УТВЕРЖДАЮ
Директор ИМЕТ УрО РАН,
академик РАН, профессор,
доктор физико-математических наук
_____А.А. Ремпель
« 05» ноября 2026 г.

# ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Мазанникова Михаила Валерьевича «Физико-химические закономерности взаимодействия нитридов актинидов и лантанидов с азот- и кислородсодержащими газовыми средами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность работы**

Развитие атомной энергетики в Российской Федерации связано, в частности, с внедрением замкнутого ядерного топливного цикла на базе реакторов на быстрых нейтронах и смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, что требует кардинального усовершенствования существующих технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Пирохимическая схема переработки нитридного ОЯТ обладает рядом преимуществ перед традиционными водными методами, позволяя исключить образование жидких радиоактивных отходов и повысить компактность оборудования. Начальной и важной стадией данной схемы является высокотемпературная обработка облученной матрицы окислительными газовыми смесями, обеспечивающая бесконтактное отделение топлива от стальных оболочек твэлов за счет диспергирования топливной композиции, а также удаление летучих продуктов деления.

Нитридное ОЯТ представляет собой сложную многокомпонентную систему. До настоящего времени физико-химические основы процессов азотирования, деазотирования и окисления нитридного ОЯТ оставались недостаточно изученными, а имеющиеся данные носили фрагментарный характер. В диссертации гармонично сочетаются термодинамическое моделирование системы, имитирующей нитридное ОЯТ сложного состава (со значительным выгоранием) и экспериментальное определение кинетических констант гетерогенных реакций основного компонента топлива (мононитрида урана) с

различными газовыми средами. Разработанные и рекомендованные режимы азотирования-окисления верифицированы на реальном облученном ядерном топливе реактора БН-600. Таким образом, тематика и результаты представленной работы обладают очень высокой актуальностью.

**Научная новизна и теоретическая значимость** диссертационного исследования.

Главным элементом новизны является большой массив термохимической информации, полученной в результате термодинамического моделирования взаимодействия нитридов урана с азот-кислородными и аргон-кислородными газовыми смесями. Результаты моделирования хорошо согласуются с опытными данными, полученными автором.

Проведены термодинамические расчеты многокомпонентных систем, моделирующих топливные реакторные смеси с большим выгоранием. Определены основные тенденции поведения продуктов деления на разных стадиях взаимодействия с газовыми средами.

В экспериментальной части исследования новыми являются установленные макрокинетические закономерности гетерогенных реакций. Автор впервые выявил прямую связь между размером частиц порошка мононитрида урана и температурой, при которой начинается его интенсивное окисление аргонокислородной смесью. Сопоставление расчетных данных с результатами рентгенофазового анализа позволило описать пошаговые механизмы реакций.

**Практическая значимость результатов работы**

Расчетные термодинамические данные имеют существенное прикладное значение; они позволяют спрогнозировать поведение СНУП ОЯТ в технологических процессах без проведения дорогостоящих экспериментов.

Установленные в ходе работы макрокинетические параметры (точные скорости химических превращений, константы реакций и время, необходимое для полной конверсии порошков) также могут быть непосредственно использованы для проектирования и оптимизации аппаратов высокотемпературной обработки ОЯТ.

Высокую практическую значимость работы подтверждает тот факт, что предложенные автором режимы высокотемпературной обработки прошли успешную проверку на реальном облученном топливе реактора БН-600. Экспериментально доказано, что данные режимы приводят к полному отделению высокорадиоактивной топливной матрицы от стальных оболочек твэлов, а также удалению части летучих продуктов деления, что позволяет развивать последующие стадии пирохимической переработки ОЯТ.

**Методология и методы исследования**

Методология диссертационного исследования базируется на классическом для физической химии подходе: от теоретического термодинамического прогноза к экспериментальной верификации.

Экспериментальный комплекс оборудования подобран автором грамотно и отвечает современным мировым стандартам. Применение синхронного термического анализа (ТГ/ДСК на базе Netzsch STA) в сочетании с масс-спектрометрией отходящих газов позволило соискателю фиксировать изменение массы образцов и одновременно идентифицировать состав выделяющихся газообразных продуктов. Отдельно стоит отметить оригинальное методическое решение автора по использованию твердооксидного сенсора, что обеспечило онлайн-контроль активности кислорода на выходе из реактора. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда гарантирует высокую достоверность определения фазового состава полученных твердых продуктов.

