науки и высшего образовани

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН),

Первомайская ул., 91, г. Екатеринбург, 620990 тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95 e-mail: server@ihim.uran.ru

26.04.2022 № 16351-01-07-139 Ha № OT **УТВЕРЖДАЮ**

Директор ИХТТ УрО РАН, образование и профессор

М.В. Кузнецов

heelen 2022 F

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Муллабаева Альберта Рафаэльевича «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 темы работы и ее связь с планами отраслей производства. В настоящее время Госкорпорацией отечественного «Росатом» реализуется проект «Прорыв», нацеленный на создание и реализацию замкнутого ядерного топливного Переработка цикла. отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях позволяет вернуть в топливный цикл делящиеся материалы, а также решить экологические проблемы, связанные с хранением отработавшего ядерного топлива. Тема диссертационной работы является актуальной, поскольку переработку отработавшего ядерного топлива проводят электрохимическим методом в солевых расплавах LiCl-KCl-Li₂O. В диссертационной работе Муллабаева А.Р. предложен инертный анодный материал для электролиза оксиднохлоридных расплавов LiCl-KCl-Li₂O, устойчиво работающий в агрессивном солевом расплаве, вместо дорогостоящей платины.

Важность поставленных задач для развития науки. Процессу электрохимического восстановления компонентов отработавшего ядерного топлива в последнее время уделяется много внимания. Посвященные этому работы направлены прежде всего на поиск инертных анодных материалов. Диссертация Муллабаева А.Р. является комплексным исследованием, направленным на расширение фундаментальных представлений электрохимических процессах, протекающих на анодах при электролизе оксидно-хлоридных расплавов основе LiCl. Задачи, решенные в процессе выполнения работы, важны для развития и совершенствования технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива. Целью данной работы является изучение анодных процессов на новых электродных материалах ДЛЯ технологии электрохимического отработавшего восстановления ядерного топлива определение технологических режимов процесса электролиза и составов рабочих солевых сред.

Новизна исследования и полученных результатов, а также выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации.

Процесс электрохимического восстановления компонентов отработавшего ядерного топлива достаточно хорошо изучен, в то время как анодному процессу не уделяется должное внимание. В качестве анодного материала для электролиза расплавов LiCl-KCl-Li₂O практически всегда используется платина, несмотря на ее высокую стоимость и тот факт, что она не является инертным анодом в расплавах LiCl-Li₂O. Анализ литературы по применению платиновых электродов ДЛЯ электрохимического восстановления ОЯТ показал, что мнения разных авторов о процессах, протекающих на платиновом аноде, разнятся. При этом инертный анодный материал до сих пор не создан.

Автором впервые получены экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах LiCl-KCl-Li $_2$ O, определены величины растворимости оксида лития в расплавах LiCl-KCl в зависимости от состава и температуры

расплава. Установлена природа процессов, протекающих на электродах из платины и керамики NiO-Li₂O. Выявлен двухстадийный механизм окисления платины до платината лития в анодном процессе и соответствующее двухстадийное восстановление Li₂PtO₃ в катодном процессе. Установлены диапазоны потенциалов окисления оксид-ионов и потенциалы растворения материала исследованных электродов. На основе поляризационных исследований обоснована необходимость контроля потенциала анода при электролизе расплавов LiCl-KCl-Li₂O для устойчивой работы анодов в процессе электролиза.

Научная новизна диссертационной работы подтверждена публикациями в рецензируемых научных изданиях.

Значимость результатов и рекомендаций ДЛЯ науки производства. Наряду с научной новизной полученные результаты обладают также и практической ценностью, поскольку они будут востребованными при пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива. Производственно ориентированными достижениями диссертационной работы являются методика получения высокочистых хлоридов лития и калия, электролит LiCl-KCl-Li₂O с относительно низкой рабочей температурой (550-600°C) и предложенный кислородвыделяющий анод. В работе четко изложены рекомендации по электролизе расплавов LiCl-KCl-Li₂O с использованием керамического электрода NiO-Li₂O. Следует отметить, что хлориды лития и калия в разрабатываемой технологии будут использоваться в качестве электролита не только в электрохимическом восстановлении окисленного ядерного топлива, но и в операциях электрорафинирования сплавов актинидов, хлорировании анодных остатков операции электрорафинирования и т.д.

