

УДК 621.039.736
DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4569
Шифр специальности ВАК: 2.6.8

Термовискозиметрические характеристики боросиликатных стекол для перспективной области легкоплавких составов, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна Производственного объединения «Маяк»

С.М. Шайдуллин¹✉, А.Ю. Никулина¹, М.Б. Ремизов¹, П.В. Козлов^{1,2}

¹ Производственное объединение «Маяк», Россия, г. Озерск

² Озерский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «Московский инженерно-физический институт», Россия, г. Озерск

✉ shaidullinsergey@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью получения экспериментальных данных по зависимости термовискозиметрических свойств исследуемых боросиликатных стекол от температуры для решения задачи по разработке легкоплавкого состава боросиликатного стекла для малогабаритного плавителя дизайна Производственного объединения «Маяк». *Цель:* определение наиболее полных характеристик исследуемых боросиликатных стекол путем проведения термовискозиметрических измерений с применением симплекс-решетчатого плана четвертого порядка для получения в дальнейшем полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов. *Методы:* математическое моделирование, симплекс-решетчатый план. *Результаты и выводы.* Одним из наиболее эффективных методов планирования эксперимента, позволяющих при относительно малом числе опытов получить математическую модель, отражающую зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов, является метод планирования эксперимента на симплексе. Для упрощения решения подобной задачи обычно выделяют группу или группы компонентов, в которых соотношение массовой доли составных частей не меняется. В данной статье взяты три группы компонентов – имитаторы высокоактивных отходов, оксид натрия и оксид бора, и стеклофритта. Выделена наиболее перспективная область, где массовая доля стеклофритты составляет от 67,5 до 75 %, массовая доля натрия и бора – от 25 до 32,5 % и массовая доля компонентов высокоактивных отходов – от 0 до 20 %. Приведены результаты термовискозиметрических измерений 15 расплавов относительно легкоплавких боросиликатных стекол разных составов в диапазоне температур от 700 до 1200 °С. С использованием математических моделей планирования эксперимента на симплексе построены области зависимости термовискозиметрических характеристик расплавов боросиликатных стекол от их состава. Определены области составов боросиликатных стекол, которые находятся в допустимых границах вязкости для слива расплава боросиликатного стекла при работе на удаляемом малогабаритном плавителе дизайна Производственного объединения «Маяк».

Ключевые слова: остекловывание, малогабаритный плавитель, удаляемый плавитель, боросиликатное стекло, метод симплекс-планирования, термовискозиметрическое исследование, высокотемпературный вискозиметр

Для цитирования: Термовискозиметрические характеристики боросиликатных стекол для перспективной области легкоплавких составов, разрабатываемых для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна Производственного объединения «Маяк» / С.М. Шайдуллин, А.Ю. Никулина, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 50–60. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4569

UDC 621.039.736

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4569

Thermoviscosimetric characteristics of borosilicate glasses with regard to the promising area of low-melting compositions currently being developed for the removable small-scale melter designed by Mayak Production Association

S.M. Shaidullin¹✉, A.Yu. Nikulina¹, M.B. Remizov¹, P.V. Kozlov^{1,2}

¹Mayak Production Association, Ozersk, Russian Federation

²Ozersk Institute of Technology – a branch of the National Research Nuclear University "Moscow Institute of Engineering and Physics", Ozersk, Russian Federation

✉shaidullinsergey@yandex.ru

Abstract. Relevance. The need to obtain experimental data on dependence of thermoviscosimetric properties of the examined borosilicate glasses on temperature, in order to solve the problem of developing a low-melting composition of borosilicate glass for a small-scale melter designed by Mayak Production Association. **Aim.** To get the most complete characterization of the glasses under study using thermoviscosimetric measurements. **Methods.** Mathematical modelling, simplex-lattice design. **Results and conclusions.** One of the most effective methods of experiment planning, which allows, with a relatively small number of experiments, obtaining a mathematical model reflecting the dependence of the studied property of the mixture on the content of components in it, is the simplex experiment planning method. To simplify the solution of such a task, a group or groups of components are usually distinguished, in which the ratio of the mass fraction of the components does not change. In this article, three groups of components are taken – simulators of high-level radioactive waste, sodium and boron oxides, and glass frit. The authors have identified the most promising area, where the mass fraction of glass frit is from 67.5 to 75%, the mass fraction of sodium and boron is from 25 to 32.5% and the mass fraction of high-level waste components is from 0 to 20%. The paper presents the results of thermoviscosimetric measurements of 15 melts of low-melting borosilicate glasses of different compositions at temperatures ranging from 700 to 1,200°C. Using simplex-based mathematical models of experiment planning, domains of dependence of thermoviscosimetric characteristics of glass melts on their compositions were created. The authors identified the compositions of glass melts that are found within the viscosity limits determined as allowable for glass melt discharge during operation of the removable small-scale melter of Mayak Production Association design.

Keywords: vitrification, small-scale melter, removable melter, borosilicate glass, simplex planning, thermoviscosimetric study, high-temperature viscosimeter

For citation: Shaydullin S.M., Nikulina A.Yu., Remizov M.B., Kozlov P.V. Thermoviscosimetric characteristics of borosilicate glasses with regard to the promising area of low-melting compositions currently being developed for the removable small-scale melter designed by Mayak Production Association. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 3, pp. 50–60. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4569

Введение

Метод остекловывания обеспечивает иммобилизацию жидких высокоактивных отходов (ВАО) в стеклоподобный компаунд для последующего безопасного длительного хранения и захоронения [1]. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Японии и Китае [2]. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания – в печах прямого электрического нагрева и в индукционных печах. Наиболее распространенной и отработанной является первая технология [3, 4].

Ориентировочно в 2028 г. на ФГУП «ПО «Маяк» планируется запуск нового комплекса остекло-

вывания, универсального по составу отверждаемых жидких высокоактивных отходов [5]. Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование двух эвакуируемых плавителей прямого электрического нагрева на алюмофосфатном стекле и эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева на боросиликатном стекле [6].

