нагревательная
УрФУ	–	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
ФГУП «ПО «Маяк»	–	федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»
х.ч.	–	химически чистый
ч.д.а.	–	чистый для анализа
ЭП	–	электропечь
ЭПМ	–	электропечь малогабаритная
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН	–	федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук
pH	–	показатель активности ионов водорода
ICP-MS	–	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

В настоящей диссертационной работе применяются обозначения химических элементов в соответствии с «Периодической системой химических элементов Д.И. Менделеева».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об использовании атомной энергии № 170-ФЗ: [федер. закон: принят Гос. Думой 20 октября 1995 г.: по состоянию на 28 июня 2022 г.]. – СПб.: Сатурн-кантри, 2022. – 55 с.
2. Глаголенко, Ю.В. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк» / Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дзекун, Е.Г. Дрожко, Г.М. Медведев, С.И. Ровный, А.П. Сулов // Вопросы радиационной безопасности. – 1996. – № 2. – С. 3.
3. Шайдуллин, С.М. Создание на ФГУП «ПО «Маяк» нового плавителя с донным сливом для отверждения ВАО в боросиликатное стекло в рамках нового комплекса остекловывания / С.М. Шайдуллин, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Б. Мелентьев, Д.И. Бендасов, К.В. Вербицкий, А.А. Чермных, М.А. Ребрин // Сборник научных трудов IX Национальной научно-технической конференции. Союз машиностроителей России. – М: издательский дом «Камертон». – 2020. – С. 34-38.
4. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности: НП-019-15: [Федер. нормы и правила в области использования атомной энергии: утв.-но приказом Федер. службы по экол-ому, тех-ому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242.: по состоянию на 13 сентября 2021 г.]. – М.: Ростехнадзор России, 2021. – 21 с.
5. ГОСТ Р 52126-2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
6. Бабаев, Н.С. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / Н.С. Бабаев, В.Ф. Демин, Л.А. Ильин, В.А. Легасов; под общей ред. А.П. Александрова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 312 с.
7. Громов, Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива: учебник / Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.

8. Адамов, Е.О. Обращение с высокоактивными отходами при развитии, работе и выводе из действия крупномасштабной ядерной энергетики России / Е.О. Адамов, И.Х. Ганев, А.В. Лопаткин, В.Г. Муратов, В.В. Орлов. – М.: НИКИЭТ, 1997. – 64 с.
9. Пронкин, Н.С. Обеспечение безопасности обращения с радиоактивными отходами предприятий ядерного топливного цикла: учебное пособие / Н.С. Пронкин. – М.: Логос, 2013. – 420 с.
10. Крайнова, Д.А. Алюмосиликатные стеклообразные материалы для герметизации твердооксидных топливных элементов: дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук: 1.4.4 / Крайнова Дарья Андреевна. – Челябинск, 2024. – 147 с.
11. Abdel Rahman, R.O. Nuclear Waste Management: A Mini Review on Waste Package Characterization Approaches / R.O. Abdel Rahman, M.I. Ojovan // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2024. – V. 2024. – 15 p.
12. Никифоров, А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 183 с.
13. Стефановский, С.В. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5$ при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 / С.В. Стефановский, О.И. Стефановская, С.Е. Винокуров, С.С. Данилов, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 295-301.
14. Герценштейн, М.Е. Отходы АЭС в космос! / М.Е. Герценштейн, В.В. Клавдиев. – Энергия: Экономика, техника, экология. – 1992. – № 4. – С. 16-17.
15. Ojovan, M.I. Vitrification as a Key Solution for Immobilisation Within Nuclear Waste Management / Michael I. Ojovan // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2024. – 9 p.
16. Ojovan, M.I. An introduction to nuclear waste immobilization / M.I. Ojovan, W.E. Lee. – United Kingdom, Elsevier Ltd. – 2014. – 497 p.
17. Малинина, Г.А. Строение и гидролитическая устойчивость самарий, гафний и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации

твердых радиоактивных отходов: дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук: 05.17.02 / Малинина Галина Александровна. – Москва, 2016. – 117 с.

18. Экспериментальная проверка на установках ВНИИНМ технологии остекловывания жидких ВАО ОДЦ. Оценка поведения компонентов ВАО при остекловывании. Оценка физико-химических свойств полученных продуктов: отчет о НИР / Крылова Н.В. – М.: ОАО «ВНИИНМ» –2008. – 107 с.

19. Алой, А.С. Разработка состава боросиликатного стекла и технология его получения в керамическом плавителе для ОДЦ ГХК / А.С. Алой // Химическая секция НТС ФГУП «ПО «Маяк». – Озерск, 2011.

20. Изучение возможности и условий включения высокоактивных отходов в боросиликатные стекла, полученные при использовании в качестве флюса датолитового концентрата: отчет о НИР / Куличенко В.В., Крылова Н.В., Мусатов Н.Д. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт неорганических материалов, 1980. – 53 с.

21. Исследование технологии остекловывания радиоактивных отходов в виде боросиликатных стекол: отчет о НИР / Брежнева Н.Е., Минаев А.А., Прохорова Н.П. – М.: Институт физической химии АН СССР, 1980. – 18 с.

22. Бельтюков, В.А. О возможностях и условиях остекловывания отходов среднего уровня активности / В.А. Бельтюков, Е.В. Бровкова, В.Н. Захаренко, А.А. Константинович, Н.В. Крылова, В.В. Куличенко, Н.Д. Мусатов, И.А. Соболев, Л.М. Хомчик // Атомная энергия. – 1983. – Т. 54, № 6. – С. 411-413.

23. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Ленинград, Изд-во «Химия». – 1974. – 352 с.

24. Использование метода математического планирования при изучении условий остекловывания отходов. Изучение возможности использования для остекловывания отходов среднего уровня активности флюса на основе оксида кремния и фтористого кальция: отчет о НИР / Куличенко В.В., Крылова Н.В., Мусатов Н.Д. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт неорганических материалов, 1981. – 44 с.

25. Расчетно-экспериментальная оценка характеристик боросиликатного стекла для возврата остеклованных ВАО от переработки ОЯТ ВВЭР-440 (1000) за рубеж: сообщение / Ремизов М.Б, Козлов П.В., Беланова Е.А. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2016. – 8 с.
26. Соболев, И.А. Стекла для радиоактивных отходов / И.А. Соболев, М.И. Ожован, Т.Д. Щербатова, О.Г. Батюхнова. – М.: Энергоатомиздат. – 1999. – 240 с.
27. Исследование поведения ЭПГ при остекловывании ВАО в боросиликатные стеклоподобные композиции: отчет о НИР / Кушников В.В., Домин А.В., Матюнин Ю.И. – М.: Всесоюзный ордена Ленина научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, 1991. – 61 с.
28. Кушников, В.В. Поведение альфа-радионуклидов при отверждении высокоактивных отходов / В.В. Кушников, Ю.И. Матюнин, Н.В. Крылова // Атомная энергия. – 1991. – Т. 70. – № 4. – С. 239-243.
29. Исследование поведения плутония в фосфатных стеклоподобных материалах: отчет о НИР / М.Ф. Савин, В.С. Каданцев, М.Н. Астахов // – М.: Управление ГУ по использованию атомной энергии МСМ, 1987. – 46 с.
30. Nuclear Waste Conditioning. – CEA Saclay and Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur). – Paris, France. – 2009. – 151 p.
31. Goel, A. Challenges with vitrification of Hanford High-Level Waste (HLW) to borosilicate glass – An overview / A. Goel, J.S. McCloy, R. Pokorny, A.A. Kruger // Journal of Non-Crystalline Solids: X. – V. 4 (100033). – 2019. – 19 p.
32. На Ханфорде начался разогрев печи для витрификации [Электронный ресурс] // AtomInfo.Ru независимое атомное электронное периодическое издание. – 2022. – Режим доступа: <http://atominfo.ru/newsz05/a0583.htm>.
33. Jain, V. Survey of Waste Solidification Process Technologies / V. Jain. – Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses Southwest Research Institute Culebra Road. – San Antonio, Texas. – 2001. – 183 p.

34. Iverson, D.C. DWPF Glass Melter Technology Manual / D.C. Iverson. // U.S. Department of Energy Report WSRC-TR-93-587. Westinghouse Savannah River Company, Aiken, South Carolina. – 1993. – V. 1. – P. 6-10.
35. Raj, K. Radioactive waste management practices in India / K. Raj, K.K. Prasad, N.K. Bansal // Nuclear Engineering and Design. – 2006. – V. 236. – P. 914-930.
36. Kaushik, C.P. Indian Program for Vitrification of High Level Radioactive Liquid Waste / Kaushik C.P. // Procedia Materials Science. – 2014. – V. 7. – P. 16-22.
37. Hand, R.J. Nuclear Waste Vitrification and Chemical Durability / R.J. Hand, Annapurna K., Molla A.R. // Glasses and Glass-Ceramics. Advanced Structured Materials. – 2022. – V. 178. – P. 243-263.
38. Robbins, Rebecca A. Vitreous Materials for Nuclear Waste Immobilisation and IAEA Support Activities / Rebecca A. Robbins, Michael I. Ojovan // MRS Advances. Materials Research Society. – 2016. – V. 1. – P. 4201-4206.
39. Malkovsky, V.I. The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses / V.I. Malkovsky, S.V. Yudintsev, M.I. Ojovan, V.A. Petrov. – Sci. Technol. Nucl Install. – 8875723. – 2020. – 14 p.
40. Мальчукова, Е.В. Структурная эволюция допированных оксидных стекол под действием ионизирующей радиации: дис. на соиск. уч. степени д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мальчукова Евгения Валерьевна. – Иркутск, 2014. – 276 с.
41. Ремизов, М.Б. Тепло- и электропроводность расплавов алюмофосфатных и боросиликатных стекол, содержащих имитаторы высокоактивных отходов от переработки ОЯТ / М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, Н.В. Власова, Е.А. Беланова, А.В. Руденко, А.А. Катаев, А.А. Редькин, О.Ю. Ткачева, В.Н. Докутович, Е.С. Филатов, Ю.П. Зайков // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45, № 2. – С. 120-129.
42. Алой, А.С. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК / А.С. Алой, А.В. Трофименко, Т.И. Кольцова, М.В. Никандрова // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 4 (5). – С. 67-75.

43. Никандрова, М.В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла: дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук: 02.00.14 / Никандрова Мария Владимировна. – СПб, 2015. – 155 с.
44. Крылова, Н.А. Свойства отвержденных форм высокоактивных отходов как одного из барьеров системы захоронения / Н.А. Крылова, П.П. Полуэктова // Атомная энергия. – 1995. – Т. 78. – № 2. – С. 93-98.
45. Chemical durability and related properties of solidified high-level waste forms: Technical Report Series. – Vienna: IAEA, Austria. – 1985. – № 257. – 168 p.
46. Characteristics of solidified high-level waste products: Technical Reports Series. – Vienna: IAEA, Austria. – 1979. – № 187. – 112 p.
47. Hespe, E.D. Leach testing of immobilized radioactive waste solids, a proposal for standard methods / E.D. Hespe // Vienna: IAEA. Atomic Energy Review. – 1971. – V. 9. – № 1. – P. 195-207.
48. Poon, C.S. Comparison of the characteristic of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes / C.S. Poon, Z.Q. Chen // Chemosphere. – 1999. – V. 38. – № 3. – P. 663-680.
49. Roy, R. Radioactive waste disposals. Volume 1: The waste packages / R. Roy. – N.Y.: Pergamon Press. – 1982. – 232 P.
50. Stone, J.A. An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms / J.A. Stone // Nuclear and Chemical Waste Management. – 1981. – V. 2. – P. 113-118.
51. Шульц, М.М. О природе стекла / М.М. Шульц // Природа. – 1986. – № 9. – С. 15-24.
52. Дмитриев, С.А. Обращение с радиоактивными отходами: Учебное пособие / С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2000. – 125 с.
53. Козлов, П.В. Изучение свойств виброналивного материала на гидравлической связке МКРВ – 12 производства ОАО «ДИНУР» как перспективного для футеровки сводов электропечей остекловывания ВАО /

П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.А. Казадаев, М.Р. Хусаинов, В.А. Орлова, А.А. Мальцев, Н.П. Старовойтов, М.А. Панкратов, И.Г. Толмачева // Вопросы радиационной безопасности. – 2016. – № 1. – С. 36-46.

