

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ШАЙДУЛЛИН Сергей Минуллович

**ЛЕГКОПЛАВКОЕ БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЖИДКИХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в центральной заводской лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк» и на кафедре химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,
Козлов Павел Васильевич

Официальные оппоненты: **Королева Ольга Николаевна,**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии;

Сигаев Владимир Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, заведующий кафедрой химической технологии стекла и силикатов;

Кашеев Владимир Александрович,
кандидат физико-математических наук,
Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», г. Москва, заместитель генерального директора - директор отделения

Защита состоится «03» июня 2025 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7111>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (Алоя 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 $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{O}, \text{SrO}, \text{Cs}_2\text{O}, \text{ZrO}_2, \text{MoO}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{Sr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$), 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. %: 47,8SiO₂ – 15,1Na₂O – 14,7B₂O₃ – 22,4X (X = 2,5Al₂O₃ – 1,8MgO – 4,2CaO – 1,0TiO₂ – 2,8Li₂O – 1,3SrO – 0,8Cs₂O – 1,6ZrO₂ – 1,4MoO₃ – 0,4La₂O₃ – 1,8CeO₂ – 1,5Nd₂O₃ – 0,2NiO – 0,3Cr₂O₃ – 0,9Fe₂O₃) обладает пониженным коррозионным воздействием на бадделеитокорундовый и хромалюмоцирконный 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 проводилось с использованием методов высокотемпературной вискозиметрии, синхронного термического анализа и инфракрасной спектроскопии. Эксперименты по выщелачиванию синтезированных стекол проводились 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 проводился с использованием метода симплекс-планирования. Исследования коррозионного воздействия БСС на конструкционные материалы стекловаренной печи проводилось 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.

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; водоустойчивость 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 хромалюмоцирконный 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. Димитровград, 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, из них 9 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 7 статей, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science; получен 1 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики, указаны объект и предмет исследования, определена степень разработанности темы. Сформулированы цель, основные задачи работы, представлена научная новизна. Показаны теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, использованные в работе. Изложены основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и приведены сведения об апробации диссертационной работы.

Первая глава содержит аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрено обращение с РАО методом остекловывания с применением алюмофосфатных и боросиликатных стекол. Приведены важнейшие нормативные [4] и технологические требования к остеклованным формам отходов, описаны технологии и оборудование для переработки РАО методом отсекловывания. Рассмотрен состав нового комплекса остекловывания ФГУП «ПО «Маяк». Описана конструкция малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», приведены его основные характеристики.

Во **второй главе** описаны основные методы исследования и сырьевые материалы для синтеза боросиликатных стекол, приведено используемое лабораторное оборудование. В ней представлены методики изготовления исследуемых образцов БСС и проведения экспериментов по определению водоустойчивости. Всего в работе были синтезированы образцы БСС четырех серий. Расчетные составы БСС 1, 2 и 3 серий приведены в таблице 1, а 4 серии – таблице 2.

В работе водоустойчивость стекломатрицы определяли по скорости и степени выщелачивания ионов Cs и Sr, а также дополнительно ионов Si, B и Na в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [5]. 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, B и Na не нормируется. Степень выщелачивания также величина ненормируемая, однако позволяет более наглядно охарактеризовать химическую устойчивость матрицы.

Описаны средства аналитического сопровождения экспериментов и подходы к математической обработке экспериментальных данных. 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 [7].

Для построения математической модели необходимо соблюдение трех основных условий:

- система должна состоять 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.

Таблица 1 – 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 – 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*
<i>Стеклообразователи</i>																
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
<i>Модификаторы</i>																
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
<i>Имитаторы компонентов ВАО</i>																
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.

Симплекс-план для исследуемой (локальной) области показан на рисунке 1. По оси X₁ изменяется массовая доля компонентов ВАО в пересчете на оксиды, по оси X₂ – массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси X₃ – массовая доля стеклофритты. Адекватность полученной математической модели определяется по дополнительной точке. В качестве дополнительной (контрольной) точки был выбран состав из центральной области симплексной решетки (состав 16).

Описаны методики проведения экспериментов по исследованию фазового состава, вязкости, определению температуры стеклования и начала кристаллизации БСС, структуры анионного мотива, коэффициентов теплопроводности, удельной теплоемкости и термического линейного расширения, прочности на сжатие, плотности и однородности. Приведен метод

определения коррозионных повреждений конструкционных материалов в соответствии с методикой, разработанной в Государственном институте стекла и заключающейся в определениях потери массы или объема материала в единицу времени контакта огнеупора с расплавом стекла [8].

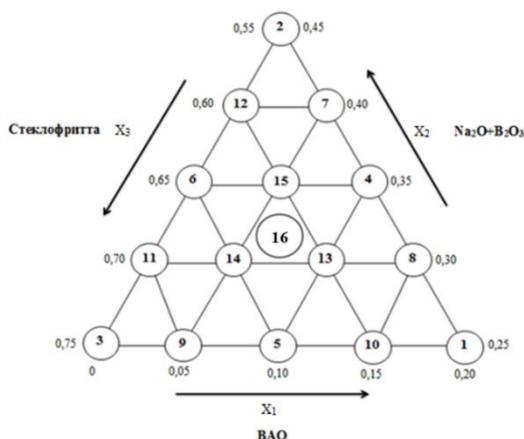


Рисунок 1 – Симплекс-решетчатый план для исследуемой области

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.

Испытания в динамических условиях проводили при вращении вокруг продольной вертикальной оси образцов огнеупоров, погруженных на глубину около 25 мм в расплав стекломассы в тигле. Скорость вращения образцов, равная 60 об/мин, соответствовала скорости движения стекломассы в печи – 2,8 м/мин.

При выполнении описанных работ были применены современные физико-химические методы анализа, в том числе спектрометрические, микроскопические, а также основанные на рентгеновском и синхротронном излучении.

В третьей главе представлены результаты исследований составов БСС первой, второй, третьей и четвертой серий, на основании которых, приведена принципиальная схема технологического процесса иммобилизации жидких ВАО в разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло. 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 [6]. Ожидая заранее неприемлемо высокий температурный режим малогабаритного плавителя при работе на фритте, было принято решение о необходимости модификации стеклофритты. В процессе изучения химической устойчивости легкоплавких составов БСС были приготовлены пять стеклообразующих составов первой серии на основе стеклофритты (БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500), составы которых приведены в таблице 1.

