

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В.Г. ХЛОПИНА»
(АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)**

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
(должность)

Вергазов К.Ю.
(Ф.И.О.)



(подпись руководителя организации)

09

2024 г.

О Т З Ы В

ведущей организации

на диссертационную работу Мушникова Петра Николаевича на тему
«Взаимодействие фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом
LiF-NaF-KF», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Мушникова Петра Николаевича выполнена в лаборатории радиохимии Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она включает в себя 23 таблицы и 80 рисунков, список используемой литературы содержит 118 источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы. Определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования. Первая глава посвящена

методической части диссертационной работы. В ней подробно описаны применяемые методики анализа, часть из которых оригинальна, а также подготовка и синтез исходных солей, что позволяет убедиться в достоверности полученных в диссертационной работе результатов. Вторая глава посвящена очистке эвтектического расплава LiF-NaF-KF от примесей, в которой автор достиг экстремально низких показателей содержания примесей, в том числе и кислородсодержащих (на уровне 10 ppm). Для контроля столь низкой концентрации Мушниковым П.Н. разработана и апробирована методика измерения концентрации кислорода в расплаве. В третьей главе представлены результаты экспериментов по изучению квазибинарных диаграмм состояния LiF-NaF-KF с добавками фторидов редкоземельных металлов и урана, что было сделано впервые, до настоящего времени исследователи оперировали лишь отдельными значениями растворимости в узком температурном и концентрационном диапазоне. Четвертая глава посвящена определению закономерностей взаимодействия расплавов с компонентами воздуха и оксидом лития. Определены кинетические параметры процессов, несколькими независимыми методами установлен точный фазовый состав образующихся осадков. Впервые экспериментально установлены коэффициенты разделения урана и редкоземельных элементов при их отдельном осаждении из расплава. Заключение содержит 10 пунктов и полностью соответствует поставленным во введении задачам.

Актуальность выбранной темы

Расплавы на основе эвтектической смеси LiF-NaF-KF рассматриваются в качестве перспективных топливных композиций для жидкосолевого реактора, разработка и реализация которого в значительной мере зависит от наличия достоверных сведений о физико-химических свойствах соли, в частности о растворимости фторидов делящихся материалов и продуктов деления, областях гомогенности топливной соли, образующихся твердых фаз при кристаллизации.

В связи с этим актуальность диссертационной работы Мушникова Петра Николаевича не вызывает сомнений, поскольку она посвящена вопросам синтеза

и очистки расплава LiF-NaF-KF, определению температур ликвидуса и построению квазибинарных диаграмм состояния данного расплава с фторидами редкоземельных элементов и урана. Также в работе подробно изучены процессы взаимодействия расплавов с компонентами воздуха и оксидом лития, что позволяет оценить возможные проектные аварии реактора ЖСР с топливной солью на основе LiF-NaF-KF и закладывает основы одного из вариантов метода переработки отработанной солевой композиции.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Мушниковым П.Н. впервые были построены фрагменты диаграмм состояния квазибинарных систем LiF-NaF-KF-LaF₃, LiF-NaF-KF-CeF₃, LiF-NaF-KF-NdF₃ и LiF-NaF-KF-UF₄ в температурном диапазоне от 400 до 750 °С и концентрационном интервале до 30 мол.% фторидов РЗЭ и U. Комплексно исследованы реакции взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF, содержащих CeF₃, NdF₃, UF₄ и их смеси, с компонентами воздуха и оксидом лития. Показана возможность селективного осаждения оксифторидов РЗМ и диоксида урана из расплава.

Практическая значимость

Диссертантом разработана и апробирована методика определения содержания кислородных примесей в расплаве методом квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием золотого рабочего электрода; найдены условия получения расплава LiF-NaF-KF с низким содержанием кислорода. Определены температурные зависимости растворимостей модельных смесей фторидов редкоземельных металлов с тетрафторидом урана и без, имитирующих состав топливной соли реактора ЖСР, в расплаве LiF-NaF-KF.

Достоверность получаемых данных

В работе использованы общепринятые методы анализа и современное высокоточное оборудование ведущих мировых производителей. Системы и процессы подвергали комплексному исследованию, сравнивая результаты

разных независимых методов, которые показывали хорошую сходимость результатов. Исследования проводили в перчаточных боксах с атмосферой аргона, содержание кислорода и влаги в которой не превышало 1 ppm.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы в полной степени отображено в 14 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, и 10 публикациях в материалах конференций.