Стоит отметить, что характер добавок оказывает существенное влияние на свойства получаемого стекла [7, 8]. Силикатные стекла, содержащие значительные количества щелочных металлов, образуются при более низких температурах, но менее стойки к воздействию воды. Добавки оксидов цин-

ка, кальция или магния к щелочным силикатным стеклам повышают их устойчивость к действию воды лишь незначительно; добавки оксидов алюминия и бора – существенно [9]. Для включения отходов в боросиликатные стекла необходима температура выше 1200 °С [10]. Однако достаточно текучие системы получены лишь при 1350 °С [11, 12]. Оптимальные показатели вязкости боросиликатных стекол при данных температурах находятся в диапазоне от 25 до 100 дПа·с [13].

В целом работа направлена на подбор состава боросиликатного стекла с приемлемой степенью включения ВАО, показатели которого соответствуют нормам [14] и имеют рабочую температуру слива (диапазон вязкости) от 1000 до 1150 °С. Данный температурный диапазон связан с устойчивостью конструкционных материалов плавителя (например, температура плавления конструкционного материала электродов и сливной фильеры равна 1200 °С).

Целью данной работы является получение наиболее полных характеристик исследуемых стекол путем проведения термовискозиметрических измерений.

Для достижения поставленной цели решено применить симплекс-решетчатый план для получения в дальнейшем полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов [15]. Этот метод позволяет при относительно малом числе опытов получить математическую модель в виде так называемого приведенного полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства от содержания компонентов, входящих в стекло, для исследуемой области составов. Упрощение решения подобной задачи осуществляют путем выделения групп компонентов, внутри которых соотношение составных частей не меняется.

Следует отметить, что в реальности исследуемые стекла представляют собой сложную многокомпонентную систему, включающую более 20 оксидов различных элементов. Поэтому получение математической модели, отражающей зависимость свойств стекол от всех компонентов стекла, представляет сложную задачу [16].

На основании опыта [17–19] использования симплекс-моделей в области исследований стеклоподобных материалов ранее установлено, что результаты эксперимента достаточно адекватно предсказывает модель четвертого порядка. Поэтому дальнейшее построение плана было основано на соответствующей симплекс-решетке.

В поставленной задаче оксиды имитатора высокоактивных отходов, включающие оксиды многовалентных катионов (Me_nO_m), объединили в одну группу. При таком подходе задача сводится к исследованию

трехкомпонентной системы, которая включала в себя следующие компоненты или их группы:

- стеклофритта;
- оксиды имитатора высокоактивных отходов;
- смесь оксидов натрия и бора.

В составах стекол варьировали содержание компонентов ВАО, оксидов натрия и бора, а также стеклофритты, за счет пропорционального их снижения или увеличения. При этом внутри групп содержание компонентов меняется, а суммарное содержание всех компонентов в матрице остается неизменным.

На основании ранее проведенных работ [20, 21] были выбраны диапазоны концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, оксидов натрия и бора, стеклофритты, которые обеспечивают легкоплавкость получаемых боросиликатных стекол. В исследуемых составах массовая доля стеклофритты варьировалась от 55 до 75 %, а массовая доля компонентов высокоактивных отходов в пересчете на оксиды и смеси оксидов натрия и бора – от 0 до 20 % и от 25 до 45 %, соответственно.

Состав стеклофритты в данной работе определяется оксидами кремния, алюминия, магния, кальция, титана и лития, за исключением смеси оксидов натрия и бора. Состав имитатора высокоактивных отходов состоял из оксидов стронция, циркония, молибдена, цезия, лантана, церия, неодима, никеля, хрома и железа. В некоторых составах имитатор высокоактивных отходов отсутствовал. В состав имитаторов ВАО были добавлены практически все элементы, которые соответствуют составу рафината первого цикла от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) энергетических АЭС на ФГУП «ПО «Маяк», за исключением плутония и благородных металлов.

Диапазон содержания компонентов стеклофритты, оксидов натрия и бора и компонентов ВАО представлен в табл. 1.

Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов) представлены в табл. 2.

В качестве функции отклика рассматривали показатели вязкости стекла.

Для расчета параметров выбранной математической модели четвертого порядка требуется 15 экспериментальных точек. Их расположение на симплексе представлено на рис. 1.

По оси X_1 изменяется массовая доля компонентов имитатора ВАО в пересчете на оксиды, по оси X_2 – массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси X_3 – массовая доля стеклофритты.

По полученным значениям исследуемого свойства с помощью матричного уравнения проводили расчет коэффициентов полинома для трехкомпонентной системы (1):

$$\begin{aligned}
 Y = & b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + \\
 & + b_7x_1x_2(x_1 - x_2) + b_8x_1x_3(x_1 - x_3) + \\
 & + b_9x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{10}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \\
 & + b_{11}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + b_{12}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + b_{13}x_1^2x_2x_3 + \\
 & + b_{14}x_1x_2x_3^2 + b_{15}x_1x_2^2x_3
 \end{aligned}
 \quad (1)$$

Таблица 1. Диапазон содержания оксидов в стеклофритте, оксидов натрия и бора и компонентов ВАО

Table 1. Content of oxides in glass frit, sodium oxides and of high-level waste (HLW) components

Оксиды/Oxides	Содержание оксидов, мас. % Content of oxides, wt %
Компоненты стеклофритты/Components of glass frit	
SiO ₂	43,8–59,8
Al ₂ O ₃	2,3–3,1
MgO	1,6–2,2
CaO	3,9–5,3
TiO ₂	0,9–1,2
Li ₂ O	2,6–3,5
Оксиды натрия и бора/Sodium and boron oxides	
Na ₂ O	12,8–22,8
B ₂ O ₃	12,4–22,2
Компоненты ВАО/Components of HLW	
SrO	0–2,3
ZrO ₂	0–3,2
MoO ₃	0–2,9
Cs ₂ O	0–1,5
La ₂ O ₃	0–0,9
CeO ₂	0–3,6
Nd ₂ O ₃	0–2,9
NiO	0–0,4
Cr ₂ O ₃	0–0,5
Fe ₂ O ₃	0–1,9

