

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Королевой Ольги Николаевны на диссертационную работу Шайдуллина Сергея Минулловича «Легкоплавкое боросиликатное стекло для отверждения жидких высокоактивных отходов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертации

Переработка концентрата высокоактивных отходов в твердое состояние, пригодное для безопасного транспортирования и хранения, имеет решающее значение на пути обращения с жидкими радиоактивными отходами. В настоящее время в мире для иммобилизации высокоактивных отходов используются боросиликатное или алюмофосфатное стекла. В России на ФГУП «ПО «Маяк» внедрен технологический процесс иммобилизации высокоактивных отходов в алюмофосфатном стекле. 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 высокоактивных отходов.

Для отверждения большей части жидких высокоактивных отходов от переработки отработанного ядерного топлива энергетических реакторов предполагается использовать новый малогабаритный плавитель прямого электрического нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк». С учетом технологических особенностей процесса остекловывания на данном плавителе, необходимо разработать состав легкоплавкого боросиликатного стекла, которое с одной стороны удовлетворяло нормативным требованиям, 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.

Таким образом, диссертационная работа Шайдуллина С.М., имеющая целью разработку состава и технологию получения боросиликатного стекла, пригодного для отверждения и безопасного хранения жидких высокоактивных отходов, представляется весьма актуальной.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 129 наименований, содержит 62 рисунка, 47 таблиц и 7 приложений. Имеются ссылки как на работы отечественных, так и зарубежных ученых.

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.

В **первой главе** приведен аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрено обращение с радиоактивными отходами методом остекловывания с применением алюмофосфатных и боросиликатных стекол. Приведены важнейшие нормативные и технологические требования к остеклованным формам отходов, описаны технологии и оборудование для переработки радиоактивных отходов методом остекловывания. 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 боросиликатных стекол и проведения экспериментов по определению водостойчивости.

В третьей главе представлены результаты исследований составов боросиликатных стекол первой, второй, третьей и четвертой серий, на основании которых, приведена принципиальная схема технологического процесса иммобилизации жидких высокоактивных отходов в разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло.

В четвертой главе представлены результаты исследований коррозионных повреждений конструкционных материалов стекловаренной печи (огнеупоров, бетона шамотного, хром-никелевого сплава и нержавеющей стали) в расплавах стекол.

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

По структуре и объему работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана научным языком и стилем, характеризуется внутренним единством, содержит весь необходимый материал для понимания сущности исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам. В представленном соискателем автореферате достаточно полно раскрыто содержание диссертационной работы, при одновременном сохранении ее структурного построения, опубликованные работы также в достаточной мере отражают ее содержание.

Научная новизна диссертационной работы

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. Установлено, что неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов боросиликатных стекол, содержащих от 0,2 до 20,2 (мас. %) компонентов имитаторов высокоактивных отходов, 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. Экспериментально определено, что расплав синтезированного легкоплавкого боросиликатного стекла 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.

Практическая значимость работы

Предложенная математическая модель может применяться для оценки физико-химических свойств боросиликатных стекол, обеспечивающих безопасное хранение образующегося стеклоподобного компаунда и разработки технических решений по их усовершенствованию. Полученная информация о границах области легкоплавких составов боросиликатных стекол, а также их коррозионному воздействию на конструкционные материалы стекловаренной печи является необходимой основой для дальнейшей эксплуатации малогабаритного плавителя в составе нового комплекса остекловывания жидких высокоактивных отходов на ФГУП «ПО «Маяк». Разработанный легкоплавкий состав боросиликатного стекла, соответствующий нормативным и технологическим требованиям, обусловленными конструкцией установки остекловывания, может быть использован для отверждения жидких высокоактивных отходов от

переработки отработавшего ядерного топлива в стеклоподобный компаунд на ФГУП «ПО «Маяк».

Достоверность результатов

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.

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

По материалам диссертации опубликовано 44 научных работы, из них 9 в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 7 статей в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, что подтверждается 29 тезисами докладов. Получен патент РФ на полезную модель. По совокупности представленные публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы Шайдуллина С.М.