54. Дмитриев, С.А. Технологические основы системы управления радиоактивными отходами / С.А. Дмитриев, А.С. Баринов, О.Г. Батюхнова, А.С. Волкова, М.И. Ожован, Т.Д. Щербатова. – М.: ГУП Мос НПО Радон. – 2007. – 376 с.

55. Козлов, П.В. Выведение серы и хрома из осветленной фазы емкостей – хранилищ высокоактивных отходов перед остекловыванием / П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Н.М. Павлова, А.С. Алой // Химическая технология. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 748-757.

56. Roy, R. A Single phase ([NZP]) ceramic radioactive waste form / R. Roy, L.G. Yang, J. Alamo, E.R. Vance // Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI (Materials Research Society Symposia Proceedings). – 1982. – V. 15. – P. 15-21.

57. Вашман, А.А. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / А.А. Вашман, А. С. Поляков. – М.: ЦНИИАтоминформ. – 1997. – 172 с.

58. Данилов, С.С. Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость: дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук: 05.17.02 / Данилов Сергей Сергеевич. – М., 2018. – 125 с.

59. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа. – 1988. – 400 с.

60. Жерин, И.И. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2009. – 197 с.

61. Андрюшин, И.А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом [Электронный ресурс] / И.А. Андрюшин, Ю.А. Юдин // Саров: ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский ин-т экспериментальной

физики»: РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 2010. – Режим доступа: http://ranipool.ru/images/data/gallery/1_7365_spentfuel.pdf.

62. Шайдуллин, С.М. Новый эвакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло / С.М. Шайдуллин, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, А.Б. Мелентьев, К.В. Вербицкий, Д.И. Бендасов, М.А. Ребрин // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – Т. 10. – № 2. – 2021. – С. 183-190.

63. Казадаев, А.А. Испытания тиглей из различных материалов на коррозионную устойчивость к действию расплавов стекол в условиях высоких температур: сообщение / А.А. Казадаев, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2012. – 24 с.

64. Пустыльников, О.М. Условия службы и производства электроплавяных огнеупорных изделий / О.М. Пустыльников, Ю.А. Гуляян // Стекло и керамика. – 2009. – № 21. – С. 13.

65. Станек, Я. Электрическая варка стекла / Я. Станек; под общей ред. Ю.А. Гуляяна; перев. с чешского Б.С. Андрияшина. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 248 с.

66. Бельтюков, В.А. Результаты многолетней отработки процесса остекловывания радиоактивных отходов на электропечи ЭП-100р: отчет о НИР / В.А. Бельтюков, А.А. Константинович, С.А. Дубков – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк». – 1983. – 87 с.

67. Ремизов, М.Б. Коррозионные испытания плавнелитых огнеупорных материалов в расплавах алюмофосфатных стекол / М.Б. Ремизов, А.А. Казадаев, П.В. Козлов, М.Д. Гаспарян, В.А. Соколов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 6. – С. 3-8.

68. Ремизов, М.Б. Исследование коррозионной устойчивости бадделеитокорундовых и хромалюмоцирконовых огнеупорных материалов отечественного и импортного производства в расплавах алюмоборфосфатных

стекло / М.Б. Ремизов, А.А. Казадаев, П.В. Козлов, М.Д. Гаспарян, В.А. Соколов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 4-5. – С. 3-7.

69. Шайдуллин, С.М. Исследования коррозионной устойчивости огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол / С.М. Шайдуллин, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 4. – С. 220–225.

70. Шайдуллин, С.М. Коррозионные испытания бадделеитокорундовых и хромсодержащих материалов отечественного производства в расплавах боросиликатных стекол / С.М. Шайдуллин, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, С.А. Дубков, М.В. Печенкина, Г.В. Кочкина // Новые огнеупоры. – 2022. – № 11. – С. 3-8.

71. Buelt, J.L. A Review of Continuous Ceramic-Lined Melters and Associated Experience at PNL / J.L. Buelt. – U. S. Dept. of Energy, Spring Field, VA: Ceramics in Nuclear Waste Management, Technical Information Center. – 1979. – P. 107-113.

72. Скриган, И.Н. Экспериментальные и численные исследования для разработки промышленной печи остекловывания высокоактивных отходов индукционной плавкой в холодном тигле: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.09.10 / Скриган Илья Николаевич. – СПб., 2021. – 204 с.

73. Status and Trends in Spent Fuel and Radioactive Waste Management: Nuclear Energy Series. – Vienna: IAEA, Austria. – № NW-T-1.14 (Rev. 1). – 2018. – 88 p.

74. Лопух, Д.Б. Современные направления и новые результаты исследований индукционной плавки в холодных тиглях / Д.Б. Лопух // Индукционный нагрев. – 2008. – № 6. – С. 27-37.

75. Robert, S. A Milestone in Vitrification: The Replacement of a «Hot Metallic Crucible» With a «Cold Crucible Melter» in a Hot Cell at the La Hague Plant, France / S. Robert, F. Gassot Guilbert, B. Carpentier, S. Naline, F. Gouyau, C. Girold // ASME 2010 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management. – Tsukuba, Japan. – 2010. – P. 399-406.

76. Kim, C. KHNP Experiences with Cold Crucible Induction Melter / C. Kim, H. Jo, J. Jung // EM-30 Next Generation Melter Technology Workshop. – Washington, D.C., USA. – 2010. – P. 1-48.

77. Сунцов, Д.Ю. Разработка макета опытно-промышленной установки для остекловывания ВАО / Д.Ю. Сунцов, И.Н. Шестоперов, А.И. Богданов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2018. – Вып. 4. – № 95. – С. 71-81.

78. Лопух, Д.Б. Разработка установки отверждения ВАО в индукционной печи с холодным тиглем / Д.Б. Лопух, А.С. Алой, С.В. Бешта // НТС Госкорпорации «Росатом», Секция № 11. – Москва. – 16.07.2009. – С. 21.

79. Лопух, Д.Б. Подходы к созданию печи ИПХТ для переработки ВАО на ОДЦ / Д.Б. Лопух, А.С. Алой // Заседание управляющего совета по управлению Проектом ОДЦ Госкорпорации «Росатом». – Москва. – 17.07.2015. – С. 15.

80. Steele, C. Sellafield/NNL Experience / C. Steele, N. Gribble // EM-30 Next Generation Melter Technology Workshop. – Washington, D.C., USA. – March 3-5, 2010. – P. 1-19.

81. Harrison, M.T. Vitrification of high-level waste in UK / M.T. Harrison // 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior. – SumGLASS 2013. – Procedia Materials Science. – 2014. – P. 10-15.

82. Диденко, А.Н. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов с использованием электромагнитного излучения. Безопасное обращение с ядерными материалами / А.Н. Диденко, М. С. Дмитриев, С. А. Дмитриев и др. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 47-55.

83. Bonniaud, R. Glass melter materials. Technical Options for the French Verification process and operations experience / R. Bonniaud, R. Demay, R. Richter, L. Rozand // Technical Committee Meeting on Materials Reliability in the Back-end on the Nuclear Fuel Cycle. – Vienna, IAEA Headquarters. – September 02 – 05. – 1986. – P. 97-106.

84. Соколова, И.Д. Стратегии в области обращения с радиоактивными отходами и вывода из эксплуатации ядерных объектов в Великобритании / И.Д. Соколова, Н.А. Шульга // Атомная наука за рубежом. – 2008. – № 7. – С. 3-14.

85. Sakai, A. Comparison of Advanced Melting Process for HLW Vittrification, Joule-Heated Ceramic-Lined Melter and Cold-Crucible Induction Melter / A. Sakai, H. Koikegami, S. Weisenburger et al. // 25th International Conference on Nuclear Engineering. – Shanghai, China. – July 02 – 06, 2017. – P. 1-12.

86. Гараева, Н.Ж. Усовершенствование конструкции и технологии изготовления футеровки блочного свода электропечи: Расширенная аннотация о НИР / Н.Ж. Гараева, А.Ф. Мазурин, С.Р. Замятин, Г.И. Пирумян – Свердловск: Восточный научно-исследовательский и проектный институт огнеупорной промышленности. – 1991. – 12 с.

87. Weisenburger, S. Nuclear Waste Vittrification in a Ceramic-Lined Electric Glass Melter / S. Weisenburger // IEEE Transactions on Industry Applications. – 1982. – V. IA-18. – № 1. – P. 73-82.

88. Vienna, J.D. Nuclear Waste Vittrification in the United States: Recent Developments and Future Options / J.D. Vienna // International Journal of Applied Glass Science. – 2010. – V. 1. – № 3. – P. 309-321.

89. Grünwald, W. KIT-INE's melter operation experience / W. Grünwald. – INSTITUT FÜR NUKLEARE ENTSORGUNG. Russian-German Workshop on HLLW Vittrification KIT-INE Campus North. – 2012. – 24 p.

90. Weisenburger, S. Progress in Nuclear Waste Vittrification by Ceramic Melter Technique / S. Weisenburger // JAERI-Conf 99-004. – 1999. – P. 241-251.

91. Козлов, П.В. Модификация состава алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО для повышения их устойчивости. 1. Влияние модификаторов на вязкость и кристаллизационную способность расплавов / П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.А. Беланова, Н.В. Власова, В.А. Орлова, К.В. Мартынов // Вопросы радиационной безопасности. – 2019. – № 1. – С. 3-15.

92. Ожован, М.И. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / М.И. Ожован, П.П. Полуэктов // Безопасность Окружающей Среды. Обращение с ОЯТ. – 2010. – № 1. – С. 112-115.

93. Козлов, П.В. Ретроспективный анализ разработки технологий переработки накопленных ВАО радиохимического производства ФГУП «ПО «Маяк» / П.В. Козлов, М.В. Логунов, М.Б. Ремизов, С.М. Шайдуллин, С.А. Лукин, Е.Н. Зубриловский // Радиоактивные отходы. – 2023. – № 3 (24). – С. 14-33.

94. ГОСТ Р 52569-2006 Фритты. Технические условия. – М.: Госстандарт РФ, Изд-во стандартов, 2006. – 33 с.

95. Князев, А.В. Основы рентгенофазового анализа учебно-методическое пособие / А.В. Князев, Е.В. Сулейманов. – Н. Новгород. – 2005. – 64 с.

96. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 год. – 116 с.

97. Программное обеспечение «OLYMPUS Steam» для материаловедения (анализа изображений) на микроскопах Olympus, версия 2.4.3. – 2020.