Таблица 2. Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов)

Table 2. Coordinates of points of the simplex-lattice design for the examined group (relative sample composition)

Номер точки Point number	Координаты точек симплекс-решетчатого плана Coordinates of points of the simplex-lattice design		
	Компоненты ВАО в оксидной форме Components of HLW in oxide form	Na ₂ O+B ₂ O ₃	Стеклофритта Glass frit
1	0,20	0,25	0,55
2	0	0,45	0,55
3	0	0,25	0,75
4	0,10	0,35	0,55
5	0,10	0,25	0,65
6	0	0,35	0,65
7	0,05	0,40	0,55
8	0,15	0,30	0,55
9	0,05	0,25	0,70
10	0,15	0,25	0,60
11	0	0,30	0,70
12	0	0,40	0,60
13	0,10	0,30	0,60
14	0,05	0,30	0,65
15	0,05	0,35	0,60

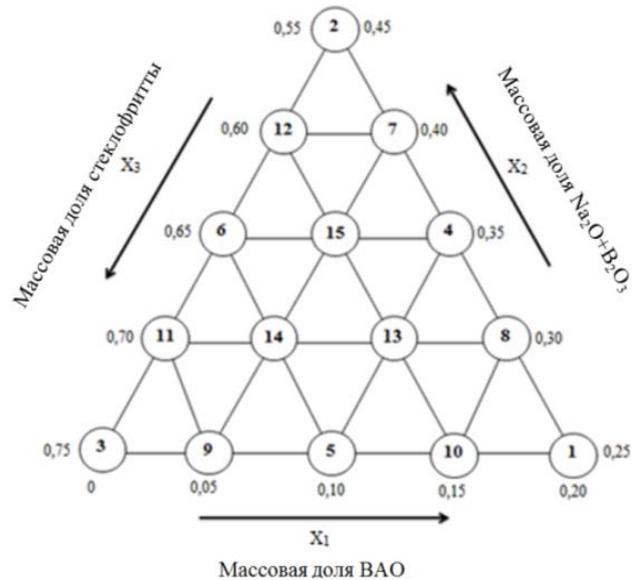


Рис. 1. Расположение экспериментальных точек на выбранной области составов стекол

Fig. 1. Layout of experimental points within the selected group of glass compositions

Затем подставляли полученные коэффициенты и проводили расчет значений данного свойства для всей области факторного пространства. При проведении расчетов шаг изменения содержания каждого компонента составлял 0,05 массовой доли.

Методическая часть

Определение температуры варки

Схема осуществления синтеза боросиликатных стекол представлена на рис. 2.



Рис. 2. Схема синтеза боросиликатных стекол в лабораторных условиях

Fig. 2. Scheme of borosilicate glass synthesis under laboratory conditions

Приготовление стекол выполняли в соответствии со следующими этапами:

- 1) для приготовления стеклообразующих составов взвесили необходимые компоненты на аналитических весах;
- 2) все компоненты очень тщательно перемешали до получения однородного состава;

- 3) полученную смесь поместили в алундовые тигли и загрузили при помощи щипцов-держателей в силитовую печь, затем выставили температуру для кальцинирования. Кальцинировали в диапазоне температур от 300 до 800 °С, периодически контролируя процесс путем визуального осмотра содержимого тиглей. В зависимости от поведения шихты во время процесса подъем температуры осуществляли постепенно;
- 4) стеклообразующий кальцинат плавил в высокотемпературной муфельной печи SNOL 6,7/1300 [22] в диапазоне температур от 900 до 1150 °С. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50 °С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. После максимального превращения кальцината в расплав фиксировали температуру варки. Для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 часов;
- 5) по истечении времени выключали печь и извлекали тигли при помощи щипцов-держателей, выливая расплав стекла на металлическую подложку из нержавеющей стали, в результате чего он быстро охлаждался при комнатной температуре. Таким образом получали закаленные стекла.

Термовискозиметрические измерения

Измерения вязкости стекол в режиме охлаждения проводили на лабораторном высокотемпературном вискозиметре. Прибор измеряет нагрузку и скорость сдвига с использованием вращающегося ротора, погруженного в расплав, при контролируемой температуре. Испытания проводятся или при контролируемой нагрузке (моменте), или при контролируемой скорости вращения ротора по изотермической или заданной пользователем температурной программе. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета WinTA 10.

Исследуемое стекло измельчали в металлической ступке. Насыпали от 30 до 32 г полученного порошка в тигель. Помещали тигель в печь, входящую в состав высокотемпературного вискозиметра, и ступенчато разогревали ее до температуры 1250 °С. Температура образца в печи составляет 1200 °С. При достижении температуры печи 1250 °С постепенно погружали ротор в расплав стекла. Затем включали программу измерения вязкости стекла. Регистрацию показаний вязкости расплава проводили при охлаждении печи до 700 °С.

После проведения измерений печь разогревали до температуры 1250 °С, постепенно извлекали ротор из расплава стекла. После полного освобождения ротора из расплава стекла печь выключали.

Для стекла каждого состава были получены зависимости вязкости стекла от температуры в диапазоне от 700 до 1200 °С.

Экспериментальная часть

Результаты определения температуры варки

Температуры варки составов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Температура варки стекол различных составов

Table 3. Melting temperature for glasses of different compositions

Номер состава Composition number	Температура Temperature, °С	Номер состава Composition number	Температура Temperature, °С	Номер состава Composition number	Температура Temperature, °С
1	1100	6	1050	11	1050
2	1050	7	1050	12	1050
3	1050	8	1100	13	1150
4	1050	9	1050	14	1150
5	1050	10	1100	15	1050

Из табл. 3 видно, что большинство стекол варилось при температуре 1050 °С. Максимальная температура варки (1150 °С) наблюдается у составов стекол № 13 и 14. При заданных температурах варки закаленные стекла получились однородными.