Синтезированные составы подвергали плавлению при высоких температурах и дальнейшему превращению их в стекломассу. Стекла всех составов после слива и охлаждения были гомогенными, без каких-либо включений. 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. Таким образом, при увеличении содержания Na_2O от 17,0 до 25,1 % температура варки снижается на 100 °С.

Результаты теста на выщелачивание (скорость выщелачивания и степень выщелачивания) нетермообработанных стекол составов БС-1700, БС-2000, БС-2200, БС-2300, БС-2500 показали, что стекло состава БС-1700 наиболее химически устойчиво, а стекло БС-2500 по скорости выщелачивания всех компонентов в целом наименее

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.

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. Извлечение

химически устойчивое. Согласно данным РФА, все нетермообработанные стекла являются рентгеноаморфными.

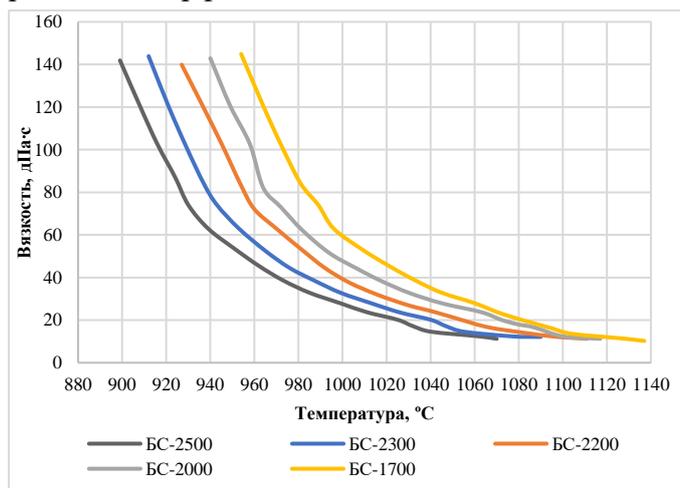


Рисунок 2 – Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры

Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры представлена на рисунке 2. 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.

Для определения термической стойкости БСС использовали метод дифференциальной сканирующей

калориметрии. Температурные интервалы стеклования для образцов БС-1700, БС-2000, БС-2300, БС-2500 составляют от 519,7 до 562,8 °С. Начало процесса кристаллизации, а соответственно и начало процесса изменения структуры для исследуемых образцов происходит при температуре выше 800 °С. Для образца БС-2500 температура начала процесса кристаллизации (до 1300 °С) не установлена.

Далее, были синтезированы составы БСС второй серии – БС-1622, БС-1822, БС-1642, БС-1842, модифицированные Li и Ti. Все расплавы в серии получились идеальными, стекла после слива и охлаждения – гомогенные, без каких-либо нерастворимых включений, за исключением мелких пузырьков воздуха, что связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла. 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.

По результатам определения водостойкости БСС второй серии установлено, 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 Sr (степень включения ВАО в БСС достигает от 15 до 17 %). Кроме этого, качество стекла в ходе варки возможно оптимизировать дофлюсовкой, например, SiO₂. Согласно данным РФА, все нетермообработанные стекла второй серии являются рентгеноаморфными.

Для повышения химической стойкости боросиликатного стекла, ранее исследуемые составы стекол были модернизированы путем уменьшения содержания Na₂O и В₂O₃ и увеличения содержания SiO₂. Таким образом получили третью серию составов – БС-1442, БС-1422, БС-1642-4В, БС-1842-4В.

Все расплавы в серии идеальны, стекла после слива и охлаждения – гомогенные, без каких-либо нерастворимых включений, за исключением мелких пузырьков воздуха, что связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла. Температура варки всех представленных составов стекол лежит в интервале значений от 1000 до 1050 °С. Это объясняется тем, что добавка в состав стекла Na, Li и В понижает температуру варки.

По результатам определения водостойкости БСС третьей серии установлено, что уменьшение содержания Na₂O и В₂O₃ 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]. Согласно данным рентгенофазового анализа все нетермообработанные стекла являются рентгеноаморфными.

Зависимость вязкости расплавов БСС второй и третьей серий от температуры представлена на рисунке 3. 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).

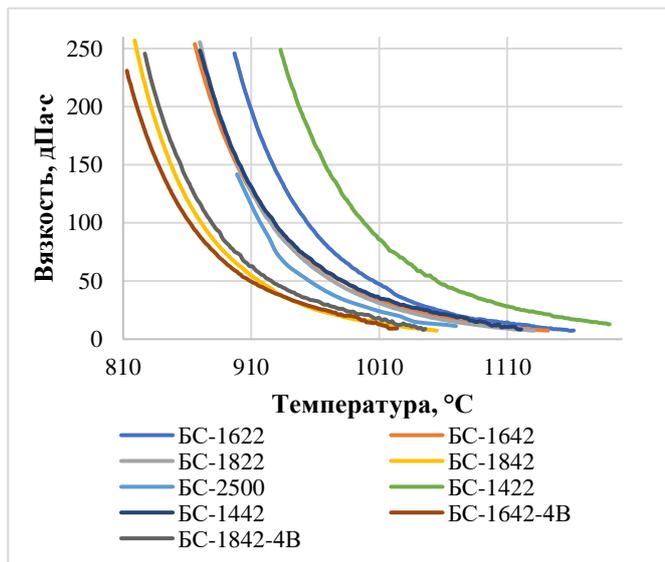


Рисунок 3 – Зависимость вязкости расплавов БСС от температуры

Следует отметить, что в реальности исследуемые стекла представляют собой сложную многокомпонентную систему, включающую более трех оксидов различных элементов. Поэтому, далее были сварены 15 составов БСС четвертой серии, с различным содержанием стеклофритты, Na_2O и B_2O_3 , компонентов ВАО. Отдельно был сварен состав 16, в качестве состава сравнения.

Количество стеклофритты варьировалось 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 .

Стекла составов 2, 3, 6, 11 и 12, в которых компоненты ВАО отсутствуют, получились прозрачными и однородными по всему объему. 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.

Графические интерпретации математических моделей, отражающие изотермы вязкости при 35 и 100 дПа·с, представлены на рисунке 4.

