

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Муллабаева Альберта Рафаэльевича**
на тему «**Анодные процессы в расплавах LiCl-KCl-Li₂O**», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9.

Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность избранной темы

Во всех высокоразвитых странах мира вопросу переработки производственных отходов, в частности, отработавшего ядерного топлива уделяется большое внимание. В настоящее время с целью замыкания ядерного топливного цикла активно развиваются электрохимические технологии переработки отработавшего ядерного топлива с высокой глубиной выгорания и с коротким временем послереакторной выдержки. Подобная переработка может быть реализована только с использованием расплавленных солей в качестве технологических сред. В связи с этим, диссертационная работа Муллабаева А.Р., имеющая целью изучение анодных процессов на новых электродных материалах для технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива, определение технологических режимов процесса электролиза и составов рабочих солевых сред, является вполне актуальной. Работа лежит в русле приоритетных научных исследований. Об актуальности темы свидетельствует выполнение исследований в рамках проекта «Прорыв» (ГК «Росатом»), нацеленного на достижение нового качества ядерной энергетики, разработку, создание и промышленную реализацию замкнутого ядерного топливного цикла на базе реакторов на быстрых нейтронах.

Обоснованность выбора методов исследования.

Соответствие экспериментальных методик современному состоянию

экспериментальных возможностей

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы общепринятые, информативные методы исследования, реализованные на современном оборудовании от ведущих мировых производителей.

Электрохимические исследования были проведены методом циклической вольтамперометрии, стационарной поляризации, гальваностатического и потенциостатического электролиза с анализом газовой фазы на содержание молекулярного кислорода. Метод измерения температуры расплава в процессе его охлаждения и дифференциально-сканирующая калориметрия были использованы для исследования фазовых равновесий в системах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Контроль элементного состава проб исследуемых объектов проводился методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Таким образом, многие задачи, поставленные в диссертационной работе, были решены с использованием комплекса физико-химических методов исследования. Это позволило автору получить новую, достоверную и обоснованную информацию о свойствах исследуемой системы.

Достоверность полученных результатов и объективность оценки погрешностей. Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования, выполнением измерений на современном оборудовании с использованием аттестованных стандартных образцов, а также согласованностью полученных диссертантом экспериментальных результатов с данными, представленными в отечественной и зарубежной научной литературе. Для определения погрешности измерений концентрации Li_2O в исследуемых расплавах диссертантом разработана методика выполнения измерений, для коэффициентов уравнений регрессии оценена погрешность вычисления коэффициентов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений автора не вызывает сомнений, поскольку проведено системное исследование: с использованием реагентов высокой степени чистоты исследована фазовая диаграмма системы $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$, определены величины растворимости Li_2O в системах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$; на основании результатов изучения фазовых

равновесий и растворимости оксида лития обоснован выбор состава электролита, перспективного для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива; электрохимическими измерениями и электролизными испытаниями показана электрохимическая устойчивость керамического электрода при электролизе оксидно-хлоридных расплавов на основе хлорида лития.

Научная новизна

В рамках проведенного исследования методами термического анализа получены новые экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ и $[\text{LiCl-(10-20 мол. \%)\text{KCl}}]\text{-Li}_2\text{O}$, при этом фазовые равновесия в системах $[\text{LiCl-(10-20 мол. \%)\text{KCl}}]\text{-Li}_2\text{O}$ были исследованы впервые. Определены температурные зависимости растворимости Li_2O в расплавах LiCl-KCl . Получены новые данные об электродных процессах, протекающих на платиновом аноде в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и соответствующее двухстадийное восстановление Li_2PtO_3 в катодном процессе. Впервые определены скорости процесса окисления платины при анодных потенциалах, соответствующих пикам тока образования Li_2PtO_3 и кислорода. Впервые получены данные об анодных процессах, протекающих на керамическом аноде $\text{NiO-(2,5 мас. \%)\text{Li}_2\text{O}}$ в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$, установлены диапазоны потенциалов окисления оксид-ионов и электрохимического растворения анодного материала.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Установленные закономерности анодных процессов на платине и керамике $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ расширяют и логично вписываются в представления о физико-химических процессах, протекающих в оксидно-оксидно-хлоридных расплавах.