**Достоверность результатов** обусловлена применением современных программных комплексов для моделирования многокомпонентных систем. Теоретические выводы подтверждаются результатами экспериментальных исследований, выполненных на передовом, сертифицированном и поверенном оборудовании (с применением методов совмещенного термического и рентгенофазового анализа).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 19 печатных работах. Опубликовано 5 статей в журналах из перечня ВАК, в том числе - индексированных в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Имеются многочисленные публикации в материалах отечественных и международных конференций (на которых работа была в достаточной степени апробирована), а также 3 патента РФ.

**Соответствие автореферата содержанию диссертации.** Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нём приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение.

**Диссертационная работа** включает в себя введение, четыре главы, заключение, список обозначений и сокращений, список используемой литературы (99 наименований) и три приложения, изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка и 28 таблиц.

**Введение**. Рассмотрена актуальность исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора и дана информация об апробации работы.

**Первая глава.** Аргументирован выбор методов исследования, описано использование герметичных перчаточных боксов для работы с пирофорными порошкообразными нитридами, приведена методика синхронного термического анализа, контроля активности кислорода электрохимическим датчиком на основе диоксида циркония, качественного и количественного рентгенофазового анализа, а также метода восстановительного плавления.

**Вторая глава** посвящена результатам термодинамического моделирования вещественного и фазового составов систем, имитирующих нитридное ОЯТ с выгоранием ~10 % тяжелых атомов, при помощи ПК HSC Chemistry 9.9 (методом минимизации свободной энергии Гиббса). Приведены алгоритмы и допущения модели, выполнена оценка недостающих термодинамических функций мононитридов ряда РЗМ и актинидов, описаны границы существования образующихся многокомпонентных твердых растворов на основе матрицы (U,Pu)N и самостоятельных фаз продуктов деления.

**Третья глава** содержит теоретические и экспериментальные данные по процессам азотирования мононитрида урана и деазотирования высших нитридов урана. Описан эффект диспергирования таблеток UN из-за увеличения мольного объема при фазовом переходе в кубический полуторный нитрид. На основе безмодельного изоконверсионного метода Фридмана доказан переход лимитирующего механизма азотирования от кинетического к диффузионному. Описан ступенчатый характер деазотирования высших нитридов в токе аргона при 1200 °С.

**Четвертая глава** посвящена термодинамическому моделированию и экспериментальному изучению макрокинетики процессов окисления мононитрида урана и облученного ядерного топлива. Определены температурные интервалы начала взаимодействия UN с кислородом в зависимости от крупности фракций порошка, измерены тепловые эффекты реакций, доказана эффективность перехода от аргонокислородных к азотнокислородным газовым смесям за счет лучшей теплопроводности молекулярного азота, снижающей локальные перегревы.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.** Научные результаты исследования, полученные данные могут быть применены для обоснования инновационных процессов переработки ОЯТ с использованием пирохимических (безводных) технологий. Они могут быть полезны работникам научно-исследовательских и проектных организаций соответствующего профиля, таким как АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (г. Санкт-Петербург), АО «НИКИЭТ» (г. Москва), АО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград), РФЯЦ – ВНИИТФ (г. Снежинск), АО «ВНИИНМ» (г. Москва), а также для использования на предприятиях атомной отрасли в рамках проекта «Прорыв».

**Вопросы и замечания по работе**:

1. Целью работы заявлено установление физико-химических закономерностей азотирования, деазотирования, окисления и восстановления систем нитридов актинидов и лантанидов. При этом кинетические параметры всех операций высокотемпературной обработки (энергии активации, константы скоростей) в экспериментальной части диссертации определены исключительно для чистых порошков мононитрида урана. Насколько корректно переносить полученные макрокинетические константы чистого UN на реальное многокомпонентное ОЯТ, содержащее значительные количества плутония и продуктов деления?

2. С.9. Как можно охарактеризовать упомянутую автором «аттестованную самосогласованную базу данных» для термодинамического моделирования (ТМ)? Какова процедура аттестации?