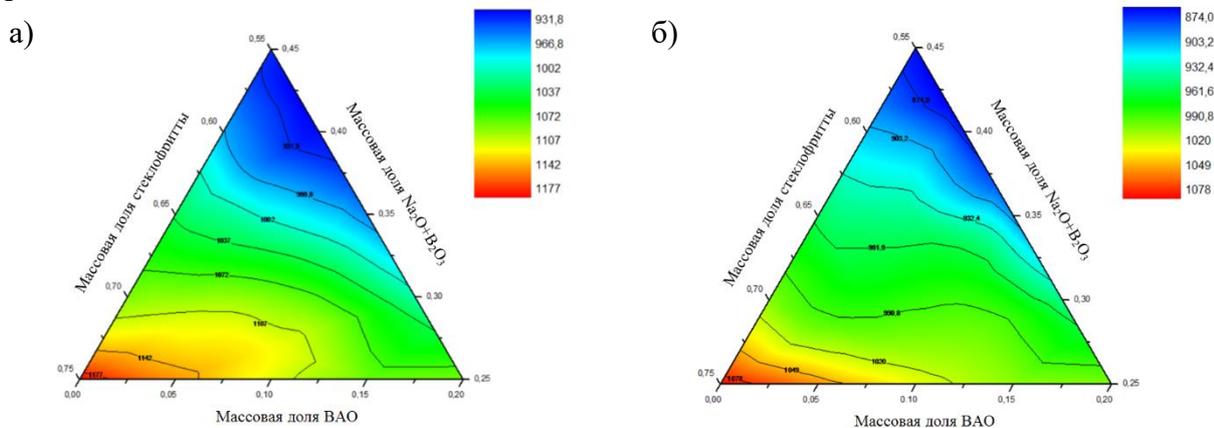


Рисунок 4 – Изотермы вязкости при 35 дПа·с (а) и 100 дПа·с (б)

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.

Для построения следующих треугольников (см. рисунок 5) 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.

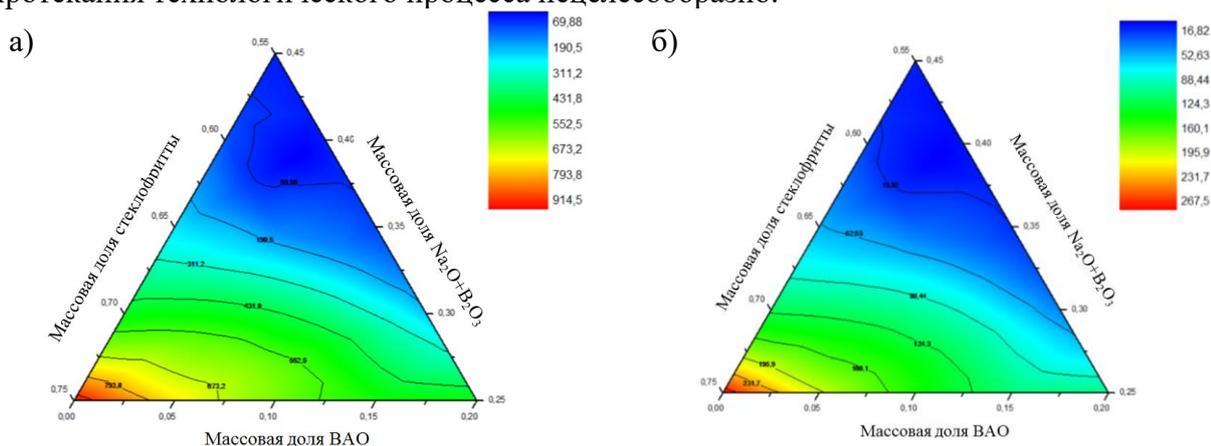


Рисунок 5 – Вязкость БСС при температуре 900 (а) и 1000 °С (б)

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 V_2O_5 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. Область с вязкостью от 35 до 100 дПа·с (синяя область) при температуре 1000 °С расположена там, где содержание Na_2O и V_2O_5 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.

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].

Диаграммы выщелачивания ионов цезия из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунке 6. На диаграмме выщелачивания цезия из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая Na_2O и V_2O_5 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 Na_2O и V_2O_5 от 40 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, ВАО – от 0 до 5 %.

Диаграммы выщелачивания ионов стронция из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду представлены на рисунке 7. На диаграмме выщелачивания стронция из нетермообработанных стекол в бидистиллированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая доля Na_2O и V_2O_5 от 25 до 32,5 %, стеклофритты – от 67,5 до 75 %, ВАО – от 0 до 20 %.

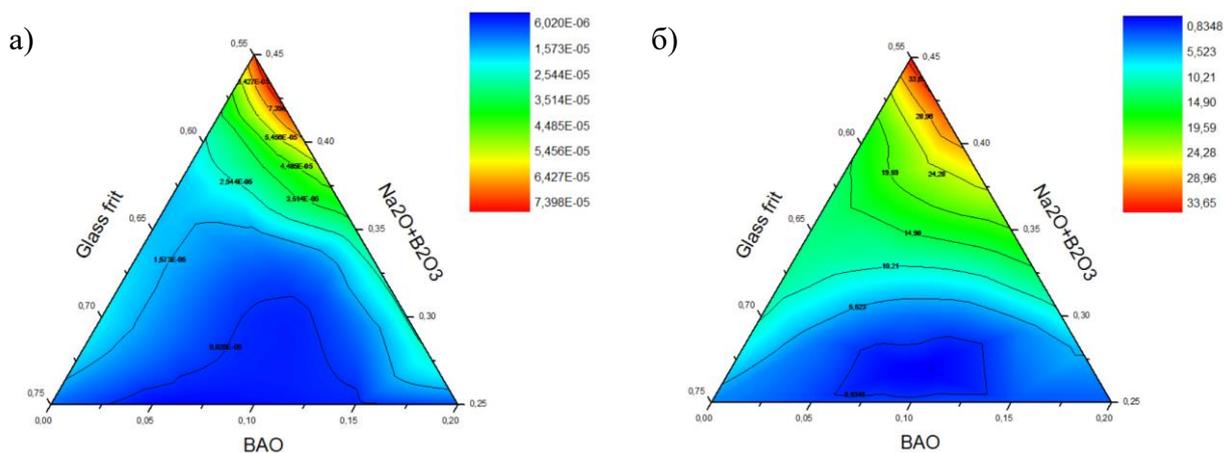


Рисунок 6 – Скорость на 7 сут, г/(см²·сут) (а) и степень выщелачивания за 91 сут, % (б) Cs из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду

Наиболее высокие показатели выщелачивания стронция характерны для области с массовой долей Na₂O и V₂O₅ от 40 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, ВАО – от 0 до 5 %.