Практическая значимость работы определяется тем, что результаты диссертационной работы могут быть использованы в качестве конкретных рекомендаций для получения высокочистых хлоридов лития и калия и их анализа на содержание кислородсодержащих примесей, синтеза оксид лития. Несомненную практическую ценность работы составляют предложенный электролит, инертный

анодный материал для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива в расплавах LiCl-KCl-Li₂O.

Наличие внутреннего единства работы

В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и обладает внутренним единством, полученные результаты соответствуют поставленным целям и задачам. Содержание автореферата в полной мере передает основные идеи и выводы диссертации. Текст диссертационной работы соответствует опубликованным Муллабаевым А.Р. статьям и тезисам. Основные результаты работы достаточно полно представлены в 10 публикациях, в том числе 5 статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, представлено в виде 4 тезисов докладов на научных российских и международных конференциях, а также 1 патенте РФ на изобретение.

Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены электродные процессы на границах электрод/оксидно-хлоридный расплав под действием электрического тока и способы управления этими процессами. Область исследования соответствует п. 1 «Теоретические основы электрохимических и химических процессов электролиза» и п. 5 «Технология электролиза» паспорта специальности.

Диссертация и автореферат написаны грамотным научным языком, оформлены согласно действующему ГОСТу. Представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для его полного понимания степени.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 1.3 приведено описание методики получения оксида лития высокой чистоты. Процедура довольно сложная. Возможно ли масштабирование этой методики для промышленного применения? Сколько всего оксида лития было наработано? Существуют ли обоснованные требования по максимально

допустимому остаточному содержанию карбоната лития и других примесей в продукте?

2. В разделе 2.1 из описания методики измерения температуры фазовых переходов методом «кривых охлаждения» не ясно, каким образом фиксировали момент полного растворения навесок Li_2O в расплавах LiCl-KCl ?
3. На рис. 2.6 – 2.12 кривые охлаждения представлены в виде зависимостей термо-ЭДС от времени, в тоже время точки фазовых переходов имеют размерность температуры. Это существенно затрудняет восприятие материала.
4. Чем автор может объяснить существенное различие расчетной и экспериментальной фазовых диаграмм системы $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$?
5. В диссертационной работе не обсуждается возможность изготовления керамических анодов $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ больших размеров для масштабирования процесса электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива.
6. В тексте диссертации приведено детальное описание конструкций электрохимических ячеек для проведения поляризационных исследований, но не представлен эскиз ячейки.
7. Имеются ли данные по фазовому составу изготовленных керамических электродов $\text{NiO-Li}_2\text{O}$?
8. Совпадает ли потенциал свинцового электрода сравнения, установленный методом хроновольтамперометрии, с литературными данными?
9. Имеются небольшие недочеты при оформлении рукописи и автореферата. Например, в диссертации на стр. 2 в названии главы 3 опечатка, на стр. 57 в уравнении 3.4 пропущен стехиометрический коэффициент.

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа.

Заключение

Диссертационная работа Муллабаева А.Р. представляет собой завершенное научное исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком научном уровне. В работе представлено решение важных научных проблем для технологии электрохимического восстановления отработавшего

ядерного топлива: исследованы анодные процессы на новых материалах, предложен инертный анодный материал для электролиза расплавов $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$.

Полученные Муллабаевым А.Р. результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое практическое значение в области электрохимической переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях. По актуальности темы, объему выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Анодные процессы в расплавах $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ » соответствует требованиям критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. с изменениями на 11.09.2021), а ее автор, Муллабаев Альберт Рафаэлевич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент

доктор химических наук,

главный научный сотрудник

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский

институт неорганических материалов

им. Академика А.А. Бочвара»

 Ананьев Алексей Владиленович

27.04.2022

123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

тел. +7 903 014 3368

E-mail: alvlananyev@bochvar.ru

Подпись Ананьева Алексея Владиленовича завершено

Ученый секретарь АО «ВНИИНМ»

кандидат экономических наук





М.В. Поздеев