98. Зедгинидзе, И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М.: Наука, 1986. – 390 с.

99. Медведев, Г.М. Исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол / Г.М. Медведев, М.Б. Ремизов, С.А. Дубков // Вопросы радиационной безопасности. – 2004. – № 2. – С. 15-23.

100. Беланова, Е.А. Поиск области оптимальных составов цезийалюмофосфатных стекол в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ применительно к технологии изготовления ИИИ / Е.А. Беланова, М.Б. Ремизов, А.Г. Харлова, С.С. Игнатовский // Пятая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. – С. 96-97.

101. Беланова, Е.А. Исследование взаимного влияния оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол / Е.А. Беланова, М.Б. Ремизов,

А.Г. Харлова, С.С. Игнатовский // Седьмая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2012: Тезисы докладов. Димитровград, 2012. –С. 197.

102. Налимов, В.В. Новые идеи в планировании эксперимента / Под общей ред. В.В. Налимова – М.: Наука. – 1989. – 336 с.

103. Отверждение высокоактивных растворов от переработки облученного ядерного топлива методом остекловывания в отделении 3 цеха 4 (зд. 120/11, 12): технологический регламент. – Озерск: Нормы технологического режима ФГУП «ПО «Маяк». – 2006. – Т. 2. – 216 с.

104. Программное обеспечение WinTA для высокотемпературного вискозиметра VIS403 TA Instruments, версия 10.0. – 2021.

105. Сырицкая, З.М. Стеклообразование в трехкомпонентных фосфатных системах: сборник «Стеклообразное состояние» / З.М. Сырицкая. – Минск. – 1964. – С. 8-12.

106. Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter: руководство по эксплуатации. – М.: ООО «Нетч-Герэтебау ГмбХ». – 2016. – 86 с.

107. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин – М.: Стройиздат. – 1983. – 432 с.

108. Казьмина, О.В. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие / О.В. Казьмина, Э.Н. Беломестнова, А.А. Дитц. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.

109. Программное обеспечение STA 449 для прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter, версия STA400F3A01.000-00. – 2020.

110. Программное обеспечение для моделирования PROTEUS DESIGN SUITE, версия 8.5.22067. – 2007.

111. Казаков, В.А. Исследование теплофизических свойств алюмофосфатных и боросиликатных стекол методом ДСК / В.А. Казаков, Н.П. Старовойтов, В.А. Дудкин, С.В. Коренев, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов // Физика и химия стекла. – 2023. – Т. 49. – № 6. – С. 606-618.

112. ГОСТ Р 50926-96 Отходы высокоактивные отвержденные. Общие требования. – М.: Госстандарт РФ, Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.

113. ГОСТ 9553-2017 Стекло и изделия из него. Метод определения плотности. – М.: Госстандарт РФ, Изд-во стандартов, 2017. – 7 с.

114. ГСССД 2-77 Таблицы стандартных справочных данных. Вода. Плотность при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100 °С. – М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Изд-во стандартов, 1978. – 6 с.

115. ГСССД 8-79 Таблицы стандартных справочных данных. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость жидкого и газообразного воздуха при температурах 70 - 1500 К и давлениях 0,1 - 100 МПа. – М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Изд-во стандартов, 1980. – 13 с.

116. И-ЦЗЛ-567-2018 «Определение соотношения площади и линейных характеристик участков с повышенным содержанием плутония от нормального значения в два раза к исследуемой площади сечения шлифа таблетки смешанного оксидного уран-плутониевого топлива». – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2018. – 24 с.

117. Попов, С.А. Коррозия и служба огнеупорных материалов в ваннах стекловаренных печах при высокотемпературной варке стекла: обзор / С.А. Попов. – М.: ВНИИЭСМ, 1974. – 71 с.

118. Meleshin, A. Radionuclide Inventory of Vitrified Waste after Spent Nuclear Fuel Reprocessing at La Hague / A. Meleshin, U. Noseck // ASME 2013 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Belgium. – 2013. – V. 1. – P.183.

119. ГОСТ Р 55135-2012 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) Определение температуры стеклования. – М.: Госстандарт РФ, Изд-во стандартов, 2012. – 8 с.

120. Китайгородский, И.И. Справочник по производству стекол. Том 1 / И.И. Китайгородский. – М.: Изд-во «ГИЛС», 1963. – 621 с.

121. Parruzot, B. Durability evaluation of glasses to immobilize Fukushima (1F) secondary waste using ASTM C1220 (MCC-1) testing / B. Parruzot, J. Reiser, X. Lu,

J. Crum, R.A. Reyes, K.G. Finucane, K. Witwer // Journal of Non-Crystalline Solids: X. – 2023. – V. 19 (100197). – P. 1-13.

122. Marcial, J. Hanford low-activity waste vitrification: A review / J. Marcial, B.J. Riley, A.A. Kruger, C.E. Lonergan, J.D. Vienna // Journal of Hazardous Materials. – 2024. – V. 461 (132437). – P. 1-22.

123. Система компьютерной алгебры Mathcad, версия Prime 9.0. – 2023.

124. Программа для работы с электронными таблицами Microsoft Excel, версия Office 365 (16.0.12527.20278). – 2022.

125. Пакет программ фирмы OriginLab Corporation для численного анализа данных и научной графики, версия 2017. – 2018.

126. Китайгородский, И.И. Технология стекла: учебное пособие. / И.И. Китайгородский, Н.Н. Качалов, В.В. Варгин, К.С. Евстропьев, Д.Б. Гинзбург, М.С. Асланова, И.Е. Гурфинкель, А.П. Зак, А.Е. Котляр, Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, С.И. Сильвестрович, Ф.Г. Солинов, Н.В. Соломин, Б.С. Темкин. – М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. Издание третье, 1961. – 623 с.

127. ГОСТ 5632-1972 Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. – М.: Государственный стандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1993. – 61 с.

128. Boen, R. Glass packages and manufacturing processes / R. Boen // Nuclear Waste Conditioning. – 2009. – P. 27-32.

129. Патент РФ на полезную модель № 205723 / Козлов П.В., Ремизов М.Б., Зубриловский Е.Н., Мелентьев А.Б., Бендасов Д.И., Вербицкий К.В., Шайдуллин С.М., Чермных А.А., Ребрин М.А. Заявка от 23.11.2020 № 2020138393. Оpubл. 30.07.2021 Бюл. № 22.

Приложение А

(справочное)

Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов нетермообработанных стекол

А.1 Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов
нетермообработанных БСС составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500

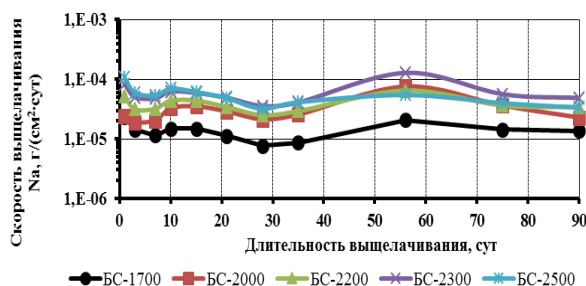


Рисунок А.1.1 – Зависимость скорости выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

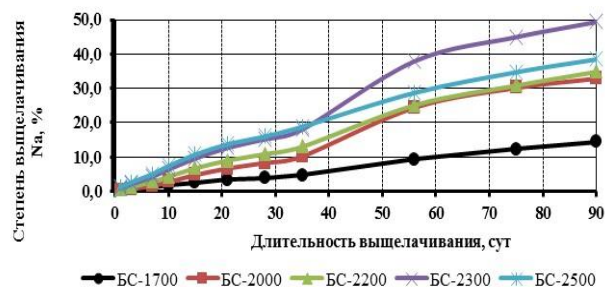


Рисунок А.1.2 – Зависимость степени выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

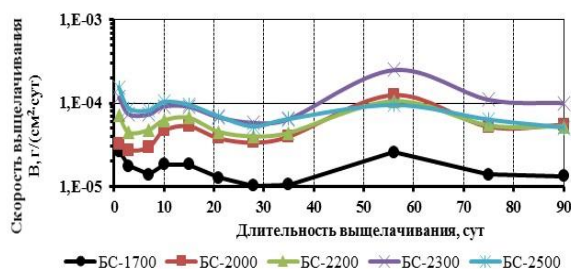


Рисунок А.1.3 – Зависимость скорости выщелачивания бора из исходных стекол от времени

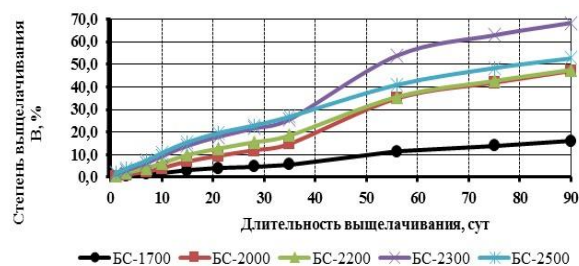


Рисунок А.1.4 – Зависимость степени выщелачивания бора из исходных стекол от времени

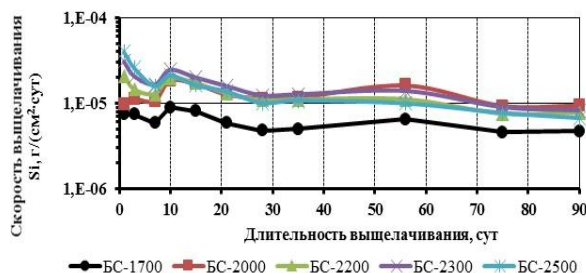


Рисунок А.1.5 – Зависимость скорости выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

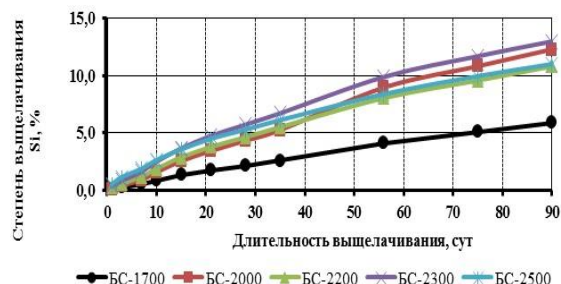


Рисунок А.1.6 – Зависимость степени выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

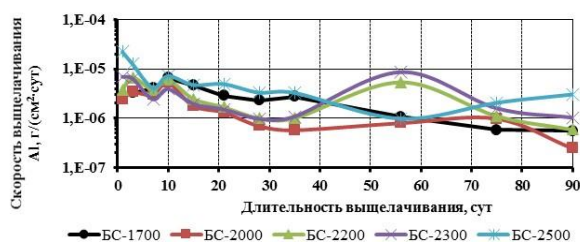


Рисунок А.1.7 – Зависимость скорости выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

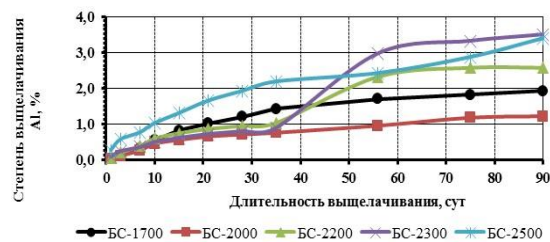


Рисунок А.1.8 – Зависимость степени выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