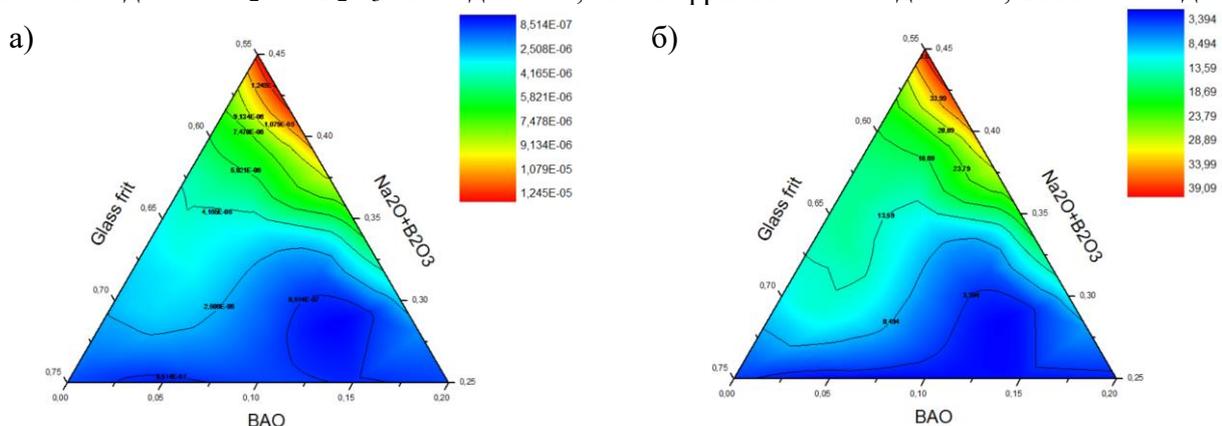


Рисунок 7 – Скорость на 7 сут, г/(см²·сут) (а) и степень выщелачивания за 91 сут, % (б) Sr из нетермообработанного стекла в бидистиллированную воду

На основании анализа результатов выщелачивания из нетермообработанных стекол в условиях бидистиллированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область составов, которая характерна для показателей выщелачивания всех указанных элементов, мас. %: 25-32,5 Na₂O и V₂O₅; 67,5-75 стеклофритты; 0-20 ВАО. После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, Na₂O и V₂O₅ 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. 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 %. По результатам РФА было установлено, что все исследуемые образцы БСС являются рентгеноаморфными, не содержат в своем составе кристаллических включений.

По результатам определения свойств боросиликатных стекол для крайних точек симплекс-треугольника и состава 13 было установлено, что для БСС составов 1 и 13 процессы размягчения совпадают, размягчение БСС состава 2 происходит при температуре на 26 °С ниже, а БСС состава 3 на 5 °С выше по сравнению со стеклами составов 1 и 13. При температуре более 1200 °С все БСС теряют массу. Потеря массы БСС может быть обусловлена газовыделением при повторном нагревании стекол. Стоит отметить, что при температуре потери массы, вязкость расплавов стекол находится ниже 10 дПа·с. Согласно термическому анализу, температура стеклования исследуемых БСС находится в диапазоне от 500 до 530 °С.

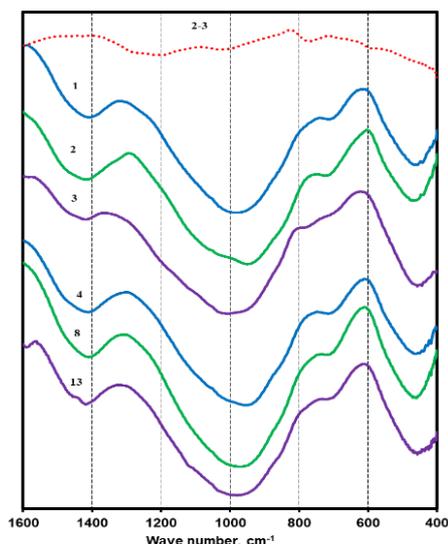


Рисунок 8 – ИК спектры нетермообработанных образцов БСС в диапазоне 1600-400 см⁻¹

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. Плотность исследуемых БСС лежит в интервале от 2,488 до 2,558 г/см³ и повышается с увеличением содержания компонентов ВАО в них. Средние значения предела прочности для каждого состава стекол превышают 41 МПа, что удовлетворяет требованиям [4]. Наибольшее значение характерно для выбранного оптимального состава. ИК спектры пропускания синтезированных образцов БСС (составы 1, 2, 3, 4, 8, 13) представлены на рисунке 8. Все синтезированные БСС демонстрируют стеклообразное состояние. Неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов характеризуется высокой химической однородностью и состоит из симметричных [BO₃] и тетраэдрических [BO₄]⁻ боратных единиц и алюминатных тетраэдров [AlO₄]⁻.

Определенная часть боратных структурных единиц, объединена в боратные надструктурные группировки с одним тетраэдром [BO₄]⁻. Замена Na₂O 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.

По результатам определения скорости и степени выщелачивания термообработанного БСС состава 13 установлено, что данное стекло является устойчивым, так как скорость выщелачивания Cs и Sr меньше указанных в нормативе величин (1·10⁻⁵ и 1·10⁻⁶ г/(см²·сут)).

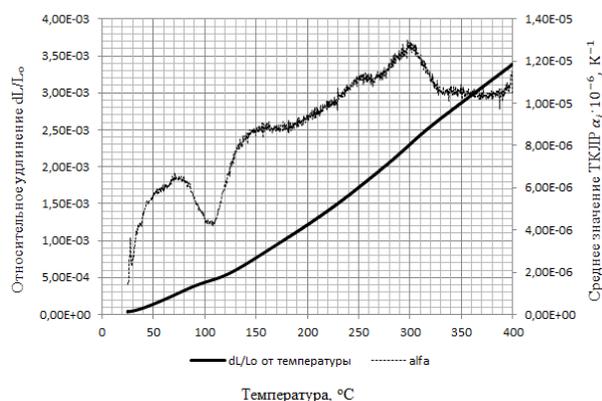


Рисунок 9 – Дилатометрическая кривая БСС состава 13

Скорость выщелачивания неодима (аналог Pu) из термообработанного стекла состава 13 на 1 сут составляет 2,9·10⁻⁷ г/(см²·сут). Степень выщелачивания Nd за 91 сут не превышает 0,025 %.

