

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора  
Сигаева Владимира Николаевича 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

### Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ЦЗЛ Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» 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».

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 (далее – РАО) методом остекловывания с применением алюмофосфатных и боросиликатных стекол. Приведены важнейшие нормативные и технологические требования к остеклованным формам отходов, описаны технологии и оборудование для переработки РАО 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 водоустойчивости.

**В третьей главе** представлены результаты исследований боросиликатных стекол различных составов (первой, второй, третьей и четвертой серий), на основании которых выбрана перспективная область составов для получения стеклоподобного материала с включенными отходами и приведена принципиальная схема технологического процесса иммобилизации жидких высокоактивных отходов (далее – ВАО) в разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло.

**В четвертой главе** описаны 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.

### **Соответствие паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, в частности, направлениям исследований по пп. 1 – Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (далее – СиТНМ): по химическому составу – оксиды, их соединения, силикаты, неметаллические углеродсодержащие материалы, нитриды, карбиды, бориды, силициды, фосфиды, арсениды, в том числе оксикарбиды, оксинитриды, сиалоны, карбонитриды; по структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – вяжущие, керамика, огнеупоры, стеклянные и стеклокристаллические материалы, порошки, композиционные материалы на основе СиТНМ (корметы, армированные стекла, армированные бетоны, композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы); по размерным параметрам – наноразмерные, порошковые, волокна, пленки, покрытия, объемные (монолитные) материалы; 2 – Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и

изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий. Ресурсо- и энергосбережение); 3 – Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое – жидкое, твердое – газ, твердое – жидкость – газ в конденсированном и свободно-дисперсном состоянии; исходных материалов; полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико-минерального состава и структуры (химические, механические, термические, термомеханические, электрофизические, электромагнитные, сегнетоэлектрические, оптические и др.). Диаграммы состояния. Полиморфные переходы. Равновесные и неравновесные состояния.

#### **Актуальность темы диссертации**

Метод остекловывания обеспечивает иммобилизацию жидких ВАО в стеклоподобный компаунд для последующего безопасного длительного хранения и захоронения. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Японии и Китае. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания – в печах прямого электрического нагрева и в индукционных печах.

ФГУП «ПО «Маяк» планирует запустить новый универсальный комплекс остекловывания отверждаемых жидких ВАО. Согласно разработанной новой концепции остекловывания в составе комплекса предполагается использование эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева на боросиликатном стекле. С учетом технологических особенностей процесса остекловывания на данном плавителе, необходимо разработать состав легкоплавкого боросиликатного стекла, которое, с одной стороны, удовлетворяло бы 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 ВАО, представляется весьма актуальной.

### **Научная новизна**

В ходе выполнения диссертационной работы автором были получены результаты, обладающие научной новизной. В частности:

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

2. Установлено, что неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов боросиликатных стекол, содержащих от 0,2 до 20,2 (мас. %) компонентов имитаторов ВАО, характеризуется высокой химической однородностью и состоит преимущественно из тетраэдров  $\text{BO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ . Замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, хоть и приводит к перераспределению модифицирующих катионов между боратными структурными единицами, но не обуславливает сколько-нибудь значимых изменений в строении неупорядоченной сетки стекла.

3. Показано, что разработанное легкоплавкое боросиликатное стекло имеет температурно-вязкостные характеристики, которые обеспечивают управляемость процесса выработки стекла через индукционно обогреваемое донное сливное устройство при пониженной температуре от 950 до 1150 °С.

4. Экспериментально установлено, 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 в варочных бассейнах 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 работы**

Теоретическую значимость данной работы составляет то, что полученные результаты дополняют и обобщают имеющиеся в научно-технической литературе данные о свойствах боросиликатных стекол, содержащих имитаторы компонентов ВАО, и коррозионном их воздействии на конструкционные материалы стекловаренной печи. Результаты работы могут быть использованы в качестве справочного материала.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенная математическая модель зависимости «состав-свойство» 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 стеклообразования легкоплавких 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 ВАО на ФГУП «ПО «Маяк». Разработанный легкоплавкий состав боросиликатного стекла, соответствующий нормативным и технологическим требованиям, обусловленными конструкцией установки остекловывания, может быть

использован для отверждения жидких ВАО от переработки отработавшего ядерного топлива в стеклоподобный компаунд на ФГУП «ПО «Маяк».

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы сомнений не вызывает, так как они обеспечены 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.

Синтез и определение физико-химических свойств боросиликатных стекол проведены в лабораторных и опытно-промышленных вариантах с использованием химических реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Исследование боросиликатных стекол проводилось с использованием методов высокотемпературной вискозиметрии, синхронного термического анализа и инфракрасной спектromетрии. Эксперименты по выщелачиванию синтезированных стекол проводились по методике ГОСТ Р 52126-2003, анализ состава выщелатов – с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. 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 боросиликатных стекол 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 боросиликатного стекла, определены режимы, обеспечивающие реализацию процесса иммобилизации ВАО. В целом теоретические и практические результаты диссертации не вызывают возражений, безусловно обладают научной новизной и являются существенными, ранее не известными из литературных источников, научными фактами.

### **Подтверждение публикации основных результатов диссертации в научных изданиях**

По материалам диссертации опубликовано 44 научных работы, из них 9 в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, 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. Автором не указано, насколько исследованные компоненты имитатора ВАО в боросиликатные стекла могут соответствовать реальным РАО, и каковы могут быть отклонения от полученных результатов в случае иммобилизации реальных РАО.

2. Рисунки 3.2, 3.20-3.23 трудно читаемы, в силу малого размера шрифта.

3. Почему скорость выщелачивания, в основном, оценивалась только по Na, B, Si, Cs, Sr и Nd (для состава № 13), а не по всем компонентам матрицы?

4. Текст диссертации выверен, но стоит отметить, что обнаруживаются опечатки, технические несогласования и стилистические погрешности. Так, например, на некоторых рисунках (1.1, 1.2 и др.) обозначения приведены на английском языке.

#### **Предложения по расширенному использованию**

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке технологического регламента нового комплекса остекловывания ФГУП «ПО «Маяк», оснащенного малогабаритным плавителем с индукционного обогреваемым сливным устройством.

Теоретические положения и результаты исследований, которые были получены в ходе проведения исследований, могут быть использованы в программах обучения при подготовке бакалавров, магистрантов и специалистов различных направлений в области силикатных, боратных и других неметаллических материалов, а также при выполнении курсового и дипломного проектирования, выполнения научных работ бакалаврами, магистрантами, аспирантами, специализирующимися в указанных выше направлениях.

#### **Заключение**

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 жидких ВАО, 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, профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева

 /Сигаев Владимир Николаевич/06.05.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Россия.

E-mail: sigayev.v.n@muctr.ru

Телефон: +7 (495) 496-92-66, +7 903 182-52-45.

Подпись профессора Макарова Н.А.  
Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева





/Макаров Н.А./

Я, Сигаев Владимир Николаевич, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе.

 /Сигаев Владимир Николаевич/ 06.05.2025