Результаты термовискозиметрических измерений

Согласно технологическому регламенту отверждения высокоактивных растворов, образуемых от переработки ОЯТ методом остекловывания на заводе 235 ФГУП «ПО «Маяк», термовискозиметрические характеристики расплавов натрийалюмофосфатных стекол в рабочем диапазоне выработки стекла от 900 до 1100 °С должны находиться в пределах от 25 до 100 дПа·с, при этом вязкость в отмеченном диапазоне не должна резко изменяться. Нижний предел вязкости, помимо этого, определяется снижением коррозионного влияния расплавов в присутствии агрессивных компонентов на конструкционные материалы электропечи.

В ходе ранее проведенных исследовательских работ было определено, что указанный диапазон вязкости является оптимальным также для боросиликатных стекол при их варке и сливе в малогабаритном плавителе прямого электрического нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Температурная зависимость вязкости стекол представлена на рис. 3.

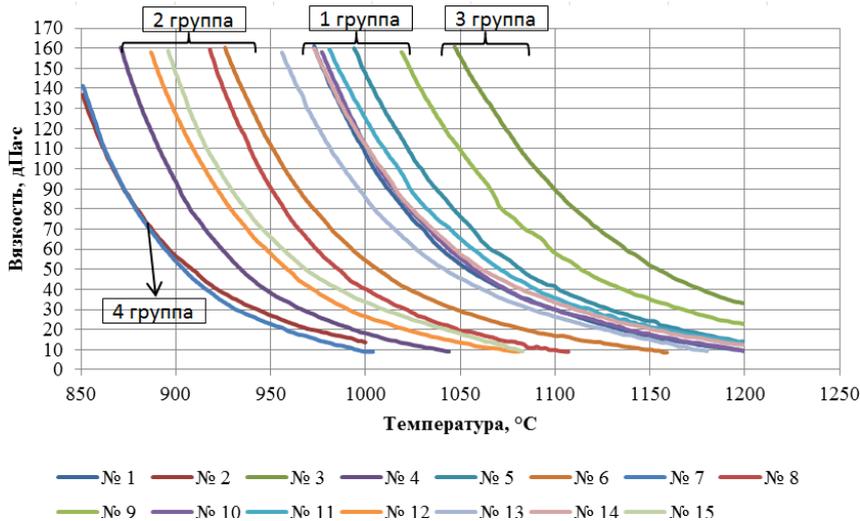


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекол
 Fig. 3. Temperature dependence of glass viscosity

Так как вязкость 25 дПа·с достигается не для всех стекол (исключение – состав № 3), то нижней границей принимали вязкость 35 дПа·с. Для данной вязкости значения температуры имелись для всех стекол.

Температурные границы оптимального диапазона вязкости для всех исследованных стекол приведены в табл. 4.

Таблица 4. Температурные границы оптимального диапазона вязкости стекол

Table 4. Temperature limits of the optimum glass viscosity range

Состав стекла Glass composition	Температурные границы оптимального диапазона вязкости стекол, °C Temperature limits of the optimum range of glass viscosity, °C	
	Верхняя граница (100 дПа·с) Upper bound (100 dPa·s)	Нижняя граница (35 дПа·с) Lower bound (35 dPa·s)
1	1005	1087
2	867	932
3	1090	1191
4	897	957
5	1030	1115
6	958	1035
7	868	923
8	945	1010
9	1058	1151
10	1008	1084
11	1018	1102
12	916	981
13	989	1073
14	1009	1096
15	923	997

Примечание: минимальные значения выделены фоновой заливкой ячейки, максимальные – жирным шрифтом.
 Note: the minimum values are highlighted by the background fill of the cell, the maximum values are in bold.

Минимальная температура, при которой достигалась нижняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (35 дПа·с), наблюдалась у стекла состава № 7 и составляла 923 °C, максимальная – у стекла состава № 3 (1191 °C).

Минимальная температура, при которой достигалась верхняя граница оптимального диапазона вязкости расплавов (100 дПа·с), наблюдалась у стекла состава № 2 и составляла 867 °C, максимальная – у стекла состава № 3 (1090 °C).

Из данных, представленных на рис. 3, следует, что в оптимальном диапазоне значений вязкости расплавов (от 35 до 100 дПа·с) исследованные составы стекол можно разделить на четыре основные группы:

- 1) составы № 1, 5, 10, 11, 13 и 14 обладают средней вязкостью по сравнению с остальными (при прочих равных условиях);
- 2) составы № 4, 6, 8, 12 и 15, вискозиметрические кривые которых сдвинуты относительно первой группы примерно на 70–90 °C в сторону более низкой температуры;
- 3) составы № 3 и 9, вискозиметрическая кривая которых сдвинута относительно первой группы на 60–70 °C в сторону более высокой температуры;
- 4) составы № 2 и 7, вискозиметрическая кривая которых сдвинута относительно первой группы на 120–160 °C в сторону более низкой температуры.

Из рис. 3 видно, что при первом рассмотрении форма кривых (кривизна, угол наклона) весьма близки друг к другу и разница между ними определялась главным образом сдвигом относительно друг друга по температурной шкале. Данный факт свидетельствует об однородности зависимости из-

менения термовискозиметрических свойств в заданной области составов.

Используя значения температур, при которых вязкость достигает нижней и верхней границ, провели расчет коэффициентов приведенных полиномов. Измеренные величины температур приведены в табл. 4. Графические интерпретации математических моделей, отражающие изотермы вязкости при 35 и 100 дПа·с, представлены на рис. 4, 5.