Соответствие автореферата содержанию диссертации. Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нем раскрыто содержание работы, приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Выявленные закономерности взаимодействия фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом LiF-NaF-KF могут быть использованы при моделировании процессов, протекающих в жидкосолевых ядерных реакторах, позволят обосновать режимы их работы. В работе представлены выводы о возможности селективного осаждения урана и редкоземельных металлов из расплава в виде кислородсодержащих соединений, что является основой для разработки перспективного метода обращения с отработанной топливной солевой композицией. Наряду с научной новизной полученные Мушниковым П.Н. результаты обладают также и практической ценностью и могут быть востребованы предприятиями Госкорпорации «Росатом», в частности АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», АО «НИКИЭТ», АО «ГНЦ НИИАР», ФГУП «ГХК», РФЯЦ – ВНИИТФ, АО «ВНИИНМ», АО «ВНИИХТ», а также таких научных организаций, как ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ИВТЭ УрО РАН.

Замечания, вопросы и рекомендации по содержанию работы и докладу

1. Необходимо ли проводить такую глубокую очистку расплава LiF-NaF-KF от примесей, в частности никеля, с учетом того, что топливная соль будет находиться в контакте с конструкционным сплавом на основе никеля?

2. Насколько технологична методика электрохимического определения содержания кислородных примесей в расплаве? Существует ли установка для анализа, которую можно использовать в промышленном масштабе?

3. В каком виде содержится кислород в кислородных примесях? Возможно ли применение метода квадратно-волновой вольтамперометрии для других подобных систем (например, LiF-BeF)? Насколько этот метод прост и удобен в использовании?

4. Определялась ли температура начала образования оксифторидов? Если да, то какова она?

5. На рентгенограмме закаленного образца LiF-NaF-KF-CeF₃ неоднозначно показано соответствие экспериментальной кривой приведенным фазам. Следует изменить рисунок для большей наглядности. В таблице 2.4 диссертации необходимо привести размерность концентрации кислородных примесей.

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

Заключение

Диссертация Мушникова П.Н. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством. Материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, научные и технологические результаты имеют фундаментальный характер, теоретическую и практическую ценность. Разработанная автором работы методика определения содержания кислородных примесей методом квадратноволновой вольтамперометрии в расплаве на основе LiF-NaF-KF может быть положена в основу аттестации исходных солей для жидкосолевых реакторов. Результаты по исследованию растворимости UF₄, которые уточняют имеющиеся в литературе данные, имеют как фундаментальное, так и прикладное значение, обладают научной новизной и позволяют по-новому оценить возможную равновесную концентрацию актинидов в топливной соли ЖСР.

Тема диссертационной работы соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия: изучены процессы «...растворения и кристаллизации» (п.7) фторидов редкоземельных металлов и урана в расплаве LiF-NaF-KF, разработаны «физико-химические основы процесса химической технологии» (п.12) переработки отработанной солевой композиции жидкосолевых ядерных реакторов.

По критериям актуальности, новизны, достоверности полученных соискателем результатов, а также научной и практической значимости Диссертационная работа Мушникова П.Н. «Взаимодействие фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом LiF-NaF-KF» удовлетворяет критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор, Мушников Пётр Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доклад Мушникова П.Н. по материалам диссертации заслушан, отзыв обсужден и утвержден на заседании секции радиохимических исследований

Научно-технического совета АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
протокол №79/1 от 05 сентября 2024 г.

Начальник лаборатории АО «Радиевый
институт им. В.Г. Хлопина», к.т.н.



Скриган И.Н.

Ведущий научный сотрудник АО «Радиевый
институт им. В.Г. Хлопина», к.х.н.



Карпович Н.Ф.

Ученый секретарь АО «Радиевый институт
им. В.Г. Хлопина», д.х.н.



Смирнов И.В.

«05» сентября 2024 г.

Сведения о ведущей организации:

Наименование организации: Акционерное общество «Радиевый институт им.
В.Г. Хлопина» (АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»)

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28

E-mail: radium@khlopin.ru

Контактный телефон: (812) 346-90-29

Начальник управления
персоналом Бурцева И.И.