Результаты измерений термического коэффициента линейного расширения показали, что среднее экспериментальное значение ТКЛР образца БСС в диапазоне температур от 25 до 400 °С составило 8,94·10⁻⁶ К⁻¹. Характерная дилатометрическая кривая БСС состава 13 изменения среднего ТКЛР α_t·10⁻⁶, К⁻¹ и относительного удлинения dL/L₀ представлены на рисунке 9.

Результаты определения теплофизических характеристик БСС 13 показали, что теплоемкость с повышением температуры увеличивается, причем до температуры размягчения/стеклования (tg) она увеличивается незначительно (от 0,987 до 1,193 Дж/(г·К) в интервале температур от 156,6 до 419,5 °С), а в интервале внутрискруктурных превращений, когда в стеклах протекают дезагрегационные процессы, она начинает быстро возрастать. Для теплопроводности также наблюдается рост с увеличением температуры (от 1,13 до 1,26 Вт/(м·К) в интервале температур от 156,6 до 419,5 °С).

По результатам выполненных экспериментальных работ предложена принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое БСС, представленная на рисунке 10, состоящая из следующих стадий:

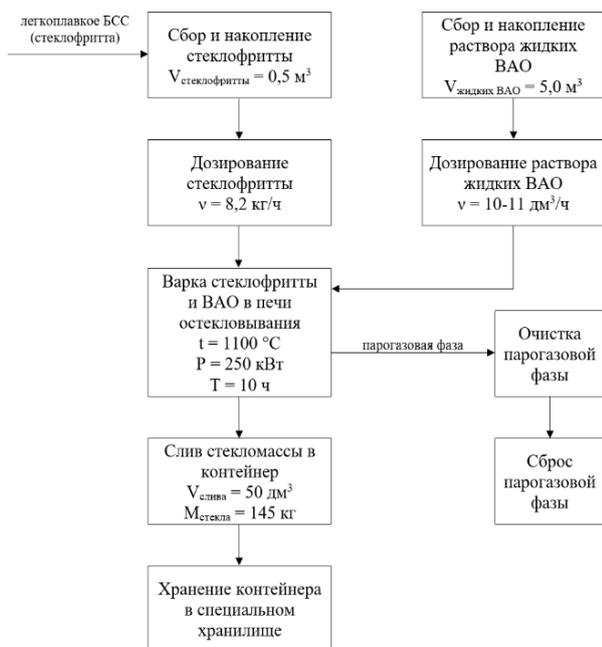


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема иммобилизации жидких ВАО в легкоплавкое БСС

- 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 °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 последующем 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 $12\text{X}18\text{H}10\text{T}$ цилиндрической формы, объемом 62 дм^3 , установленный на специальную подкатную тележку со страховочным лотком из нержавеющей стали марки $12\text{X}18\text{H}10\text{T}$;
- хранение контейнера в специальном хранилище.

Четвертая глава посвящена исследованиям коррозионных повреждений конструкционных материалов в расплавах стекол. Для исследований коррозионных показателей конструкционных материалов использовали следующие материалы:

- БК-41 – плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор после окислительно-восстановительной плавки;
- ХКТ-30 – керамический хромалюмоцирконный огнеупор;
- ШАБ-40 – бетон шамотный;
- ХН70Ю – хром-никелевый сплав;
- $12\text{X}18\text{H}10\text{T}$ – нержавеющая сталь.

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 – $15 \text{ дПа}\cdot\text{с}$, температура – 1150 °C , продолжительность – 100 ч ; состав БСС сравнения (БС-1422), вязкость – $15 \text{ дПа}\cdot\text{с}$, температура – 1250 °C , продолжительность – 100 ч .

Результаты коррозионных испытаний огнеупорных материалов и сталей в различных режимах представлены на рисунке 11. Установлено, что БСС состава 13, имея пониженную температуру варки, оказывает меньшее коррозионное воздействие на металлические конструкционные металлы по сравнению с составом БС-1422.

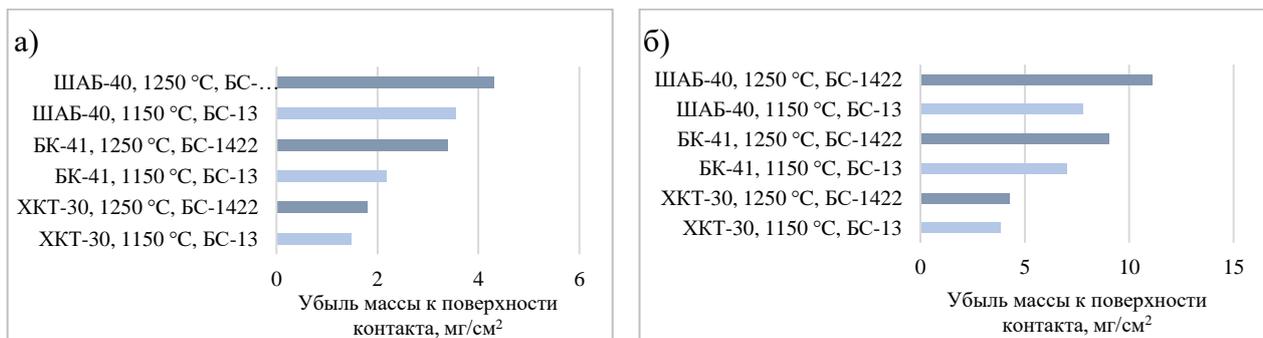


Рисунок 11 – Результаты коррозионных испытаний огнеупорных материалов в статическом (а) и динамическом (б) режимах

Результаты коррозионных испытаний металлических конструкционных материалов в статическом режиме представлены на рисунке 12. Установлено, что БСС состава 13, имея пониженную температуру варки, оказывает меньшее коррозионное воздействие на металлические конструкционные металлы по сравнению с составом БС-1422.