3. С.21-24. Эмпирические линейные зависимости (например, какого-либо свойства от ионных радиусов) хорошо известны в термохимии. Однако, если имеется, например, набор экспериментальных данных различных научных групп – существуют принятые процедуры их экспертной оценки и выбора рекомендованных значений, которые описаны в профильных справочниках (например «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», ИВТАН). Проведение оценки экспериментальных данных (например, энтальпий образования соединений) с использованием только графиков, подобных Рис. 2.1-2.3, может быть недостаточно корректным.

4. С.34. В таблице 2.5 приводится расчетный фазовый состав многокомпонентной системы, имитирующей нитридное ОЯТ со значительным выгоранием. Можно видеть большое количество элементов, химических соединений и фаз. Согласуются ли полученные результаты с правилом фаз Гиббса?

5. Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах из ограниченного числа компонентов (например, UN-$N_2$, UN-$O_2$), безусловно, корректно и его результаты подтверждаются экспериментально. В то же время, корректность ТМ для топливной композиции в целом (десятки и сотни составляющих элементов и соединений) вызывает вопросы. Оно выявляет правильные тенденции в поведении композиции при ее обработке, но может, по-видимому, приводить и к артефактам и достаточно экзотическим соединениям, которые есть в базе данных HSC, но на практике не наблюдаются.

6. При окислении мононитрида урана выделяется большой объем молекулярного азота. Оценивалась ли вероятность растворения части этого азота в топливной композиции?

7. В гл.4 приводятся важные экспериментальные результаты, полученные для реальных фрагментов СНУП ОЯТ при их переработке. В связи с этим - проводилось ли термодинамическое моделирование отдельно для поведения и «пути» конкретных элементов (например, рутения)?

Приведенные вопросы и замечания являются дискуссионными и не влияют на общую высокую положительную оценку представленной работы. Следует отметить системный подход автора к выполнению обширного комплекса научных работ, имеющих большую фундаментальную и очень существенную практическую значимость.

Диссертация Мазанникова М.В. «Физико-химические закономерности взаимодействия нитридов актинидов и лантанидов с азот- и кислородсодержащими газовыми средами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством; материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают, научные и технологические результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность. В диссертационном исследовании автором решена важная научная задача – установлены термодинамические и макрокинетические закономерности высокотемпературных гетерогенных процессов в многокомпонентных системах нитридов актинидов и лантанидов. Работа вносит существенный вклад в физическую химию многокомпонентных систем, имитирующих ОЯТ.

Тема диссертационной работы соответствует паспорту заявленной специальности и отрасли науки – 1.4.4 Физическая химия. Химические науки. Направления диссертационной работы отвечают следующим пунктам паспорта специальности: п. 2. «Расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» в части проведения комплексного термодинамического моделирования вещественного и фазового составов многокомпонентной системы актинидов и лантанидов, имитирующей нитридное отработавшее ядерное топливо; п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов» в части экспериментального определения макрокинетических параметров (кажущейся энергии активации, констант скоростей превращения, температур начала взаимодействия и времени полной конверсии) процессов азотирования, деазотирования и окисления мононитрида урана в зависимости от дисперсности образцов, парциального давления газа-окислителя; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их

строением и условиями протекания химической реакции» в части выявления зависимости реакционной способности мононитрида урана от условий проведения процессов (температура, дисперсность порошка); п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» в части разработки научных основ пирохимической схемы переработки облученного смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива.

Диссертационная работа по объёму, уровню проведённых исследований, актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Мазанников Михаил Валерьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа обсуждена на Научном собрании ИМЕТ УрО РАН (протокол №8 от 29.09.2026 г.).

Главный научный сотрудник лаборатории металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН, доктор химических наук — Шубин Алексей Борисович

« 05» ноября 2026 г.

Подпись Шубина А.Б. заверяю

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н. — П.В. Котенков

***Сведения о ведущей организации***

*Наименование организации:* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН).

*Почтовый адрес:* 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

*E-mail:* imet.uran@gmail.com

*Контактные телефоны:* +7(343) 267-91-24, +7(343) 232-90-02

*Официальный сайт* http://www.imet-uran.ru