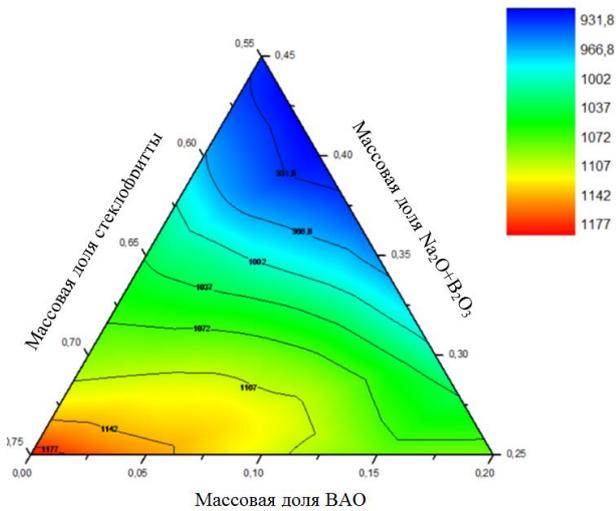


Рис. 4. Изотермы вязкости при 35 дПа·с
Fig. 4. Viscosity isotherms at 35 dPa·s

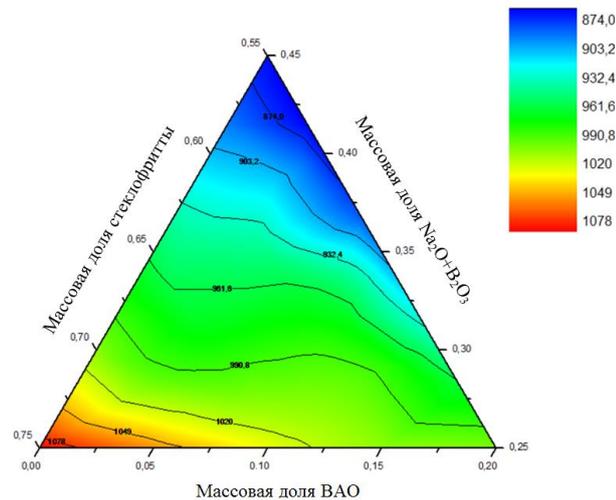


Рис. 5. Изотермы вязкости при 100 дПа·с
Fig. 5. Viscosity isotherms at 100 dPa·s

Для построения следующих треугольников были использованы значения вязкости при температуре 900 и 1000 °С. Данные величины были взяты из-за того, что для каждого состава боросиликатного стекла из разработанного симплекс-решетчатого

плана эксперимента есть значение вязкости при температуре 1000 °С, а для большего значения температуры значение вязкости для некоторых составов стекол отсутствует. Значение вязкости при температуре 900 °С обусловлено тем, что построение диаграмм вязкости менее данной температуры (из-за низкой подвижности расплава стекол) для протекания технологического процесса не целесообразно.

Используя значения вязкости при температуре 900 и 1000 °С, провели расчет коэффициентов приведенных полиномов. Графические интерпретации математических моделей, отражающие вязкость стекол при температурах 900 и 1000 °С, представлены на рис. 6, 7.

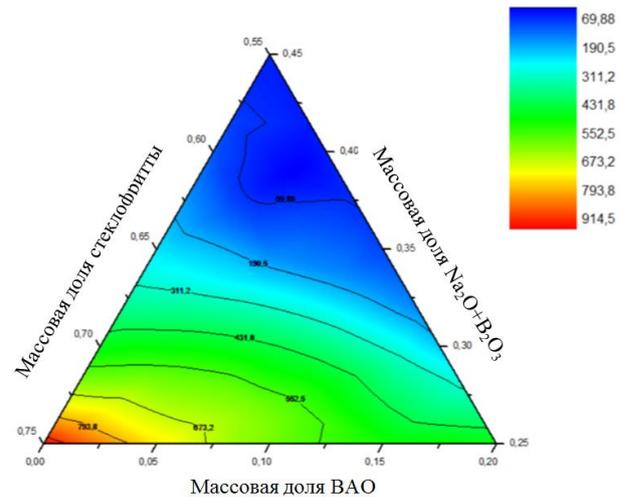


Рис. 6. Вязкость боросиликатных стекол при температуре 900 °С
Fig. 6. Borosilicate glass viscosity at 900 °С

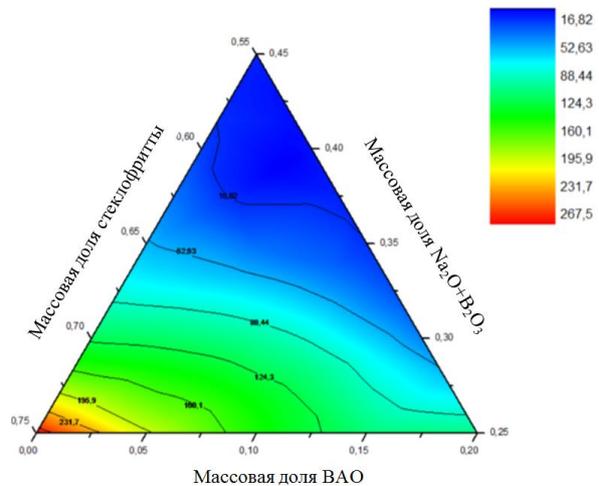


Рис. 7. Вязкость боросиликатных стекол при температуре 1000 °С
Fig. 7. Borosilicate glass viscosity at 1000 °С

Из рис. 6 видно, что область стекол, у которых вязкость от 50 до 100 дПа·с (темно-синяя область) при температуре 900 °С, расположена там, где содержание оксидов натрия и бора от 35 до 45 %, стеклофритты – 55 %, ВАО – от 0 до 10 %. Из рис. 7 видно, что область с вязкостью от 35 до 100 дПа·с (от синей до зеленой области) при температуре 1000 °С расположена там, где содержание оксидов натрия и бора от 30 до 45 %, стеклофритты от 55 до 60 %, ВАО от 0 до 15 %.