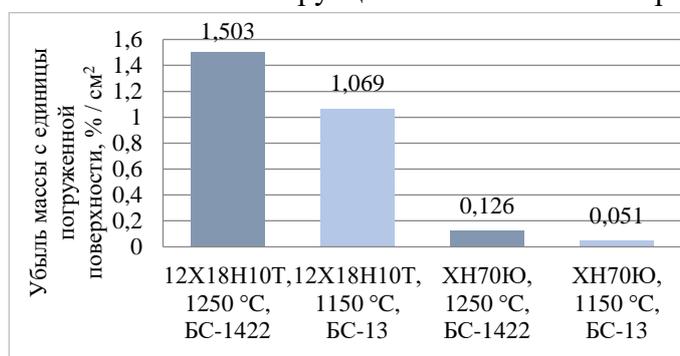


Рисунок 12 – Результаты коррозионных испытаний стали и сплава в статическом режиме после испытаний и более равномерный характер коррозионного разрушения. Первоначально разрушению подвергаются включения Al_2O_3 (корунда), а матрица остается более стеклоустойчивой. Сравнительный анализ исследуемых образцов после проведенных микроскопических исследований показал, что коррозионные разрушения стали марки 12X18H10T и сплава марки ХН70Ю имеют разную природу. Образец стали марки 12X18H10T в данных условиях испытаний подвергается общей и питтинговой (точечной) коррозии. Коррозионное разрушение сплава марки ХН70Ю носит межкристаллитный характер.

В пятой главе приведены результаты отработки технологии варки боросиликатного стекла в полупромышленном масштабе на стендовой установке.

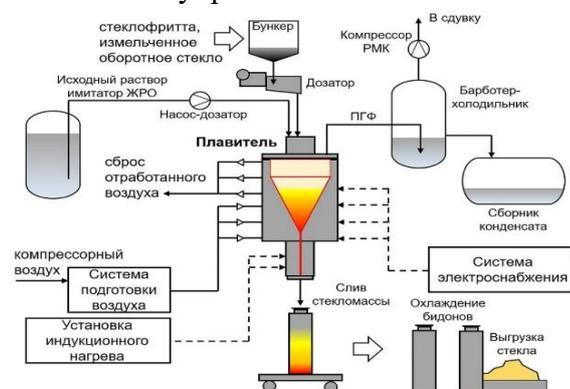


Рисунок 13 – Общая схема опытного

Общая схема стенда представлена на рисунке 13. 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 плавления 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. 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.

Фотография процесса слива БСС из сливной фильеры удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» представлена на рисунке 14. 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.



Рисунок 14 – Слив БСС из сливной фильеры в приемный бидон

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. 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. 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)SiO₂ – (2,5-3,1)Al₂O₃ – (1,8-2,2)MgO – (4,2-5,3)CaO – (1-1,2)TiO₂ – (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 дизайнера 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

АМБ	–	водографитовый каналный 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
ЖРО	–	жидкие радиоактивные отходы
ИК	–	инфракрасный
НП	–	нормы и правила
ООО	–	общество с ограниченной ответственностью
ОЯТ	–	отработанное ядерное топливо
РАО	–	радиоактивные отходы
РЗЭ	–	редкоземельные элементы
РТ-1	–	завод по регенерации отработанного ядерного топлива
РФА	–	рентгенофазовый анализ
ТКЛР	–	термический коэффициент линейного расширения
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
ICP-MS	–	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

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

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

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

8. 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Шайдуллин, С.М. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости / **С.М. Шайдуллин**, Е.А. Беланова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.М. Дворянчикова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 64, № S2-2 (759). – С. 148-154. (0,44 п.л. / 0,09 п.л.)

2. Shaydullin, S.M. Investigation of Borosilicate Glasses with Simulated HLW Components and Determination of Their Chemical Durability / **S.M. Shaydullin**, E.A. Belanova, P.V. Kozlov, M.B. Remizov, E.M. Dvoryanchikova // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol 8 (1). – P. 1-7. (0,44 п.л. / 0,09 п.л.) (Scopus)

3. 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. (0,38 п.л. / 0,06 п.л.)

Shaydullin, S.M. Corrosion Testing of Russia-Made Baddeleyite-Corundum and Chromium-Containing Materials in Borosilicate Glass Melts / **S.M. Shaydullin**, M.B. Remizov, P.V. Kozlov, S.A. Dubkov, M.V. Pechenkina, G.V. Kochkina // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2023. – Vol. 63, №. 6. – P. 579-584. (0,38 п.л. / 0,06 п.л.) (WoS)

4. Shaydullin, S.M. Corrosion Tests of Domestic and Imported Chromium-Containing and Baddelyite-Corundum Refractories in Borosilicate Glass Melts / **S.M. Shaydullin**, M.B. Remizov, P.V. Kozlov // *Radiochemistry*. – 2023. – Vol. 65, № S1. – P. 13-23. (0,69 п.л. / 0,23 п.л.) (WoS)

5. Eremyashev, V.E. Limiting Solubility of Zirconium in Aluminoborosilicate Glasses / V.E. Eremyashev, G.G. Korinevskaya, M.A. Rassomakhin, D.E. Zhivulin, **S.M. Shaidullin**, P.V. Kozlov // *Radiochemistry*. – 2023. – Vol. 65, № S1. – P. 64-72. (0,56 п.л. / 0,09 п.л.) (WoS)

6. Шайдуллин, С.М. Определение термовязкозиметрических характеристик боросиликатных стекол для перспективной области легкоплавких составов, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк» / **С.М. Шайдуллин**, А.Ю. Никулина, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов // Известия Томского политехнического

университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 3. – С. 50-60. (0,69 п.л. / 0,17 п.л.); K1

7. Шайдуллин, С.М. Исследование свойств легкоплавких боросиликатных стекол, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», методом симплексного планирования / **С.М. Шайдуллин**, А.Ю. Чеснокова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.А. Джевелло, Е.А. Беланова // Физика и химия стекла. – 2024. – Т. 50, № 2. – С. 172-187. (1 п.л. / 0,17 п.л.)