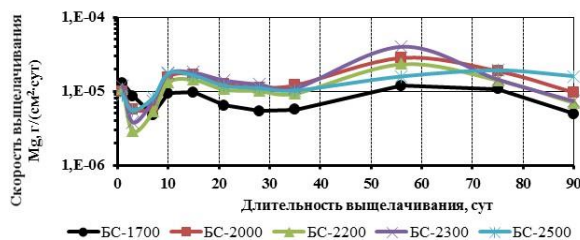


Рисунок А.1.9 – Зависимость скорости выщелачивания магния из исходных стекол от времени

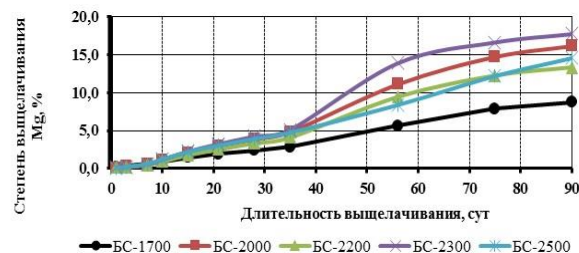


Рисунок А.1.10 – Зависимость степени выщелачивания магния из исходных стекол от времени

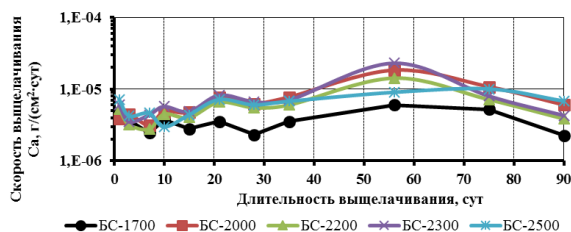


Рисунок А.1.11 – Зависимость скорости выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

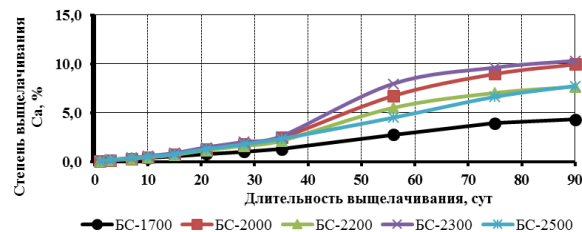


Рисунок А.1.12 – Зависимость степени выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

А.2 Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов нетермообработанных БСС составов БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842

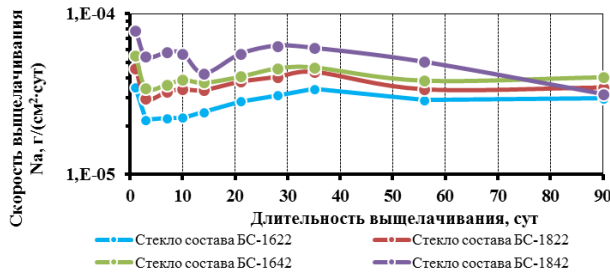


Рисунок А.2.1 – Зависимость скорости выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

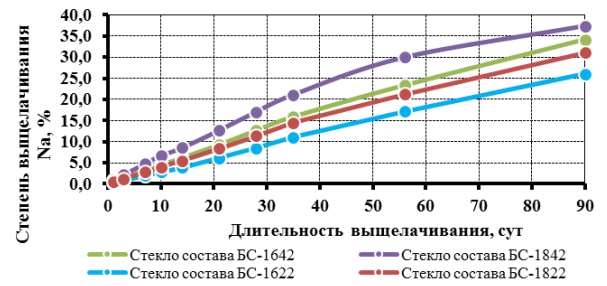


Рисунок А.2.2 – Зависимость степени выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

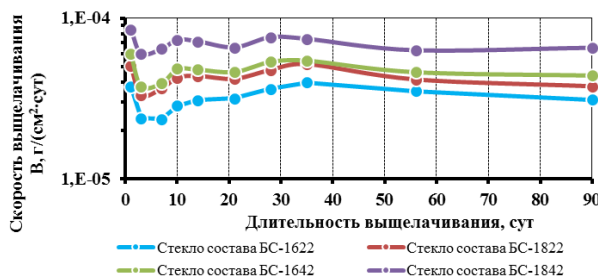


Рисунок А.2.3 – Зависимость скорости выщелачивания бора из исходных стекол от времени

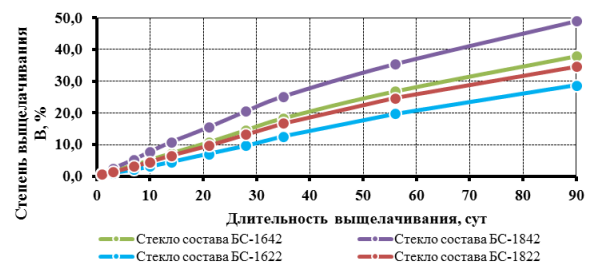


Рисунок А.2.4 – Зависимость степени выщелачивания бора из исходных стекол от времени

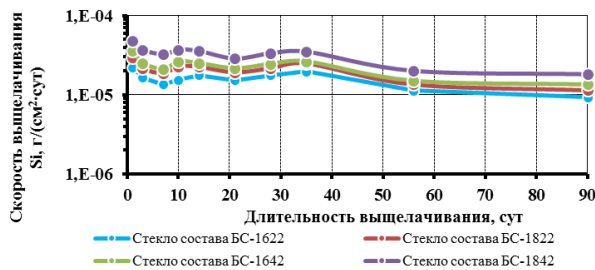


Рисунок А.2.5 – Зависимость скорости выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

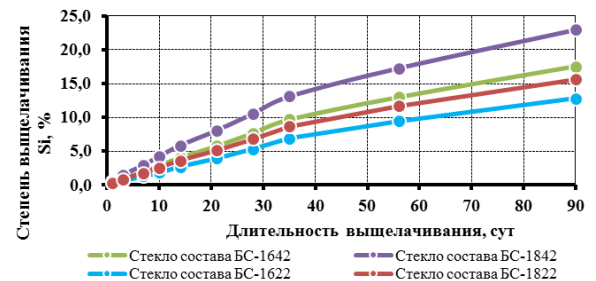


Рисунок А.2.6 – Зависимость степени выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

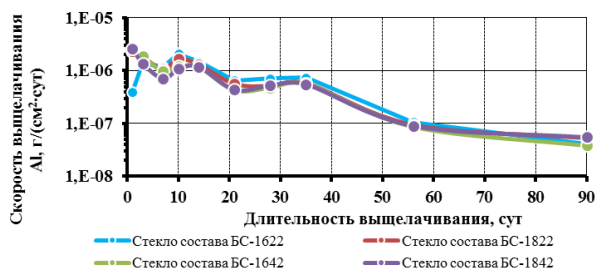


Рисунок А.2.7 – Зависимость скорости выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

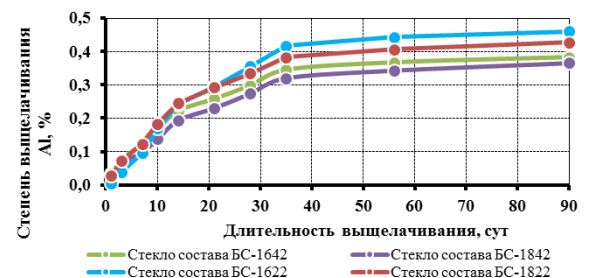


Рисунок А.2.8 – Зависимость степени выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

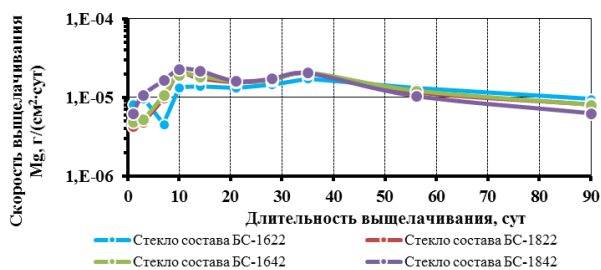


Рисунок А.2.9 – Зависимость скорости выщелачивания магния из исходных стекол от времени

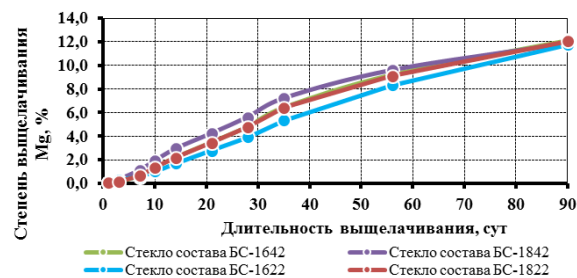


Рисунок А.2.10 – Зависимость степени выщелачивания магния из исходных стекол от времени

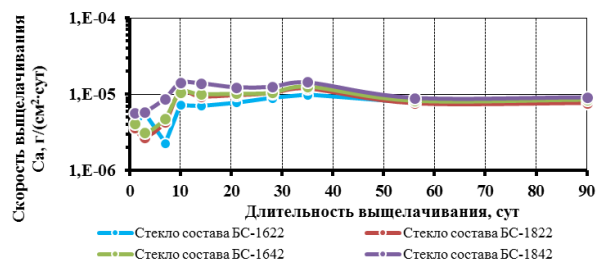


Рисунок А.2.11 – Зависимость скорости выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

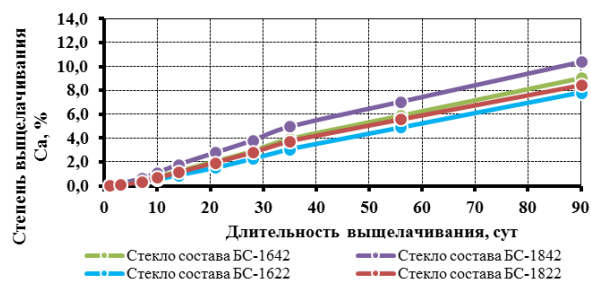


Рисунок А.2.12 – Зависимость степени выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

А.3 Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов нетермообработанных БСС составов БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В

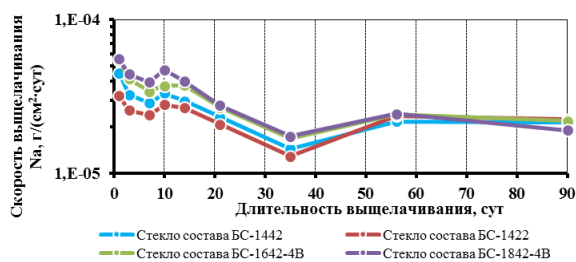


Рисунок А.3.1 – Зависимость скорости выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

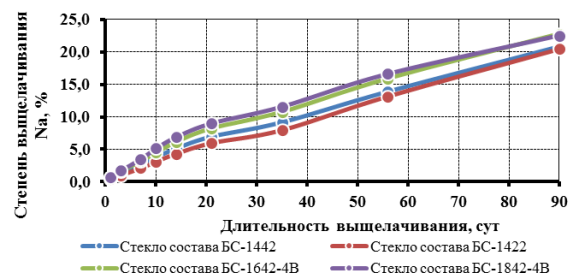


Рисунок А.3.2 – Зависимость степени выщелачивания натрия из исходных стекол от времени

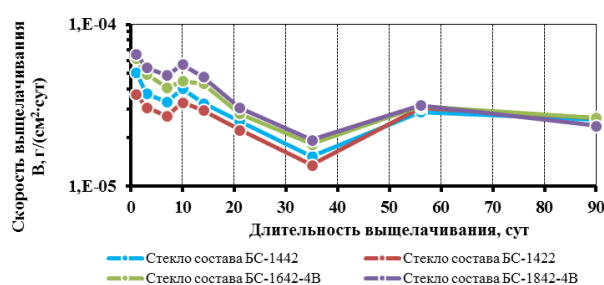


Рисунок А.3.3 – Зависимость скорости выщелачивания бора из исходных стекол от времени