Результаты определения относительной скорости изменения вязкости

В стекольной промышленности для оценки технологичности расплава стекла вводится такая характеристика, как его «длина» – температурный интервал выработки [23]. Это температурный интервал, в котором вязкость расплава лежит в заданном диапазоне. Обратная величина «длине» представляет собой скорость изменения вязкости. Поскольку вязкости исследованных стекол изменялись в очень широком диапазоне, то для возможности сравнения крутизны изменения их вязкости рассчитывали «длину» D , представляющую собой относительную скорость изменения вязкости в заданном относительном интервале изменения температур, по формуле (2)

$$D = (\Delta\eta \cdot T) / (\eta \cdot \Delta T). \quad (2)$$

Оценку относительной скорости изменения вязкости проводили при температуре $T=950$ °С, так как данная температура является средней в диапазоне температур от 900 до 1000 °С. Изменение вязкости ($\Delta\eta$) брали в представленном интервале температур (ΔT) от 900 до 1000 °С.

Графическая интерпретация математической модели, построенная на основании полученных данных, представлена на рис. 8.

Область с максимальными значениями относительной скорости изменения вязкости в данном исследовании находится там, где содержание стеклофритты от 55 до 65 %, содержание оксидов натрия и бора от 25 до 35 % и содержание ВАО от 10 до 20 %.

Сравнивая полученные диаграммы скорости изменения вязкости боросиликатных стекол с диаграммами скорости изменения вязкости фосфатных стекол [17], можно отметить тот факт, что боросиликатные стекла имеют менее выраженную зависимость изменения вязкости от температуры в отличие от фосфатных стекол, что дает возможность расширить температурный диапазон при сливе расплава стекла из печей разного типа (прямого электрического нагрева и индукционных печей).

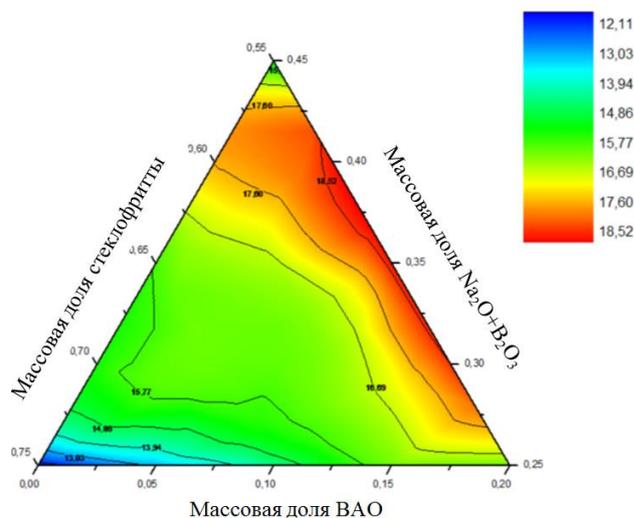


Рис. 8. Скорость изменения вязкости боросиликатных стекол в диапазоне температур от 900 до 1000 °С

Fig. 8. Rate of borosilicate glass viscosity change in a temperature range from 900 to 1000 °С

