

Отзыв официального оппонента Кушхова Хасби Биляловича
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

Актуальность выбранной темы

Исследования, связанные с разработкой жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР), представляют большой интерес с точки зрения снижения количества радиоактивных отходов (РАО) и повышения конкурентоспособности атомной энергетики в целом. Эвтектический расплав LiF-NaF-KF рассматривается в качестве перспективного растворителя для топливной композиции ЖСР, предназначенного для трансмутации высокоактивных долгоживущих РАО. Исследования процессов взаимодействия фторидов урана и редкоземельных элементов, построение фазовых диаграмм состояния данных систем необходимо для моделирования процессов в ЖСР и обоснования режимов его работы. В этой связи актуальность темы диссертационной работы Мушникова Петра Николаевича не вызывает сомнений. Решение поставленных диссертантом задач важно с практической точки зрения: условия и методики получения чистых солей фторидов, определение температурных зависимостей растворимости фторидов лантана, церия, неодима, урана и их смесей в расплавленной эвтектике LiF-NaF-KF, разработка методики определения кислородсодержащих примесей в расплаве, изучение процессов взаимодействия расплавов с компонентами воздуха и оксидом лития.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных результатов

Для получения экспериментальных данных в работе использовалось высокоточное оборудование и общепринятые методы исследований, что обеспечивает достоверность полученных результатов. Так, для исследования температур ликвидуса расплавов применены три независимых метода, которые показали хорошую сходимость результатов, а приведенные значения

относительных погрешностей не превышают 10 %. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии позволило получить информацию не только о температурах ликвидуса солевых композиций в широком интервале концентраций, но и зафиксировать температуру солидуса систем и температуры фазовых переходов, что было выполнено впервые для расплавов LiF-NaF-KF с добавками фторидов редкоземельных металлов и урана.

Для определения компонентного и элементного состава образцов был использован комплекс современных методов анализа: масс - спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, Рамановская и ИК-спектрометрия. Данные, полученные разными методами, дополняют друг друга и согласуются между собой.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Важным результатом диссертационной работы как с теоретической, так и с практической точки зрения являются построенные фрагменты диаграмм состояния квазибинарных систем LiF-NaF-KF с добавками LaF₃, CeF₃, NdF₃ и UF₄. Методом рентгенофазового анализа закаленных образцов плава установлены составы твердой фазы, обнаружены соединения редкоземельных металлов и урана с фторидами щелочных металлов. Впервые была описана фаза Li₂K₅CeF₁₀ и определены параметры решетки данной фазы.

Мушниковым П.Н. установлены условия получения расплава LiF-NaF-KF с низким содержанием кислорода, разработана и апробирована методика определения его содержания в расплаве электрохимическим методом.

В диссертационной работе показана принципиальная возможность разделения урана и редкоземельных металлов методом их селективного осаждения в виде оксидов и оксифторидов, что может быть использовано при разработке методов переработки отработанной топливной солевой композиции реакторов ЖСР.

Диссертация и автореферат Мушникова П.Н. хорошо структурированы: отдельной главой в диссертации выделена методическая часть, в которой подробно описаны методики синтеза и подготовки исходных солей, применяемое в работе оборудование и используемые методики анализа. Литературный обзор разбит по главам, кратко и лаконично описывает суть решаемой проблемы и имеющиеся в

литературе результаты и достижения по поставленному вопросу. Заключение содержит 10 пунктов и тезисно описывает результаты проделанной работы.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. На кривой ДСК чистого расплава LiF-NaF-KF (рисунок 1.8) температура плавления на 18 °С выше температуры кристаллизации. Может ли это быть следствием отклонения состава расплава от эвтектического?
2. С чем может быть связано значительное расхождение в температурных зависимостях растворимости трифторида церия, полученных разными методами?
3. На странице 48 диссертации (рис.2.15) и стр.10 автореферата
4. (рис.2.) осцилляции на квадратноволновой вольтамперограммы диссертант связывает с изменением площади поверхности электрода из-за роста и отрыва пузырьков воздуха. Непонятно, как воздух попадает в электрохимическую ячейку.
5. В уравнениях диссертации(2.24) и автореферата (1) размерности величин в левой и правой части не совпадают.
6. Диссертант утверждает, что на диффрактограмме закаленной пробы плава FLiNaK – UF₄, содержащего 30 моль.% UF₄ присутствуют только пики двух фаз: K₇U₆F₃₁ и LiF. Куда делась фаза NaF ?
7. В квазибинарной диаграммы состояния системы FLiNaK – UF₄ увеличение концентрации UF₄ с 10.0 моль.% до 30.0 моль.% не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса системы. К сожалению, в диссертации и автореферате нет объяснения причин такой зависимости температуры ликвидуса квазибинарной системы FLiNaK – UF₄.
8. По утверждению диссертанта введение 20 % избытка оксида лития приводит к снижению концентрации UF₄ с 19.0 до 0.01 масс.%. А в какой ионной форме, в этих условиях, существует уран в расплаве?

Заключение

В диссертационной работе Мушников П.Н. решена актуальная для разработки ЖСР научная задача установления закономерностей взаимодействия фторидов редкоземельных металлов и урана с расплавом LiF-NaF-KF и показана принципиальная возможность очистки топливной соли от делящихся материалов и продуктов деления методом селективного осаждения оксифторидов редкоземельных металлов и диоксида урана. Считаю, что диссертация отвечает всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции), а ее автор, Мушников П.Н., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и физической химии
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского государственного университета
им. Х.М. Бербекова»



Кушхов Хасби Билялович

01.09.2024

360004, Кабардино-Балкарская Республика,

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

т. +7 928 719 67 27

E-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х.Б. заверяю

Первый проректор- проректор
по учебной работе КБГУ



В.Н. Лесев