

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 25 мая 2022 г., № 8  
о присуждении **Муллабаеву Альберту Рафаэлевичу**, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анодные процессы в расплавах LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O» по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии принята к защите 22 марта 2022 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Муллабаев Альберт Рафаэлевич 06 января 1995 года рождения в 2019 году окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

работает научным сотрудником лаборатории высокотемпературной электрохимии актинидов и редкоземельных металлов ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Зайков Юрий Павлович**, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

**Ананьев Алексей Владиленович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара»;

**Тленкопачев Мурат Рамазанович**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»;

*дали положительные отзывы на диссертацию.*

**Ведущая организация** ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном Сабирзяновым Наилем Аделевичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией химии гетерогенных процессов, указала, что диссертантом решены важные для развития технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива задачи – изучены анодные процессы и предложен инертный анодный материал для электролиза в расплавах на основе LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе 10 работ по теме диссертации, из них **5 статей** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в каждой не менее 40 %). Получен 1 **патент** Российской Федерации.

Наиболее значимые научные работы:

1. Mullabaev, A.R. Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts / A.R. Mullabaev, V.A. Kovrov, A.S. Kholkina, Yu. P. Zaikov // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – V. 54/3. – P. 965–974.

2. Mullabaev, A. Properties of the LiCl–KCl–Li<sub>2</sub>O system as operating medium for pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel / A. Mullabaev, O. Tkacheva, V. Shishkin, V. Kovrov, Yu. Zaikov, L. Sukhanov, Yu. Mochalov // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V.500. – P. 235–241.

3. Николаев, А.Ю. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива / А.Ю. Николаев, А.Р. Муллабаев, А.В. Суздальцев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131. – №4. – С. 199–205.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Кандидат химических наук **Дмитриенко В.П.**, главный специалист Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета:

- Есть отклонения в оформлении автореферата.
- Более полно следовало бы отразить практическую значимость результатов.
- Можно ли применять керамические электроды в других процессах электролиза?

2. Кандидат химических наук **Наумов В.С.**, старший научный сотрудник лаборатории химии теплоносителей и коррозии отделения целостности конструкций Акционерного общества «Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежалы», г. Москва:

- Нет аргументированного обоснования выбора анода NiO-Li<sub>2</sub>O и его преимуществ.
- Методике получения керамики NiO-Li<sub>2</sub>O уделено всего 4 строки.
- Растворимость Li<sub>2</sub>O в расплавах нагляднее представлять графически.
- В тексте не указана необходимая температура для процесса переработки топлива.
- В работе использовали свинец, но не указано в каком виде (как жидкий катод?).

3. Доктор технических наук **Карташов В.В.**, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ, г. Екатеринбург:

- Какова пористость анодов NiO-Li<sub>2</sub>O и как она влияет на коррозию анодов?
- Как и с какой погрешностью определяли концентрацию Li<sub>2</sub>O в расплаве?

4. Доктор технических наук **Шардаков Н.Т.**, заведующий кафедрой «Технология стекла» УрФУ, г. Екатеринбург:

- Необходима ли глубокая очистка KCl при восстановлении ОЯТ?

5. Доктор химических наук **Поляков П.В.**, директор ООО «Легкие металлы», г. Красноярск:

- Почему электролиз расплава проводили со свинцовым катодом?
- На чем основан выбор показателей качества солей LiCl и KCl?

6. Кандидат химических наук **Чемезов О.В.**, доцент кафедры металлургии цветных металлов УрФУ, г. Екатеринбург:

- Не корректен термин «окисление Li<sub>2</sub>O (NiO)». Окисляются ионы кислорода.
- Какова разность потенциалов растворения электродов из Pt и керамики?
- За счёт каких процессов идет нарастание тока между пиками 1 и 2 на рис. 7 а?
- Что означает смещение пика 3 (рис. 7) с увеличением скорости развертки?

7. Доктор технических наук **Тарасов В.П.**, заведующий кафедрой цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС», г. Москва:

- Можно ли использовать платиновый токоподвод к аноду, если Pt растворяется?

8. Кандидат химических наук **Никоненко Е.А.** и кандидат технических наук **Вайтнер В.В.**, доценты кафедры общей химии УрФУ, г. Екатеринбург:

- Почему выбрана концентрация  $\text{Li}_2\text{O}$  в аноде 2.5%?

- Каков фазовый состав керамического анода?

9. Доктор химических наук **Попова С.С.**, доцент кафедры “Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств” Энгельсского технологического института. Без вопросов и замечаний.

#### **Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.**

Оппоненты являются признанными специалистами в области переработки отработавшего ядерного топлива и электрохимии актинидов (А.В. Ананьев), высокотемпературной электрохимии ионных расплавов (М.Р. Тленкопачев). Ведущая организация Институт химии твердого тела УрО РАН известна научному сообществу своими исследованиями физико-химических свойств оксидных соединений и разработкой методов комплексной переработки техногенного и минерального сырья.