Shaidullin, S.M. Study of the Properties of Low-Melting Borosilicate Glasses Developed for a Removable Small-Sized Melter Designed by Mayak Production Association Using the Simplex Planning Method / **S.M. Shaidullin**, A.Y. Chesnokova, P.V. Kozlov, M.B. Remizov, K.A. Dzhevello, E.A. Belanova // Glass Physics and Chemistry. – 2024. – Vol. 50, № 2. – P. 127-138. (0,75 п.л. / 0,13 п.л.) (0,56 п.л. / 0,19 п.л.) (WoS)

8. Pon'kin, E.I. A Mathematical Model of the Removable Small-size Melter Designed by the Mayak Production Association / E.I. Pon'kin, **S.M. Shaydullin**, V.A. Dudkin // Radiochemistry. – 2024. – Vol. 66, № 6. – P. 901-909. (WoS)

9. Eremyashev, V.E. Influence of the Composition and Structural Differences of Zirconium-Containing Sodium-Cesium Aluminoborosilicate Glasses on Their Heat and Water Resistance / V.E. Eremyashev, G.G. Korinevskaya, D.E. Zhivulin, V.N. Bocharov, M.V. Shtenberg, K.A. Filippova, **S.M. Shaydullin** // Radiochemistry. – 2024. – Vol. 66, № 6. – P. 918-926. (0,56 п.л. / 0,08 п.л.) (WoS)

Патент РФ:

10. 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.**, Черных А.А., Ребрин М.А. Заявка от 23.11.2020 № 2020138393. Оpubл. 30.07.2021 Бюл. № 22. (0,5 п.л. / 0,06 п.л.)

Другие публикации:

11. Шайдуллин, С.М. Плавитель с донным сливом для отверждения ВАО в боросиликатное стекло / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.В. Вербицкий, А.Б. Мелентьев, Д.И. Бендасов, А.Н. Жиганов // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий: Материалы конференции в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 46. (0,06 п.л. / 0,009 п.л.)

12. Shaidullin, S.M. Use of borosilicate glass for immobilization of highly active nuclear wastes / **S.M. Shaidullin**, A.N. Zhiganov, T.Yu. Kazantseva // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий: Материалы конференции в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 51. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

13. Шайдуллин, С.М. Новый плавитель с донным сливом для отверждения ВАО в боросиликатное стекло / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.В. Вербицкий // VIII международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «КОМАНДА-2019: «Повышение доли на международных рынках в условиях цифровой трансформации отрасли». Сборник тезисов. – СПб.: Медианапир, 2019. – 240 с. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

14. Шайдуллин, С.М. Влияние боросиликатного стекла на коррозионную стойкость огнеупорного шамота / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Н. Жиганов // Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения: отраслевая научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 60-летию СТИ НИЯУ МИФИ в рамках научной сессии НИЯУ МИФИ: материалы конференции: тезисы. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 40. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

15. Шайдуллин, С.М. Создание на ФГУП «ПО «Маяк» 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.Н. Жиганов // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VIII Всерос. конф. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020. – С. 113-114. (0,13 п.л. / 0,03 п.л.)

16. Шайдуллин, С.М. Коррозионная стойкость огнеупорных материалов в расплавах боросиликатного стекла / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов // Актуальные

проблемы инновационного развития ядерных технологий: научная сессия НИЯУ МИФИ - 2020, 6-10 апреля 2020 г.: материалы конференции. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2020. – С. 50. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

17. Шайдуллин, С.М. Коррозионная стойкость огнеупорных материалов в расплавах боросиликатного стекла / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Н. Жиганов // XX всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2020». 75-летию атомной отрасли: Материалы конференции. – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2020 – С. 33-36. (0,25 п.л. / 0,06 п.л.)

18. Шайдуллин, С.М. Создание на ФГУП «ПО «Маяк» нового правительства с донным сливом для отверждение ВАО в боросиликатное стекло в рамках нового комплекса / **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. – Москва: Издательский дом «Камертон», 2020. – С. 34-38. (0,31 п.л. / 0,04 п.л.)

19. Шайдуллин, С.М. Вязкость расплавов боросиликатных стекол, содержащих имитаторы высокоактивных отходов от переработки ОЯТ / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.А. Беланова // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. научных трудов. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2020. – С. 425-429. (0,31 п.л. / 0,08 п.л.)

20. Шайдуллин, С.М. Разработка малогабаритного плавителя с донным сливом на боросиликатном стекле в рамках создания на ФГУП «ПО «Маяк» нового комплекса остекловывания ВАО / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Б. Мелентьев, К.В. Вербицкий, Д.И. Бендасов // Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров: Труды Второй научно-практической конференции. – Москва: Изд-во «Полиграф», 2020. – С. 137-140. (0,25 п.л. / 0,04 п.л.)

21. Шайдуллин, С.М. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости / **С.М. Шайдуллин**, Е.А. Беланова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.М. Дворянчикова // X Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов. – г. Томск, г. Кемерово: изд-во «Практика», 2020. – С. 170. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

22. 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». – 2021. – Т. 10, № 2. – С. 183-190. (0,5 п.л. / 0,07 п.л.)

23. Шайдуллин, С.М. Коррозионная стойкость огнеупорных материалов в расплавах боросиликатного стекла / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Н. Жиганов // X Всероссийская молодёжная конференция «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения»: тезисы докладов. – г. Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР», 2021. – С. 105-109. (0,31 п.л. / 0,08 п.л.)

24. Шайдуллин, С.М. Химическая устойчивость легкоплавких боросиликатных стекол для эвакуируемого плавителя остекловывания ВАО / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.С. Шабурова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

25. Шайдуллин, С.М. Химическая устойчивость легкоплавких боросиликатных стекол для эвакуируемой малогабаритной установки остекловывания высокоактивных отходов / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.А. Дживелло, А.Н. Жиганов // XXI всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2021». Посвящается году науки и технологий: Материалы конференции. – г. Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2021 – С. 44-48. (0,31 п.л. / 0,06 п.л.)

26. Шайдуллин, С.М., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Шабурова Е.С., Жиганов А.Н. Химическая устойчивость легкоплавких боросиликатных стекол для эвакуируемой малогабаритной установки остекловывания ВАО / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.С. Шабурова, А.Н. Жиганов // Актуальные проблемы инновационного

