

В диссертационный совет 24.1.045.01  
на базе Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской академии наук

Отзыв официального оппонента Ананьева Алексея Владиленовича  
на диссертационную работу Мушников 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

#### **Актуальность выбранной темы**

Диссертационная работа Мушников П.Н. посвящена исследованиям физико-химических свойств расплавов, перспективных с точки зрения использования их в атомной энергетике. Данное направление без сомнения является актуальным, так как нацелено на разработку жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР) нового поколения, позволяющих решить важные задачи утилизации высокоактивных долгоживущих радиоактивных отходов и повышения эффективности и конкурентоспособности атомной энергетики в целом.

В работе представлены систематические исследования по изучению растворимости фторидов урана и редкоземельных металлов в расплаве LiF-NaF-KF – одном из кандидатных для ЖСР, рассмотрены методики очистки расплава и исходных солей, проведены эксперименты по установлению механизмов реакций расплавов с влагой и кислородом.

#### **Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных результатов**

Используемые диссертантом методы исследования в полной мере соответствуют поставленным задачам. Для получения достоверных результатов при исследовании выбранные методики взаимодополняют друг

друга, позволяя проводить сравнительный анализ и оценивать сходимость результатов. В частности, при термическом анализе, для определения температур ликвидуса, были использованы три метода: дифференциально-сканирующей калориметрии, метод термического анализа кривых охлаждения и визуально-политермический метод. При изучении фазового состава проб использовали рентгенофазовый анализ, Рамановскую и ИК-спектроскопию. Состав микро и макрокомпонентов определяли масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, методом восстановительного плавления и методом рентгенофазового анализа с применением полнопрофильного анализа Ритвельда.

Методы и способы пробоподготовки, аттестации исходных компонентов и объектов исследований в полной мере позволяют исключить несоответствия и связанные с ними риски неверной трактовки полученных экспериментальных результатов.

#### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость**

В диссертационной работе отработана методика получения высокочистого расплава LiF-NaF-KF с содержанием кислорода менее 10 ppm, а также разработана и апробирована методика контроля содержания кислородных примесей методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Определены величины растворимости в расплаве LiF-NaF-KF модельных смесей  $CeF_3$ - $NdF_3$  и  $CeF_3$ - $NdF_3$ - $UF_4$ , имитирующих присутствие и концентрацию актинидов в топливной соли ЖСР и впервые построены диаграммы состояния квазибинарных систем LiF-NaF-KF с  $LaF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $NdF_3$  и  $UF_4$ . Обнаружена ранее не описанная в литературе фаза  $Li_2K_5CeF_{10}$ , образующаяся при кристаллизации расплава LiF-NaF-KF- $CeF_3$  и определены ее параметры решетки.

Определены кинетические параметры и продукты реакций взаимодействия исследуемых расплавов с компонентами воздуха и оксидом лития. Установлена возможность селективного осаждения урана и РЗМ из



расплава, что может быть положено в основу метода переработки топливной соли ЖСР.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация Мушникова П.Н. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована и состоит из четырех глав, введения, заключения и списка используемой литературы, оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нем раскрыто содержание работы, приведены доказательства научных положений, сформулированы выводы и заключение.

Основное содержание диссертации раскрыто в 14 работах автора, 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.

### **Замечания и вопросы по содержанию работы**

1. К сожалению автор не нашёл способа определения содержания кислорода в тетрафториде урана, при том, что этот показатель вносит существенный вклад в содержание примесного кислорода в системе  $\text{LiF-NaF-KF-UF}_4$  из-за большой разницы молекулярных масс тетрафторида урана и компонентов соли флиака.
2. Метод электрохимической двухстадийной очистки расплава  $\text{LiF-NaF-KF}$  с золотым и стеклоуглеродным анодами, не смотря на впечатляющие показатели, вряд ли пригоден для масштабирования до промышленного уровня для производства тонных количеств соли флиака, требуемых для наработки стартовой загрузки ЖСР. Возможно ли использование других анодных материалов, помимо золота?
3. Пригоден ли этот метод для очистки топливной соли, содержащей делящиеся материалы?
4. Каким методом были определены 7 и 10 ppm кислорода в очищенной электролизом соли?

5. Вызывает сомнения корректность процедуры подготовки проб при построения калибровочной кривой для определения кислорода методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Каким образом удалось взять серию точных навесок  $\text{Li}_2\text{O}$  с массами 5, 20, 21, 22, 23 мг, используя разницу в массах контейнера с порошком и опорожненного контейнера, с учетом того, что каждый раз на его стенках может оставаться различное количество материала? Было бы правильней, на наш взгляд, дозировать приготовленную заранее мастер-смесь содержащую значимое количество  $\text{Li}_2\text{O}$ .
6. Пригоден ли метод квадратно-волновой вольтамперометрии для определения кислорода в соли флайб, а также в расплавах солей, содержащих поливалентные металлы?
7. Будет ли разработана и аттестована методика определения кислорода методом квадратно-волновой вольтамперометрии?
8. Приведенное автором объяснение несовпадения результатов определения кислорода методами квадратно-волновой вольтамперометрии и восстановительного плавления использованием оловянных ампул, содержащих кислород, не представляется убедительным. Перед проведением анализа проводят определение кислорода в серии пустых ампул и учитывают средний показатель при вычислении результата.
9. В связи с чем при изучении фазовых диаграмм состояния концентрации добавки фторидов РЗМ и урана были ограничены 30 мол. %?
10. В диссертационной работе рассматривается осаждение фторидов церия и неодима из расплава, но отсутствуют данные по фториду лантана, каким образом подходили к выбору исследуемых систем?
11. С чем связан выбор температур, при которых проводили исследования по осаждению фторидов РЗМ и урана из расплава оксидом лития?

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку представленной к защите работы.



## **Заключение**

В диссертационной работе Мушников П.Н. решены научные задачи разработки методик получения и анализа высокочистого расплава LiF-NaF-KF с содержанием кислородных примесей менее 10 ppm, а также изучены процессы взаимодействия расплавов, содержащих фториды урана и редкоземельных элементов с оксидом лития, что может быть использовано при разработке технологий ядерного топливного цикла ЖСР.

Считаю, что диссертационная работа Мушников П.Н. «Взаимодействие фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом LiF-NaF-KF» отвечает всем требованиям «Положения о присуждении 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.

## **Официальный оппонент**

доктор химических наук, профессор,

Главный научный сотрудник

АО «ВНИИНМ»

  
Ананьев Алексей Владиленович

09.09.2024

123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а

т. +7 499 109 82 97 E-mail: AlVlAnanyev@bochvar.ru

Подпись Ананьева А.В. заверяю

Учёный секретарь,

кандидат экономических наук



М.В. Поздеев