Замечания и вопросы по содержанию диссертации:

1. Во втором пункте новизны сообщается, 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». Возможно, это ошибка, поскольку из текста не ясно, каким образом в боросиликатном стекле появляется алюминий и куда исчезает кремний?

2. Здесь же: «состоит из симметричных и тетраэдрических боратных единиц» Вероятно, это тоже ошибка, иначе это означает, что боратные единицы могут быть либо симметричными, либо тетраэдрическими.
3. Не совсем понятно о каком вводе SiO_2 идет речь на странице 25, если в начале абзаца указан уже «кремнекислородный каркас» силикатных стекол.
4. В методической части не указано, каким методом определяли составы стекол, приведенных в таблицах 2.3 и 2.4.
5. В тексте работы не объясняется, почему проверку адекватности работы модели проводят по 1 точке? Более логичным кажется провести данную проверку по линейке составов и провести статистическую обработку отклонения результатов моделирования от эксперимента в целях исключения случайных и систематических ошибок.
6. Остается неясным принцип метода «инфракрасной спектроскопии комбинационного рассеяния света», указанного на странице 54.
7. На странице 59 указано, что «содержание В и Li во всех образцах не определяли в связи с тем, что эти легкие элементы находятся вне рабочего диапазона ЭДС детектора». Однако, судя по таблицам 2.3 и 2.4 составы были определены. Необходимо уточнить, как были получены химические составы стекол.
8. На странице 67 некорректным кажется вывод об однородности, исходя из данных РФА.
9. Стр. 72 и др. наличие «мелких пузырьков воздуха, ... связано с термодинамическим равновесием с окружающим воздухом в процессе варки стекла». Возможно, в данном случае, система неравновесна, а газовая фаза в стекле скорее всего является признаком не до конца прошедшей реакцией.
10. Каким методом определялось наличие или отсутствие ликвации в стеклах?
11. На странице 108 еще раз вызывает недоумение фраза о неупорядоченной сетке БСС, которая состоит «из симметричных $[\text{BO}_3]$ и тетраэдрических $[\text{BO}_4]$ -боратных единиц и алюминатных тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ ».

12. Совсем непонятно, как можно делать выводы, что «замена Na_2O на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла ... не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла», если в работе не было проведено полноценного исследования структуры стекол соответствующими методами. Опираясь на результаты исследования, приведенные на странице 107, полученные методом ИК-спектроскопии для 7 стекол из 29 изучаемых в работе, получение такого вывода кажется неправомерным. Кроме того, в обсуждении отличия спектра образца № 3 от остальных указано «самое низкое содержание B_2O_3 в его составе», хотя 12,3 мас. % оксида бора характерно для образцов № 1, 3, 5, 9 и 10. Отсюда возникает недоверие ко 2 пункту новизны и результатам исследования структуры стекол в общем.

Заключение

Высказанные замечания на снижают хорошего впечатления от работы в целом и носят рекомендательный характер. Учитывая, что работа содержит новые данные в области технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, обозначенные выше недочеты в рамках исследования структуры стекол не критичны.

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны технических разработок, а также их значения для разработки состава и технологии получения боросиликатного стекла, пригодного для отверждения и безопасного хранения получаемого компаунда, можно сделать вывод, что диссертационная работа Шайдуллина С.М. является законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по направлению технические науки и требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней во ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», предъявляемым к кандидатским

диссертациям, а ее автор, Шайдуллин Сергей Минуллович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН



_____/Королева Ольга Николаевна/ 21.05.2025

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Адрес: 119334 г. Москва, ул. Косыгина, 19, Россия.

E-mail: director@geokhi.ru, olgankoroleva@gmail.com

Телефон: +7-919-321-48-50.

Подпись доктора химических наук О.Н. Королевой заверяю,



Я, Королева Ольга Николаевна, согласна на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе.



_____/Королева Ольга Николаевна/21.05.2025