Результаты, представленные в диссертационной работе Муллабаева А.Р., в большей степени были получены при выполнении работ в рамках масштабного проекта Росатома «Прорыв». Это указывает на заинтересованность производства в результатах диссертационной работы.

Они могут оказаться полезным для предприятий, институтов и корпораций атомной, металлургической, и перерабатывающей отраслей, в частности для АО «Прорыв», АО «Сибирский химический комбинат», АО «Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов», ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Структура и внутреннее единство работы. Диссертационная работа состоит ИЗ четырех глав, которых представлены результаты последовательных и взаимосвязанных исследований. Последовательность проведения исследований представляется вполне логичной. Первичной задачей являлась разработка методика очистки хлоридов лития и калия и синтеза оксида лития для получения высокочистых реагентов. Очищенные реагенты были использованы для получения точных и достоверных данных о фазовых равновесиях и растворимости оксида лития в системах LiCl-KCl-Li₂O, что изложено во второй диссертационной работы. На основании исследований, полученных во второй главе, определены оптимальные составы рабочих солевых сред для электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива. В третьей главе в выбранном солевом расплаве исследованы анодные процессы, протекающие на электродах из платины и керамики NiO-Li₂O. Установленные закономерности и параметры электродных процессов позволили сделать вывод о возможности применения керамики NiO-Li₂O в качестве инертного анодного материала электролиза оксидно-хлоридных расплавов на основе LiCl. На базе этих результатов в четвертой главе продемонстрирована высокая химическая и электрохимическая устойчивость керамического электрода при электролизе расплавов LiCl-KCl-Li₂O.

Полученные результаты соответствуют целям и задачам диссертационной работы, содержание автореферата и опубликованных работ полностью соотносится с ее основными положениями и выводами.

Основное содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в 10 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 4 публикациях в материалах конференции, а также 1 патенте РФ на изобретение.

Тема диссертационной работы 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.

Диссертационная работа и автореферат написаны грамотным научным и доступным для широкого круга специалистов языком. Содержание диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу. Диссертант максимально придерживался единообразия в терминологии, оформлении рисунков, таблиц и формул, что также упрощает восприятие содержания работы.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

- 1) Каким образом определяли массовую долю воды в исходном реактиве LiCl?
- 2) Возможно ли применение керамического электрода NiO-Li2O для электролиза расплава LiCl-Li₂O без добавки хлорид калия?
- 3) В тексте работы встречаются несущественные описки и несбалансированные уравнения химических реакций (например, на стр. 2, на стр. 57 уравнение 3.4, название оси на рисунке 4.2 стр. 91).

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа Муллабаева А.Р. представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Поставленная автором цель выполнена: определены составы рабочих солевых сред, изучены анодные процессы на новых электродных материалах и определены технологические режимы электролиза для технологии электрохимического восстановления отработавшего ядерного топлива. Решена важная практическая задача – впервые предложен инертный анодный материал для электролиза расплавов LiCl-KCl-Li₂O.

По общему объему выполненного исследования, качеству и достоверности полученных результатов, актуальности, научной новизне и практической значимости, обоснованности выводов и научно-практических рекомендаций диссертационная работа соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями на 11.09.2021), а ее автор, Муллабаев Альберт Рафаэльевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на научном семинаре лаборатории химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, протокол заседания № 4 от 22 апреля 2022 г.

Доктор технических наук, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул

Первомайская, 91

e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru

Тел. +7-343-362-34-61

Наиль Аделевич Сабирзянов

25 апреля 2022

Подпись Сабирзянова Н.А. заверяю
Ученый секретарь ИХТ Сурб Рада Сосу Е.А. Богданова кандидат химических наук получения в полу

Сведения о ведущей организации

Наименование органистии. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИХТТ УрО РАН)

Юридический и фактический адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Контактный телефон: +7 343 374-5219

Факс: +7 343 374-4495

E-mail: server@ihim.uran.ru