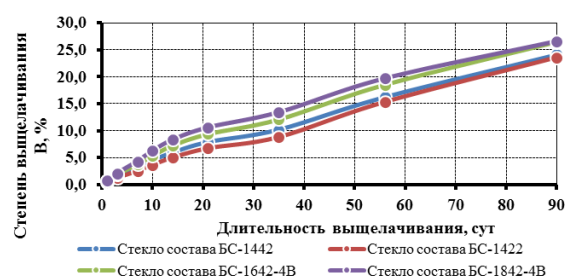


Рисунок А.3.4 – Зависимость степени выщелачивания бора из исходных стекол от времени

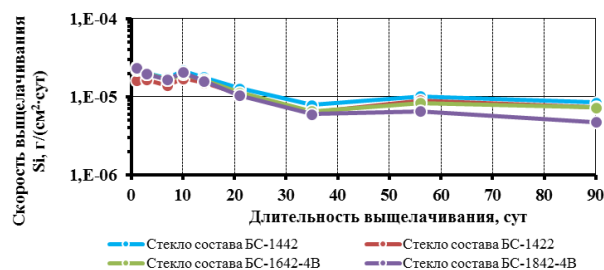


Рисунок А.3.5 – Зависимость скорости выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

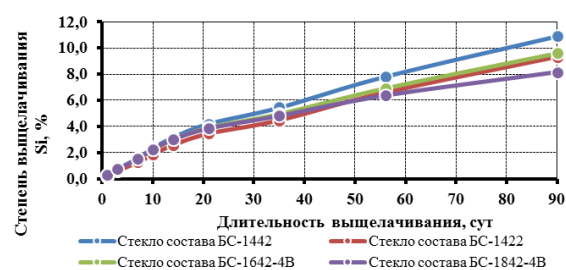


Рисунок А.3.6 – Зависимость степени выщелачивания кремния из исходных стекол от времени

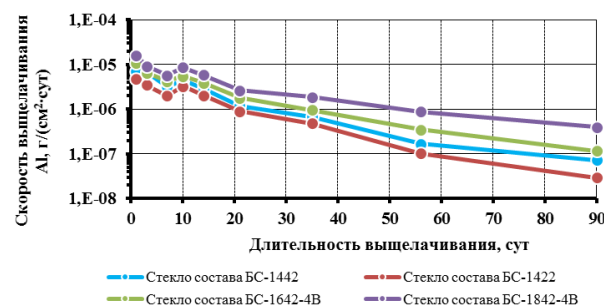


Рисунок А.3.7 – Зависимость скорости выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

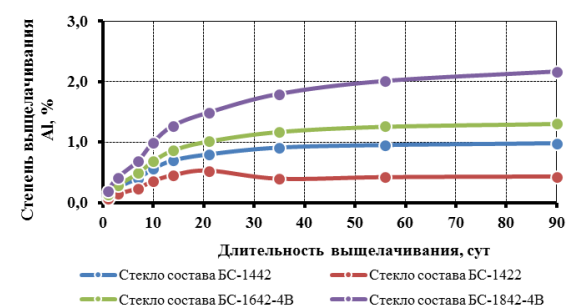


Рисунок А.3.8 – Зависимость степени выщелачивания алюминия из исходных стекол от времени

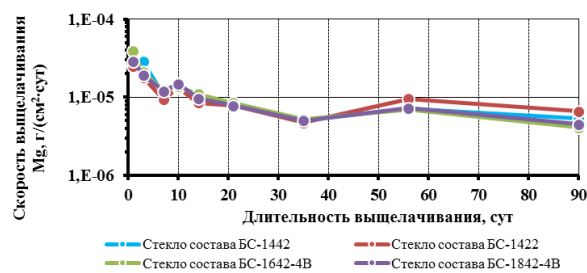


Рисунок А.3.9 – Зависимость скорости выщелачивания магния из исходных стекол от времени

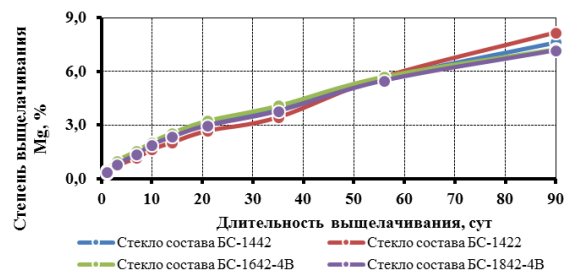


Рисунок А.3.10 – Зависимость степени выщелачивания магния из исходных стекол от времени

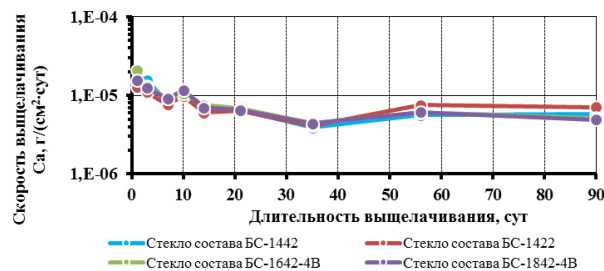


Рисунок А.3.11 – Зависимость скорости выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

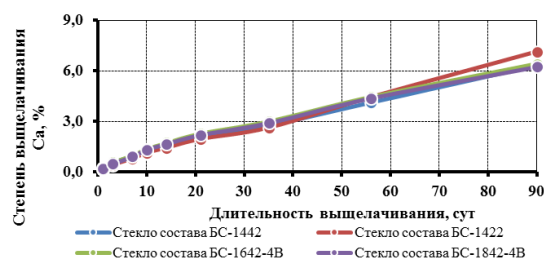


Рисунок А.3.12 – Зависимость степени выщелачивания кальция из исходных стекол от времени

Приложение Б

(справочное)

Дифрактограммы нетермообработанных БСС

Б.1 Дифрактограммы нетермообработанных БСС составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500

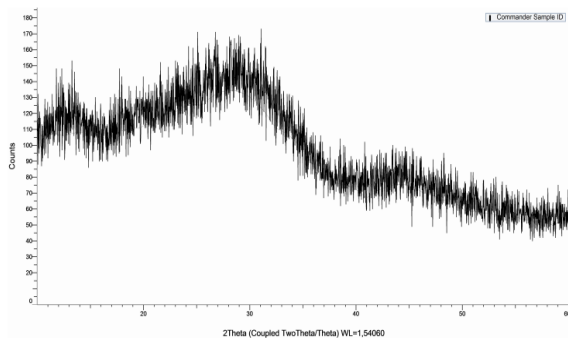


Рисунок Б.1.1 – Дифрактограмма стекла состава БС-1700

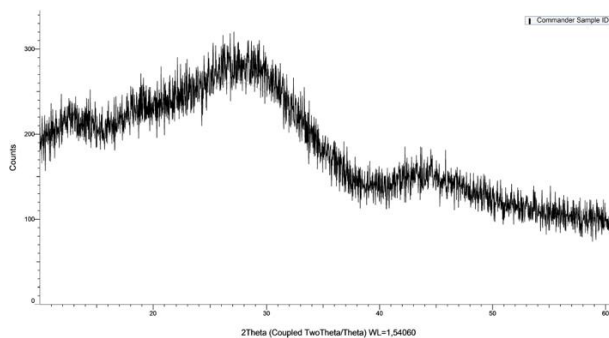


Рисунок Б.1.2 – Дифрактограмма стекла состава БС-2000

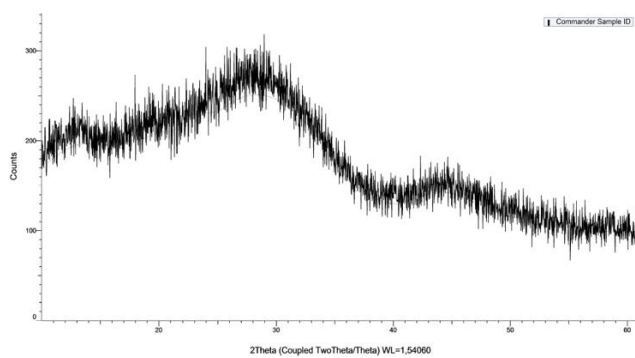


Рисунок Б.1.3 – Дифрактограмма стекла состава БС-2200

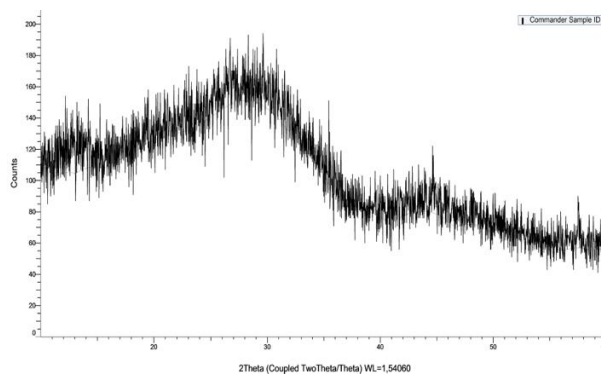


Рисунок Б.1.4 – Дифрактограмма стекла состава БС-2300

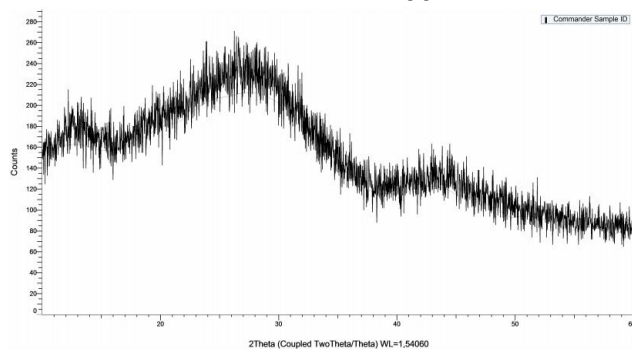


Рисунок Б.1.5 – Дифрактограмма стекла состава БС-2500

Б.2 Дифрактограммы нетермообработанных БСС составов БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842