Выводы

1. В рамках использованной модели определено распределение температур варки исследованных составов. Наиболее высокотемпературная область составов (1150 °С) соответствует составам № 13 и 14, в которых содержание стеклофритты от 60 до 65 %, компонентов ВАО – от 5 до 10 % и 30 % оксидов натрия и бора.
2. Были рассчитаны коэффициенты приведенных полиномов для относительного изменения вязкости стекол при температуре 950 °С, и построена соответствующая графическая интерпретация математической модели. Область с максимальными значениями относительной скорости изменения вязкости находится там, где содержание стеклофритты от 55 до 65 %, содержание оксидов натрия и бора от 25 до 35 % и содержание ВАО от 10 до 20 %.
3. С использованием симплекс-планирования выбраны легкоплавкие составы боросиликатных стекол, обладающие необходимой вязкостью от 25 до 100 дПа·с в температурном интервале от 900 до 1000 °С. Оптимальная область составов боросиликатных стекол содержит оксиды натрия и бора от 35 до 45 %, стеклофритты – от 55 до 60 %, компоненты ВАО – от 0 до 15 %.
4. Полученные экспериментальные данные показывают малую зависимость изменения вязкости боросиликатных стекол от температуры, что дает возможность расширить температурный диапазон при сливе расплава стекла из печей разного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Preparation and characterization of borosilicate glass waste form for immobilization of HLW from WWER spent nuclear fuel reprocessing / S.V. Stefanovsky, M.V. Skvortsov, O.I. Stefanovsky, B.S. Nikonov, I.A. Presniakov, I.S. Glazkova, A.G. Ptashkin // *MRS Advances*. – 2017. – Vol. 2. – Iss. 11: Scientific basis for nuclear waste management XL. – P. 583–589. DOI: 10.1557/adv.2016.622
2. Ожован М.И., Полуэктов П.П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов // *Безопасность окружающей среды*. – 2010. – № 1. URL: <https://www.atomic-energy.ru/technology/33037> (дата обращения: 31.01.2024).
3. Raj K., Prasad K.K., Bansal N.K. Radioactivewaste management practices in India // *Nuclear Engineering and Design*. – 2005. – Vol. 236. – № 7. – P. 914–930. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2005.09.036.
4. Технология переработки ядерного наследия ФГУП «ПО «Маяк» – накопленных высокоактивных гетерогенных отходов / Г.Ш. Баторшин, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, М.В. Логунов, С.В. Кустов // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2015. – № 1. – С. 3–10.
5. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2035 года». URL: <https://фцп-яроб.рф/> (дата обращения: 01.02.2024).
6. Шайдуллин С.М., Ремизов М.Б. и др. Новый эвакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло // *Вестник Национального Исследовательского Ядерного Университета «МИФИ»*. – 2021. – Т. 10. – № 2. – С. 183–190.
7. High-temperature interaction of chromium–nickel steel with multicomponent matrix borosilicate materials / V.E. Eremyashev, G.G. Korinevskaya, A.S. Lebedev, I.A. Blinov // *Russ. Metall*. – 2023. – P. 722–729. DOI: 10.1134/S0036029523060174.
8. High-temperature interaction of 08Cr18Ni10Ti chromium–nickel steel with model borosilicate waste form materials / V.E. Eremyashev, D.A. Zherebtsov, V.E. Zhivulin, G.G. Korinevskaya, A.S. Lebedev // *Inorg. Mater*. – 2021. – Vol. 57. – P. 980–986.
9. Heimann R.B. Nuclear fuel management and archaeology: are ancient glass indicator of long-term durability of man-made materials // *Glass Technology*. – 1986. – Vol. 23. – № 3. – P. 96–101. DOI: 10.1111/ijag.12277
10. Preparation and characterization of nano porous silica glasses for nuclear waste immobilization / Z. Hamnabard, M.R. Taghavi Nik, M.M. Mohebi, A. Yadollahi // *Journal of Nuclear Science and Applications*. – 2023. – Vol. 3. – № 2. – P. 27–31. DOI: 10.24200/jon.2023.0623.
11. Ojovan M.I., Lee W.E. An introduction to nuclear waste immobilisation. – United Kingdom: Elsevier Ltd., 2014. – 497 p. DOI: 10.1016/C2012-0-03562-4.
12. Competition for charge compensation in borosilicate glasses: wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations / L. Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, G. Calas // *Phys. Rev.* – 2000. – В. 61 (14495). – 14495 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14495.
13. Nuclear glass formulation, structure and properties / T. Advocat, J.-M. Delayve, S. Peugeot, O. Pinet, X. Deschanel // *Nuclear Waste Conditioning* / Ed. by J.-F. Parisot. – Paris: CEA Saclay and Group Moniteur, 2009. – P. 33–49.
14. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. Утв. Приказом Ростехнадзора от 25.06.2015 № 252. – Введ. 2015-25-06. – М.: Ростехнадзор России, 2015. – 22 с.
15. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1986. – 390 с.
16. Новые идеи в планировании эксперимента / под ред. В.В. Налимова. – М.: Наука, 1989. – 336 с.
17. Медведев Г.М., Ремизов М.Б., Дубков С.А. Исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2004. – № 2. – С. 15–23.
18. Поиск области оптимальных составов цезийалюмофосфатных стекол в системе Cs₂O–Li₂O–Na₂O применительно к технологии изготовления ИИИ / Е.А. Беланова, М.Б. Ремизов, А.Г. Харлова, С.С. Игнатовский // Пятая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. – Озерск, 10–14 сентября 2012. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. – С. 96–97.
19. Исследование взаимного влияния оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол / Е.А. Беланова, М.Б. Ремизов, А.Г. Харлова, С.С. Игнатовский // Седьмая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2012: Тезисы докладов. – Димитровград, 15–19 октября 2012. – С. 197.
20. Investigation of borosilicate glasses with simulated HLW components and determination of their chemical durability / S.M. Shaydullin, E.A. Belanova, P.V. Kozlov, M.B. Remizov, E.M. Dvoryanchikova // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8 (1). – № 20218105. – P. 1–7. DOI: 10.15826/chimtech.2021.8.1.05.
21. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости / С.М. Шайдуллин, Е.А. Беланова, П.В. Козлов, М.Б. Ремизов, Е.М. Дворянчикова // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2021. – Т. 10. – № 2-2 (759). – С. 148–154.
22. Инструкция по применению электропечи сопротивления лабораторной SNOL 6,7/1300. – Тверь: ООО «СНОЛ-ТЕРМ», 2022. – 38 с.
23. Сырицкая З.М. Стеклообразование в трехкомпонентных фосфатных системах // Сборник «Стеклообразное состояние». – Минск: Звезда, 1964. – С. 8–12.

Информация об авторах

Сергей Минуллович Шайдуллин, начальник группы ПО «Маяк», Россия, 456784, г. Озерск, пр. Ленина, 31. shaidullinsergey@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Анастасия Юрьевна Никулина, инженер-технолог ПО «Маяк», Россия, 456784, г. Озерск, пр. Ленина, 31. nastenka.chesnokova.97@mail.ru

Михаил Борисович Ремизов, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог ПО «Маяк», Россия, 456784, г. Озерск, пр. Ленина, 31. mirem@yandex.ru

Павел Васильевич Козлов, кандидат технических наук, доцент, начальник исследовательской лаборатории ПО «Маяк», Россия, 456784, г. Озерск, пр. Ленина, 31. kozlov_pavel@inbox.ru