- развития ядерных технологий: научная сессия НИЯУ МИФИ. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2021. – С. 45. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)
27. Шайдуллин, С.М. Разработка легкоплавких составов боросиликатных стекол для малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.А. Джемелло // *Материалы Молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике»*. – Москва: АО «ВНИИНМ». – 93 с. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
28. Шайдуллин, С.М. Эвакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.В. Вербицкий, А.Б. Мелентьев, Д.И. Бендасов, А.Н. Жиганов // *«КОМАНДА-2021: Сборник тезисов «Молодежные решения для достижения лидерства атомной отрасли на мировом энергетическом рынке в эпоху трансформации экономики»*. – СПб.: издательство «СИНЭЛ». – 2021. – С. 111-114. (0,25 п.л. / 0,04 п.л.)
29. Шайдуллин, С.М. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости / **С.М. Шайдуллин**, Е.А. Беланова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.М. Дворянчикова // *«Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием*. – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. – С. 82-84. (0,19 п.л. / 0,04 п.л.)
30. Шайдуллин, С.М. Коррозионные испытания хромсодержащих и бадделеитокорундового огнеупорных материалов отечественного и зарубежного производства в расплавах боросиликатных стекол / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, С.А. Дубков, М.В. Печёнкина, Г.В. Кочкина // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2022. – № 4 (108). – С. 17-29. (0,8 п.л. / 0,13 п.л.)
31. Шайдуллин, С.М. Исследование коррозионного воздействия расплавов боросиликатного стекла на сплавы ХН45Ю и ХН70Ю / **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, А.Н. Жиганов // *Радиационная физика металлов и сплавов: Сборник тезисов докладов Четырнадцатой Международной конференции*. – Екб: ИФМ УрО РАН, 2022. – С. 94. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
32. Шайдуллин, С.М. Исследование методом симплексного планирования свойств боросиликатных стекол, разрабатываемых для испытаний малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / **С.М. Шайдуллин**, М.Б. Ремизов, Е.А. Беланова, А.Ю. Чеснокова, П.В. Козлов, С.И. Ромадова // *Радиохимия-2022. X Российская конференция с международным участием*. – Москва: Издательство: ООО «Месол», 2022. – С. 469. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)
33. Бендасов, Д.И., Испытания прототипов малогабаритного плавителя для остекловывания ВАО в боросиликатную матрицу / Д.И. Бендасов, К.В. Вербицкий, Е.Н. Зубриловский, П.В. Козлов, А.Б. Мелентьев, М.Б. Ремизов, **С.М. Шайдуллин** // *Радиохимия-2022. X Российская конференция с международным участием*. – Москва: Издательство: ООО «Месол», 2022. – С. 420. (0,06 п.л. / 0,009 п.л.)
34. Шайдуллин, С.М. Определение коррозионной стойкости керамических огнеупорных материалов в расплавах боросиликатных стекол для малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / **С.М. Шайдуллин**, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, С.А. Дубков, М.В. Печенкина // *Радиохимия-2022. X Российская конференция с международным участием*. – Москва: Издательство: ООО «Месол», 2022. – С. 328. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)
35. Шайдуллин, С.М. Исследование коррозионного воздействия расплавов боросиликатного стекла на сплавы ХН45Ю и ХН70Ю / **С.М. Шайдуллин**, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, О.М. Панкратова // *Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий. Научная сессия НИЯУ МИФИ. Материалы конференции*. – Северск, 2022. – С. 41. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
36. Еремяшев, В.Е. Исследование максимальной растворимости циркония в алюмоборосиликатных стеклах / В.Е. Еремяшев, Г.Г. Кориневская, М.А. Рассомахин, Д.Е. Живулин, **С.М. Шайдуллин**, П.В. Козлов // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2023. – № 4. – С. 41-49. (0,56 п.л. / 0,09 п.л.)

37. 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, № 2. – С. 116-122. (0,44 п.л. / 0,15 п.л.)

38. Шайдуллин, С.М. Исследование свойств легкоплавких боросиликатных стекол, разрабатываемых для испытаний удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / **С.М. Шайдуллин**, А.Ю. Чеснокова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, К.А. Джемелло, Е.А. Беланова // XXIII всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2023». Посвящается 120-летию со дня рождения И. В. Курчатова и 75-летию юбилею ФГУП «ПО «Маяк»: Сборник статей. – Озёрск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2023. – С. 139-143. (0,31 п.л. / 0,05 п.л.)

39. Ремизов, М.Б. Разработка и испытания эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого джоулевого нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ЖРО от переработки ОЯТ в боросиликатное стекло в рамках создания нового комплекса остекловывания ВАО / М.Б. Ремизов, А.Б. Мелентьев, **С.М. Шайдуллин**, К.В. Вербицкий, П.В. Козлов, Д.И. Бендасов // Радиоактивные отходы. – 2024. – № 1 (26). – С. 35-46. (0,75 п.л. / 0,13 п.л.)

40. Понькин, Е.И. Тепловой расчет процесса плавки и слива боросиликатного стекла из удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / Е.И. Понькин, **С.М. Шайдуллин**, В.А. Дудкин // НАУЧНАЯ СЕССИЯ НИЯУ МИФИ-2024 по направлению «Инновационные ядерные технологии». Сборник научных трудов всероссийской научно-практической конференции. – М.: НИЯУ МИФИ; Снежинск: СФТИ НИЯУ МИФИ, 2024. – С. 127-130. (0,25 п.л. / 0,08 п.л.)

41. Никулина, А.Ю. Термовисксозиметрические характеристики боросиликатных стекол для перспективной области легкоплавких составов, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» / А.Ю. Никулина, **С.М. Шайдуллин**, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов // XXIV всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2024». Посвящается 300-летию Российской академии наук: Сборник статей. – Озёрск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2024. – С. 95-98. (0,25 п.л. / 0,06 п.л.)

42. Shaydullin, Sergey M. Corrosion Testing of Chrome Refractory Materials of Chinese and Belgian Origin in Borosilicate Glass Melts / **Sergey M. Shaydullin**, Pavel V. Kozlov, Mikhail B. Remizov, Sergey A. Lukin // Electrochemical Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 2, № 1. – P. 1-9. (0,63 п.л. / 0,16 п.л.)

43. Козлов, П.В. Коррозионные испытания огнеупорных материалов для перспективных печей остекловывания жидких ВАО ФГУП «ПО «Маяк» в расплавах алюмофосфатных и боросиликатных стекол / П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, **С.М. Шайдуллин**, А.А. Мальцев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVIII, № 2 (281). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. – С. 98-99. (0,13 п.л. / 0,03 п.л.)

44. Shaydullin, S.M. Investigating the Properties of Low-Melting Borosilicate Glasses for a Small-Sized Melter Designed by Mayak / **S.M. Shaydullin**, M.B. Remizov, P.V. Kozlov, A.Yu. Chesnokova // XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Book of abstracts in 7 volumes, volume 5. – М.: «Admiral Print» LLC, 2024. – P. 227. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)