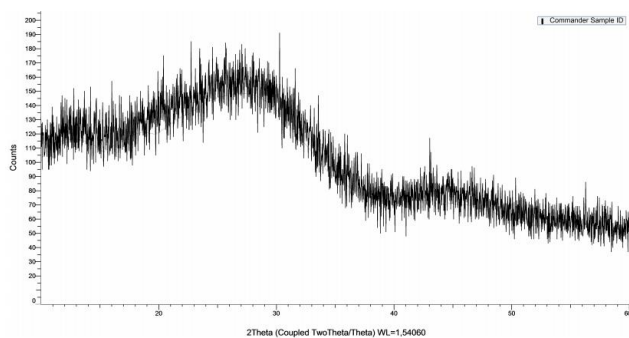


Рисунок Б.2.1 – Дифрактограмма стекла состава БС-1622

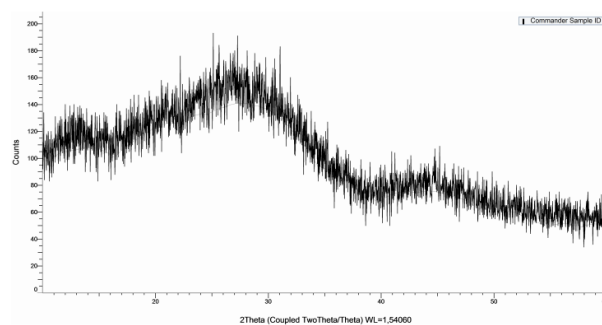


Рисунок Б.2.2 – Дифрактограмма стекла состава БС-1642

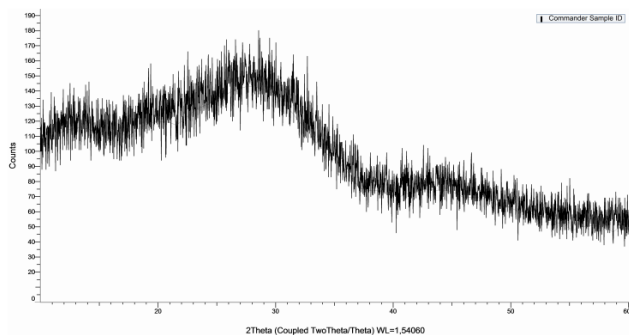


Рисунок Б.2.3 – Дифрактограмма стекла состава БС-1822

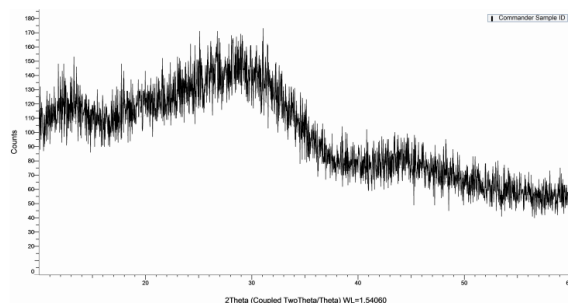


Рисунок Б.2.4 – Дифрактограмма стекла состава БС-1842

Б.3 Дифрактограммы нетермообработанных БСС составов БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В

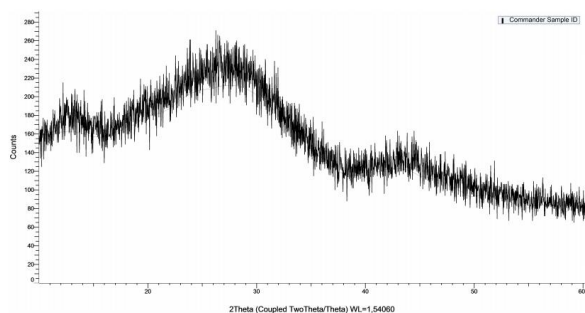


Рисунок Б.3.1 – Дифрактограмма стекла состава БС-1442

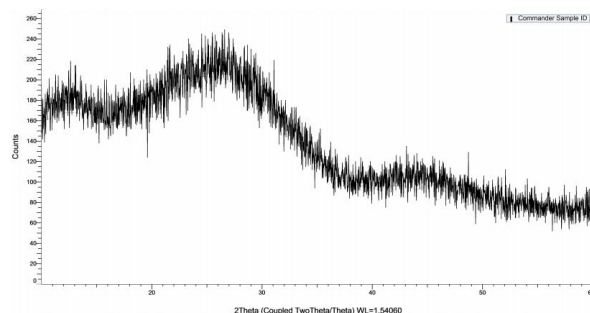


Рисунок Б.3.2 – Дифрактограмма стекла состава БС-1422

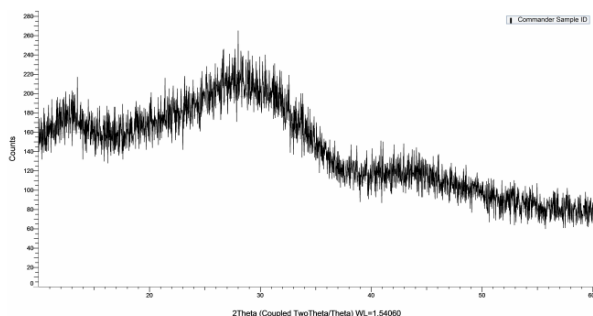


Рисунок Б.3.3 – Дифрактограмма стекла состава БС-1642-4В

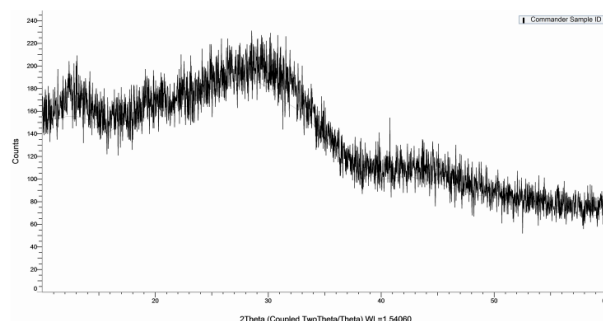


Рисунок Б.3.4 – Дифрактограмма стекла состава БС-1842-4В

Приложение В

(справочное)

Значения коэффициентов полинома для каждой точки симплекс-решетчатого плана при выщелачивании Na, B, Si, Cs и Sr из нетермообработанных БСС

Номер точки	Для скорости выщелачивания					Для степени выщелачивания				
	На 7 сутки					За 91 сутки				
	Na	B	Si	Cs	Sr	Na	B	Si	Cs	Sr
1	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$7,03 \cdot 10^{-6}$	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$4,67 \cdot 10^{-7}$	4,80	5,11	3,27	3,48	2,25
2	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$8,49 \cdot 10^{-5}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	$9,26 \cdot 10^{-6}$	71,04	82,19	45,88	23,63	19,53
3	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-6}$	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$8,98 \cdot 10^{-6}$	7,68	7,81	4,47	6,52	4,25
4	$-1,51 \cdot 10^{-5}$	$-6,00 \cdot 10^{-6}$	$-5,47 \cdot 10^{-5}$	$-3,24 \cdot 10^{-5}$	$-1,37 \cdot 10^{-5}$	3,16	0,92	-20,90	-4,86	-7,16
5	$-1,73 \cdot 10^{-5}$	$-3,20 \cdot 10^{-6}$	$-7,04 \cdot 10^{-6}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$-1,78 \cdot 10^{-5}$	-12,32	-12,36	-6,04	-11,64	-7,24
6	$-1,18 \cdot 10^{-4}$	$-1,40 \cdot 10^{-4}$	$-9,58 \cdot 10^{-5}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$	$-3,07 \cdot 10^{-5}$	-55,16	-61,48	-29,82	-15,30	-10,56
7	$-6,55 \cdot 10^{-5}$	$-1,34 \cdot 10^{-4}$	$-1,26 \cdot 10^{-5}$	$9,81 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	-39,09	-41,55	-4,19	39,87	3,84
8	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	12,32	11,95	6,61	14,72	8,37
9	$-1,21 \cdot 10^{-4}$	$-1,40 \cdot 10^{-4}$	$-9,74 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \cdot 10^{-6}$	$4,85 \cdot 10^{-6}$	-109,44	-120,16	-61,20	-29,04	-26,61
10	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$6,56 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$-1,09 \cdot 10^{-4}$	$-1,15 \cdot 10^{-5}$	1,33	35,89	-14,53	13,15	26,08
11	$-1,82 \cdot 10^{-5}$	$-1,03 \cdot 10^{-4}$	$-7,47 \cdot 10^{-6}$	$-1,25 \cdot 10^{-4}$	$-2,24 \cdot 10^{-5}$	-10,56	-7,84	-4,64	-11,04	-4,64
12	$-4,37 \cdot 10^{-5}$	$-4,11 \cdot 10^{-5}$	$-1,16 \cdot 10^{-4}$	$-9,98 \cdot 10^{-4}$	$-4,53 \cdot 10^{-5}$	-51,68	-80,80	-100,68	11,17	-8,85
13	$-1,05 \cdot 10^{-3}$	$-1,44 \cdot 10^{-3}$	$-7,06 \cdot 10^{-4}$	$-5,50 \cdot 10^{-4}$	$-7,82 \cdot 10^{-5}$	-737,76	-1030,00	-397,31	-242,11	-247,89
14	$-3,50 \cdot 10^{-4}$	$-7,33 \cdot 10^{-4}$	$-1,95 \cdot 10^{-4}$	$-6,07 \cdot 10^{-4}$	$9,02 \cdot 10^{-5}$	-570,51	-595,20	-384,67	-89,52	-268,32
15	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$-3,44 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	773,87	1056,00	594,67	124,32	377,65

Приложение Г

(справочное)

Зависимости скорости и степени выщелачивания элементов из БСС состава № 13

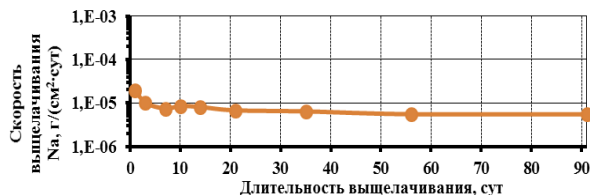


Рисунок Г.1 – Зависимость скорости выщелачивания Na из стекла состава № 13 от времени

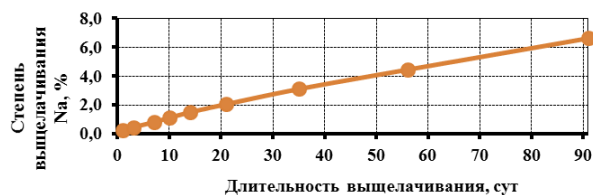


Рисунок Г.2 – Зависимость степени выщелачивания Na из стекла состава № 13 от времени



Рисунок Г.3 – Зависимость скорости выщелачивания В из стекла состава № 13 от времени

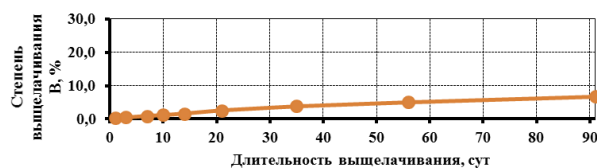


Рисунок Г.4 – Зависимость степени выщелачивания В из стекла состава № 13 от времени

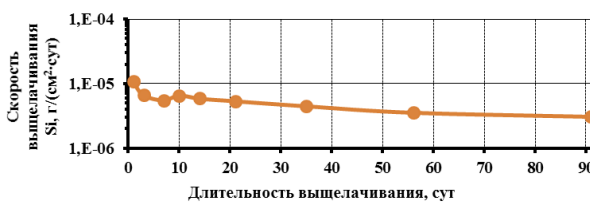


Рисунок Г.5 – Зависимость скорости выщелачивания Si из стекла состава № 13 от времени

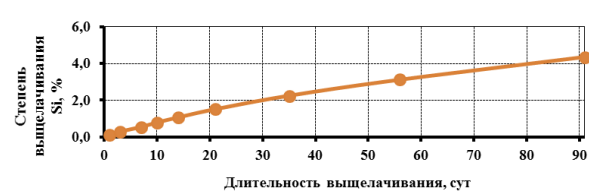


Рисунок Г.6 – Зависимость степени выщелачивания Si из стекла состава № 13 от времени

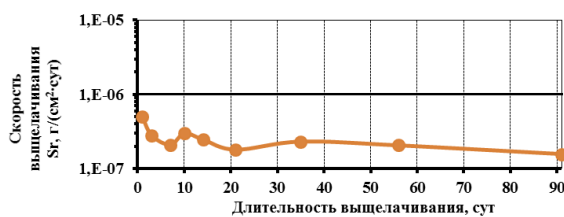


Рисунок Г.7 – Зависимость скорости выщелачивания Sr из стекла состава № 13 от времени