#### **Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований**

*разработаны* методики глубокой очистки компонентов рабочих солевых сред и синтеза  $\text{Li}_2\text{O}$  для новой, экологически чистой технологии переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях электрохимическими методами;

*предложены* двухстадийный механизм окисления платины в расплавах  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  до платината лития в анодном процессе и соответствующее двухстадийное восстановление  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  в катодном процессе.

*доказано, что* керамический электрод  $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$ , в отличие от платины, может применяться в качестве инертного анода для электролиза расплавов  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ .

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**

*доказано, что* на керамическом электроде  $\text{NiO-(2,5 мас.%)Li}_2\text{O}$  в расплавах  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$  при температурах 550 и 650°C в диапазоне потенциалов от 2,5 до 2,9-3,0 В относительно потенциала  $\text{Li}^+/\text{Li}$  протекает единственный анодный процесс – окисление оксид-ионов до газообразного кислорода;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: циклическая вольтамперометрия, измерение поляризации в стационарных условиях, потенциостатический электролиз с анализом газовой фазы на содержание молекулярного кислорода, гальваностатический электролиз, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рН-метрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия;*

*изложены данные о закономерностях анодных процессов, протекающих на электродах из платины и керамики NiO-(2,5 мас.%)Li<sub>2</sub>O в расплавах LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O при температурах 550 и 650°C;*

*изучено влияние температуры на растворимость оксида лития и фазовые равновесия в расплавах LiCl-Li<sub>2</sub>O, [LiCl-(10 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O и [LiCl-(20 мол.%)KCl]-Li<sub>2</sub>O.*

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*представлены методические рекомендации для эффективной очистки LiCl и KCl на опытно-промышленной установке зонной плавки и синтеза Li<sub>2</sub>O с массовой долей основного вещества не менее 99%;*

*определены составы рабочих солевых сред и технологические режимы процесса электролиза для технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива: расплавы LiCl-Li<sub>2</sub>O с добавкой 10-20 мол.% KCl, температура процесса электролиза 550-600 °C, потенциал керамического анода NiO-(2,5 мас.%)Li<sub>2</sub>O под током не должен превышать 2,9-3,0 В относительно потенциала Li<sup>+</sup>/Li.*

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены на сертифицированном оборудовании (гальваностат-потенциостат AutoLab PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm, Нидерланды), масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku, Япония), иономер рХ-150 МИ*

(ООО «Измерительная техника», РФ), станция термического анализа STA 449 F1, Jupiter (NETZSCH, Германия), регулятор парциального давления кислорода Zirconia-M (ООО «Исследовательские Технологии», РФ) сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с проведением необходимой калибровки и градуировки измерительных приборов с использованием аттестованных стандартных образцов, что обеспечило хорошую воспроизводимость и согласованность данных;

*идея базируется* на обобщении накопленного в лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН опыта изучения анодных процессов на металлических и керамических электродных материалах в оксидно-галогенидных расплавах;

*установлено* количественное совпадение результатов, полученных с помощью различных физико-химических методов анализа, и их соответствие теоретическим принципам и фундаментальным представлениям в области высокотемпературной физической химии и электрохимии.

*Личный вклад соискателя* состоит в участии в постановке задач и непосредственном проведении экспериментов, разработке методик количественного анализа, выполнении химических и масс-спектрального элементного анализов, обобщении полученных результатов, их научно-теоретическом обосновании, подготовке научных публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»** работа направлена на создание «теоретических основ электрохимических и химических процессов электролиза» при восстановлении отработавшего ядерного топлива в солевых расплавах.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области электрохимического получения металлов и их сплавов, в частности, в АО «Прорыв», АО «Сибирский химический комбинат», АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», ИВТЭ УрО РАН, Уральский федеральный университет.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о некоторой излишней лаконичности текста диссертации, о возможном переходе

оксида лития из керамического анода в расплав по мере снижения концентрации оксид-ионов в расплаве в процессе электролиза. Соискатель Муллабаев А.Р. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы, согласился с замечанием о том, что изложение некоторых материалов диссертации могло бы быть более подробным и привел собственную аргументацию, касающуюся химической стойкости керамического анода в условиях проведенных экспериментов.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная задача для электрохимической технологии переработки окисленного ядерного топлива – предложен инертный анодный материал для электролиза расплавов  $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ , определены технологические режимы процесса электролиза и составы рабочих солевых сред.

На заседании 25 мая 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Муллабаеву А.Р. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 20, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 2

Заместитель председателя совета

доктор химических наук

Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

Кулик Нина Павловна

26 мая 2022 г.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю  
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



А.О. Кодинцева