Поступила в редакцию: 12.02.2024

Поступила после рецензирования: 19.02.2024

Принята к публикации: 22.02.2024

REFERENCES

1. Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I., Nikonov B.S., Presniakov I.A., Glazkova I.S., Ptashkin A.G. Preparation and characterization of borosilicate glass waste form for immobilization of HLW from WWER spent nuclear fuel reprocessing. *MRS Advances: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XL*, 2017, vol. 2, Iss. 11, pp. 583–589. DOI: 10.1557/adv.2016.622.
2. Ozhovan M.I., Poluehktov P.P. The use of glasses in the immobilization of radioactive waste. *Environmental safety*, 2010, no. 1. Available at: <https://www.atomic-energy.ru/technology/33037> (accessed on: 31.01.2024).
3. Raj K., Prasad K.K., Bansal N.K. Radioactivewaste management practices in India. *Nuclear Engineering and Design*, 2005, vol. 236, no. 7, pp. 914–930. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2005.09.036.
4. Batorshin G.Sh., Remizov M.B., Kozlov P.V., Logunov M.V., Kustov S.V. The technology of processing the nuclear legacy of FSUE "PA "Mayak" – accumulated highly active heterogeneous waste. *Radiation Safety Issues*, 2015, no. 1, pp. 3–10. (In Russ.)
5. *The Federal target program «Ensuring nuclear and radiation safety for 2016-2020 and for the period up to 2035»*. (In Russ.) Available at: <https://xn----btb4bfrm9d.xn-p1ai/> (accessed: 1 February 2024).
6. Shaydullin S.M., Remizov M.B. A new removable small-scale melter equipped with the bottom drain and designed by Mayak PA for solidification of HLW in borosilicate glass. *Bulletin of the National Research Nuclear University "MEPhI"*, 2021, vol. 10, no. 2, pp. 183–190. (In Russ.)
7. Eremyashev V.E., Korinevskaya G.G., Lebedev A.S. Blinov I.A. high-temperature interaction of chromium–nickel steel with multicomponent matrix borosilicate materials. *Russ. Metall*, 2023, pp. 722–729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029523060174>
8. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Zhivulin V.E., Korinevskaya G.G., Lebedev A.S. High-temperature interaction of 08Cr18Ni10Ti chromium-nickel steel with model borosilicate waste form materials. *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 57, pp. 980–986.
9. Heimann R.B. Nuclear fuel management and archaeology: are ancient glass indicator of long-term durability of man-made materials. *Glass Technology*, 1986, vol. 23, no. 3, pp. 96–101. DOI: 10.1111/ijag.12277
10. Hammabard Z., Taghavi Nik M.R., Mohebi M.M., Yadollahi A. Preparation and characterization of nano porous silica glasses for nuclear waste immobilization. *Journal of Nuclear Science and Applications*, 2023, vol. 3, no. 2, pp. 27–31. DOI: 10.24200/jon.2023.0623.
11. Ojovan M.I., Lee W.E. *An introduction to nuclear waste immobilisation*. United Kingdom, Elsevier Ltd., 2014. 497 p. DOI: 10.1016/C2012-0-03562-4.
12. Cormier L., Ghaleb D., Delaye J.-M., Calas G. Competition for charge compensation in borosilicate glasses: wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations *Phys. Rev.*, 2000, B 61 (14495), 14495 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14495.
13. Advocat T., Delaye J.-M., Peugeot S., Pinet O., Deschanel X. Nuclear glass formulation, structure and properties. *Nuclear Waste Conditioning*. Ed. by J.-F. Parisot. Paris, CEA Saclay and Group Moniteur, 2009. pp. 33–49.
14. NP-019-15. *Collection, processing, storage and conditioning of liquid radioactive waste*. Appr. by Rostechnadzor order No. 252 of 25.06.2015. Introd. 2015-25-06. Moscow, Rostechnadzor Rossii Publ., 2015. 22 p. (In Russ.)
15. Zedginidze I.G. *Experiment planning for the study of multicomponent systems*. Moscow, Nauka Publ., 1986. 390 p. (In Russ.)
16. *New ideas in experiment planning*. Ed. by V.V. Nalimova. Moscow, Nauka Publ., 1989. 336 p. (In Russ.)
17. Medvedev G.M., Remizov M.B., Dubkov S.A. Investigation of properties of phosphate and borophosphate glasses. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti*, 2004, no. 2, pp. 15–23. (In Russ.)
18. Belanova E.A., Remizov M.B., Kharlova A.G., Ignatovsky S.S. Search for the optimal compositions of cesium-aluminium phosphate glasses in the Cs₂O–Li₂O–Na₂O system as applied to manufacturing of ionizing sources. *Abstracts of poster presentations of the Fifth Russian School on radiochemistry and nuclear technologies*. Ozersk, September 10–14, 2012. Ozersk, RITs VRB FGUP "PO "Mayak" Publ., 2012. pp. 96–97. (In Russ.)
19. Belanova E.A., Remizov M.B., Kharlova A.G., Ignatovsky S.S. Investigation of mutual influence of cesium, lithium and sodium oxides on properties of cesium-aluminium phosphate glasses. *Radiochemistry 2012. Abstracts of reports of the Seventh Russian Conference on Radiochemistry*. Dimitrovgrad, October 15–19, 2012. p. 197. (In Russ.)
20. Shaydullin S.M., Belanova E.A., Kozlov P.V., Remizov M.B., Dvoryanchikova E.M. Investigation of borosilicate glasses with simulated HLW components and determination of their chemical durability. *Chimica Techno Acta*, 2021, vol. 8 (1), p. 20218105. DOI: 10.15826/chimtech.2021.8.1.05.
21. Shaydullin S.M., Belanova E.A., Kozlov P.V., Remizov M.B., Dvoryanchikova E.M. Optimization of the process of borosilicate glass melting using simulated HLW components and study of chemical stability of these glasses. *News of higher educational institutions. Physics*, 2021, vol. 10, no. 2-2 (759), pp. 148–154. (In Russ.)
22. *Laboratory electric resistance furnace SNOL 6,7/1300 operation manual*. Tver, LLC "SNOL-TERM" Publ., 2022. 38 p.
23. Syritskaya Z.M. Glass formation in three-component phosphate systems. *The glassy state (collection)*. Minsk, Zvyazda Publ., 1964. pp. 8–12. (In Russ.)

Information about the authors

Sergey M. Shaidullin, Head of the Group Mayak PA, 31, Lenin avenue, Ozersk, 456784, Russian Federation. shaidullinsergey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1764-2491>

Anastasia Yu. Nikulina, Process Engineer, Mayak PA, 31, Lenin avenue, Ozersk, 456784, Russian Federation. nastenka.chesnokova.97@mail.ru

Mikhail B. Remizov, Cand. Sc., Leading Process Engineer, Mayak PA, 31, Lenin avenue, Ozersk, 456784, Russian Federation. mirem@yandex.ru

Pavel V. Kozlov, Cand. Sc., Associate Professor, Head of the Research Laboratory, Mayak PA, 31, Lenin avenue, Ozersk, 456784, Russian Federation. kozlov_pavel@inbox.ru

Received: 12.02.2024

Revised: 19.02.2024

Accepted: 22.02.2024