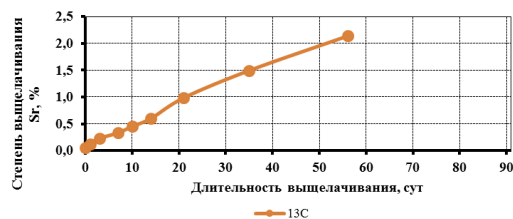


Рисунок Г.8 – Зависимость степени выщелачивания Sr из стекла состава № 13 от времени

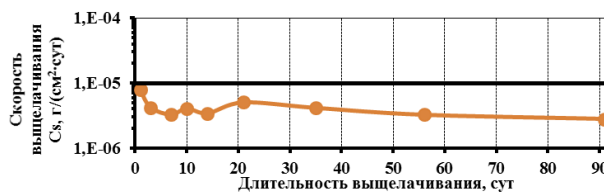


Рисунок Г.9 – Зависимость скорости выщелачивания Cs из стекла состава № 13 от времени

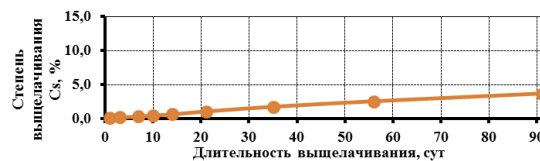


Рисунок Г.10 – Зависимость степени выщелачивания Cs из стекла состава № 13 от времени

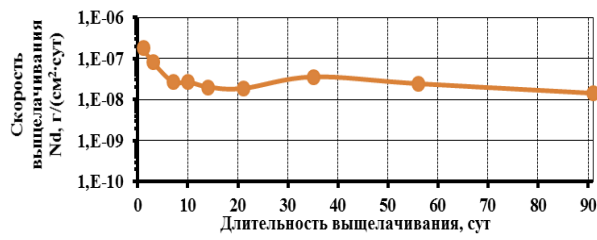


Рисунок Г.11 – Зависимость скорости выщелачивания Nd из стекла состава № 13 от времени

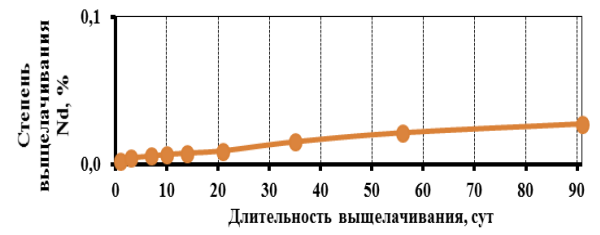


Рисунок Г.12 – Зависимость степени выщелачивания Nd из стекла состава № 13 от времени

Приложение Д

(справочное)

Дифрактограммы нетермообработанных БСС для каждой точки симплекс-решетчатого плана

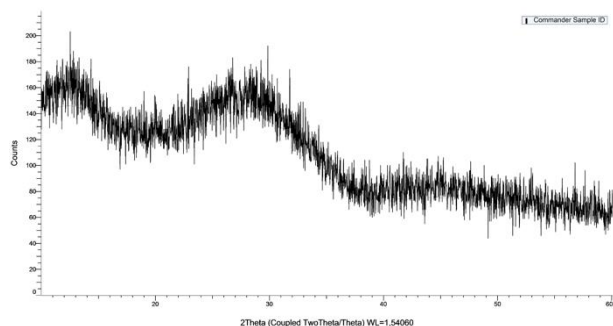


Рисунок Д.1 – Дифрактограмма стекла состава № 1

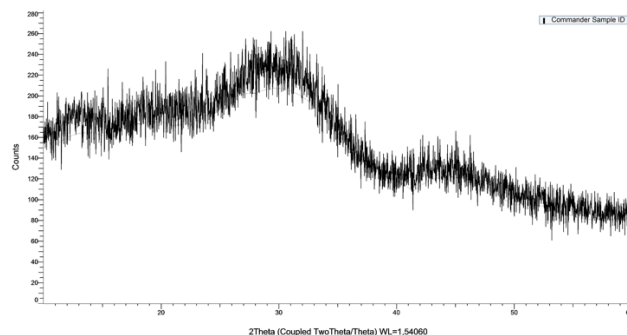


Рисунок Д.2 – Дифрактограмма стекла состава № 2

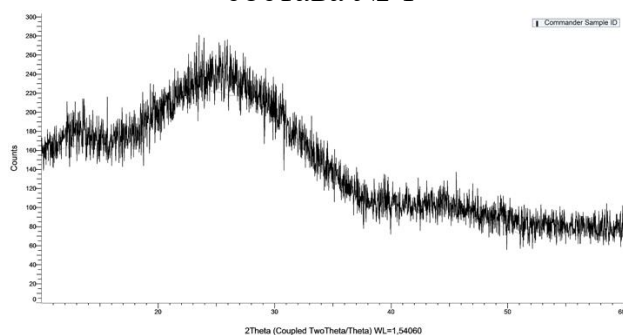


Рисунок Д.3 – Дифрактограмма стекла состава № 3

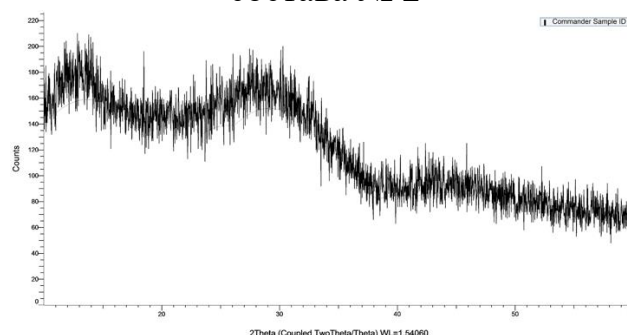


Рисунок Д.4 – Дифрактограмма стекла состава № 4

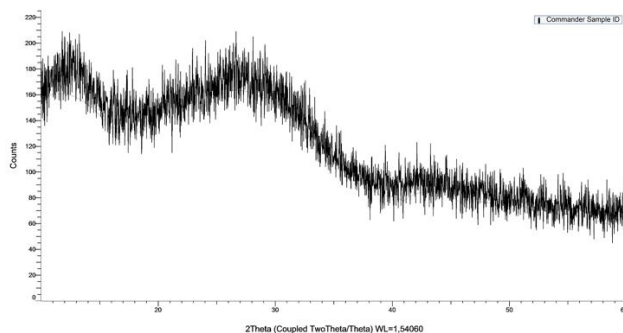


Рисунок Д.5 – Дифрактограмма стекла состава № 5

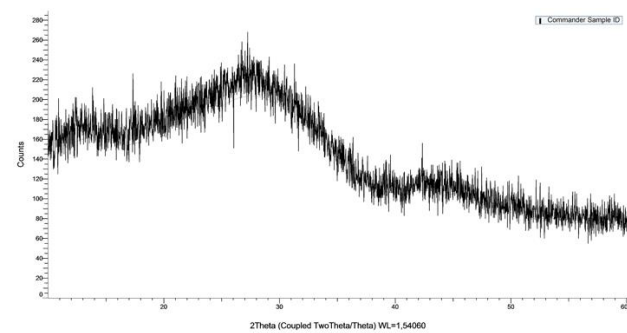


Рисунок Д.6 – Дифрактограмма стекла состава № 6

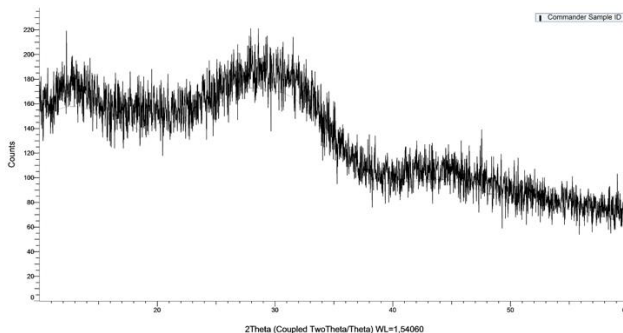


Рисунок Д.7 – Дифрактограмма стекла состава № 7

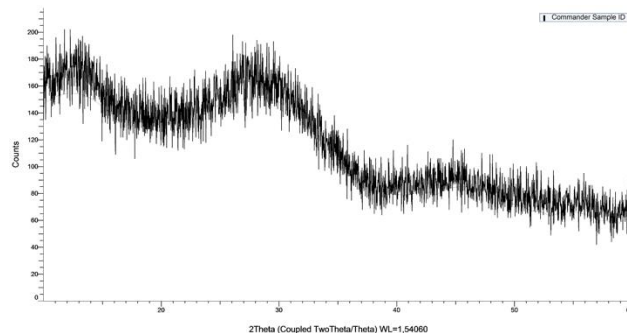


Рисунок Д.8 – Дифрактограмма стекла состава № 8

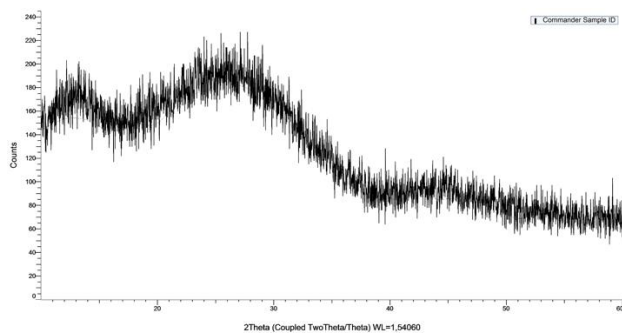


Рисунок Д.9 – Дифрактограмма стекла состава № 9

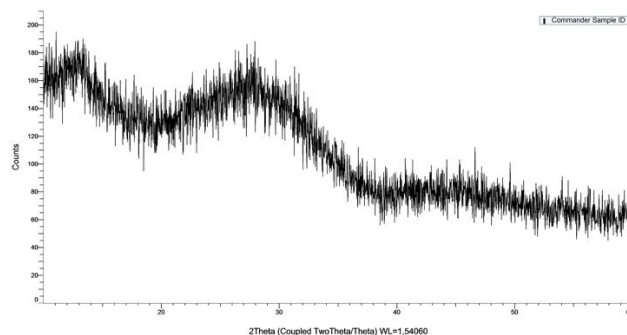


Рисунок Д.10 – Дифрактограмма стекла состава № 10

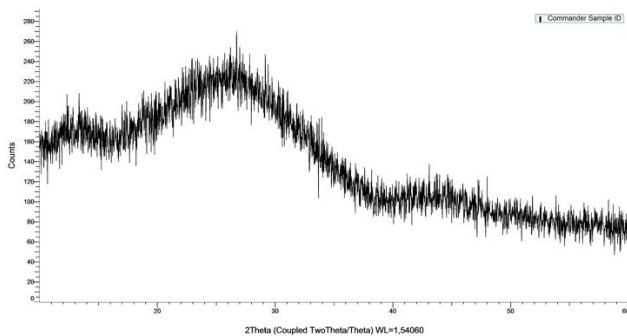


Рисунок Д.11 – Дифрактограмма стекла состава № 11

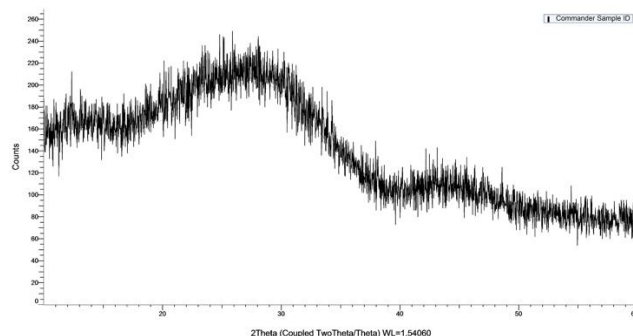


Рисунок Д.12 – Дифрактограмма стекла состава № 12

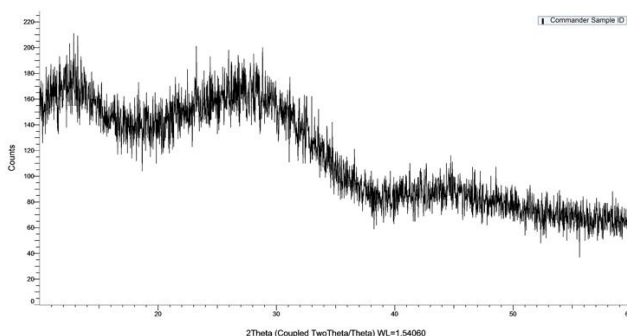


Рисунок Д.13 – Дифрактограмма стекла состава № 13

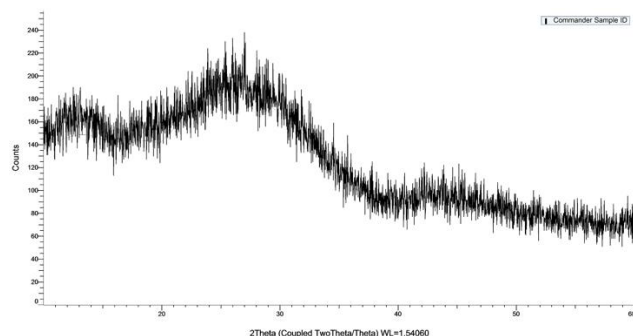


Рисунок Д.14 – Дифрактограмма стекла состава № 14

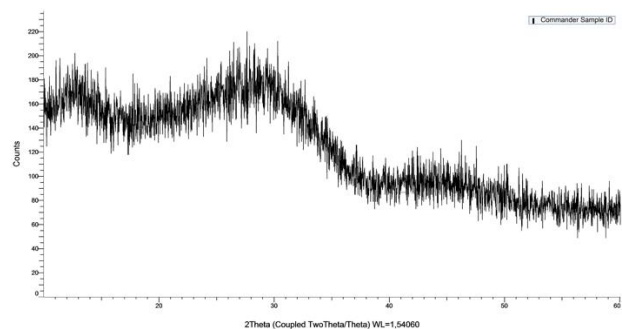


Рисунок Д.15 – Дифрактограмма стекла состава № 15

Приложение Е

(справочное)

Дифрактограммы термообработанных БСС

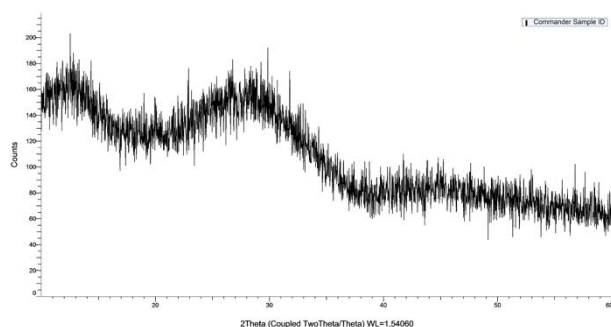


Рисунок Е.1 – Дифрактограмма стекла состава № 1

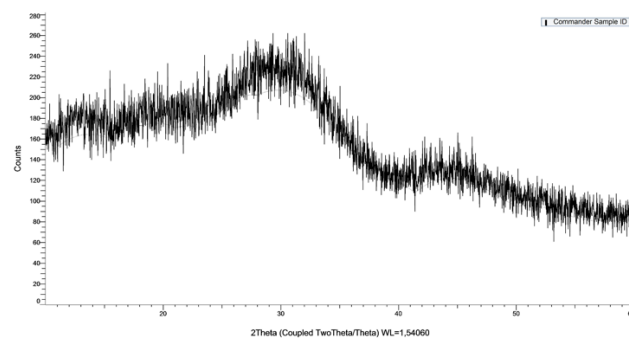


Рисунок Е.2 – Дифрактограмма стекла состава № 2

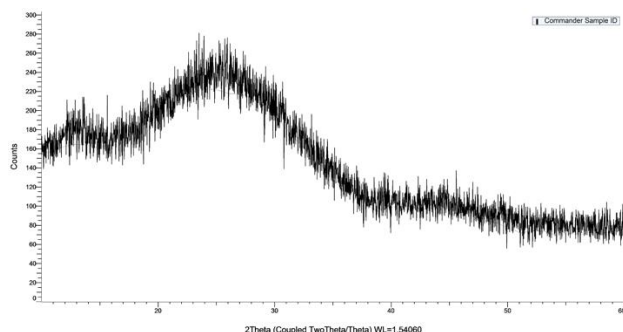


Рисунок Е.3 – Дифрактограмма стекла состава № 3

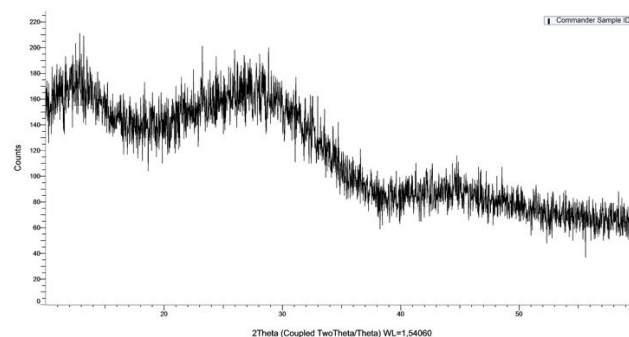


Рисунок Е.4 – Дифрактограмма стекла состава № 13

Приложение Ж

(справочное)

АКТЫ ФГУП «ПО «Маяк»

Ж.1 Акт готовности малогабаритного плавителя дизайна

ФГУП «ПО «Маяк» к проведению испытаний



**Федеральное государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк»
(ФГУП «ПО «Маяк»)**

Центральная заводская лаборатория

AKT

01.02.2023 № 193-5.8/307

Ha № OT

готовности малогабаритного
плавителя дизайна
ФГУП «ПО «Маяк» к проведению
испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Начальник ЦЗД

Семенов М.А.



Комиссия в составе:

председатель	Зубриловский Е.Н.	–	заместитель директора завода 235 по обращению с РАО – начальник участка цементирования жидких и гетерогенных САО
члены комиссии	Бендасов Д.И.	–	начальник группы УПК
	Ремизов М.Б.	–	ведущий инженер-технолог ЦЗЛ

провела оценку готовности малогабаритного плавителя дизайна
ФГУП «ПО «Маяк» к проведению испытаний 103 завода 235

Комиссия установила:

Проведен монтаж опытного стенда для испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» в здании 103 завода 235.

Решение комиссии:

Работы по монтажу стенда для испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» в здании 103 завода 235 выполнены в полном объеме. Малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк» готов к проведению испытаний.

Председатель

Члены комиссии

Е.Н. Зубриловский

Д.И. Бендасов

М.Б. Ремизов

Ж.2 Акт загрузки стеклофритты разработанного состава

МАЯК
РОСАТОМ

Федеральное государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк»
(ФГУП «ПО «Маяк»)

Центральная заводская лаборатория

Акт

10.02.2023

№ 193-5.8/309

На № _____ от _____

загрузки стеклофритты
разработанного состава в плавитель

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ЦЗЛ

Семенов М.А.



Комиссия в составе:

председатель	Зубриловский Е.Н.	– заместитель директора завода 235 по обращению с РАО – начальник участка цементирования жидких и гетерогенных САО
члены комиссии	Бендасов Д.И.	– начальник группы УПК
	Ремизов М.Б.	– ведущий инженер-технолог ЦЗЛ

провела работу по загрузке стеклофритты в плавитель на опытном стенде в здании 103 завода 235.

Комиссия установила:

1. В плавитель загружено 301 кг стеклофритты легкоплавкого состава № 13.
2. Огнеупорный тигель заполнен на высоту ~910 мм (~50 мм до защитных чехлов стартовых нагревателей).
3. Оставшийся объем стеклофритты будет подгружаться в процессе расплавления и усадки стеклофритты в ходе разогрева плавителя.

Решение комиссии:

Загрузка малогабаритного плавителя стеклофритой выполнена. Малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк» подготовлен к проведению стартового разогрева.

Председатель

Е.Н. Зубриловский

Члены комиссии

Д.И. Бендасов

М.Б. Ремизов

Ж.3 Акт проведения испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк»



МАЯК
РОСАТОМ

Федеральное государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк»
(ФГУП «ПО «Маяк»)

Центральная заводская лаборатория

Акт

22.11.2023 № 193-5.8/1818

На № _____ от _____

проведения испытаний
малогабаритного плавителя дизайна
ФГУП «ПО «Маяк»

Комиссия в составе:

председатель	Зубриловский Е.Н.	– заместитель директора завода 235 по обращению с РАО – начальник участка цементирования жидких и гетерогенных САО
члены комиссии	Бендасов Д.И.	– начальник группы УПК
	Ремизов М.Б.	– ведущий инженер-технолог ЦЗЛ

провела оценку выполненных работ по проведению испытаний опытного
плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» в здании 103 завода 235.

Комиссия установила:

1. В здании 103 завода 235 проведены испытания малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».
2. В ходе испытаний малогабаритного плавителя на легкоплавком составе боросиликатного стекла № 13 отмечена работоспособность установки. Проведено 15 сливов стекломассы, из них три в течение одних суток, для имитации работы промышленной установки. Вязкость расплава боросиликатного стекла варьировали от 25 до 100 дПа·с в диапазоне температур от 1030 °С до 1100 °С.

Решение комиссии:

Испытания опытного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» выполнены в полном объеме.

Председатель

Члены комиссии

Е.Н. Зубриловский

Д.И. Бендасов

М.Б. Ремизов

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ЦЗЛ

Семенов М.А.

22.11.2023



Ж.4 Акт внедрения легкоплавкого состава БСС

МАЯК
РОСАТОМ

Федеральное государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк»
(ФГУП «ПО «Маяк»)

Центральная заводская лаборатория

Акт

05.03.2024 № 193-58/1509

На № _____ от _____

внедрения легкоплавкого состава
боросиликатного стекла

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ЦЗЛ

Семенов М.А.



Комиссия в составе:

председатель Зубриловский Е.Н. – заместитель директора завода 235 по
обращению с РАО – начальник
участка цементирования жидких и
гетерогенных САО
члены комиссии Бендасов Д.И. – начальник группы УПК
Ремизов М.Б. – ведущий инженер-технолог ЦЗЛ

провела оценку разработанного легкоплавкого состава боросиликатного
стекла № 13 при эксплуатации опытного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» в
здании 103 завода 235.

Комиссия установила:

1. В здании 103 завода 235 проведены испытания разработанного
легкоплавкого состава боросиликатного стекла № 13 на малогабаритном плавителе
дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

2. В ходе испытаний разработанного легкоплавкого состава
боросиликатного стекла № 13 отмечена работоспособность установки. Проведено
15 сливов стекломассы, из них три в течение одних суток, для имитации работы
промышленной установки.

Решение комиссии:

Включить разработанный легкоплавкий состав боросиликатного стекла № 13
в технологический регламент нового комплекса остекловывания
для эксплуатации малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Председатель

Члены комиссии

Е.Н. Зубриловский

Д.И. Бендасов

М.Б. Ремизов