

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Федотова Михаила Александровича

"Разработка физико-химических основ получения полидисперсных порошков оксидов железа химико-металлургическим способом",

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - "Порошковая металлургия и композиционные материалы".

Одной из главных проблем, которая может препятствовать дальнейшему развитию ядерной энергетики, является обеспечение безопасного обращения с радиоактивными отходами, их надежная изоляция от биосферы Земли. При этом наиболее сложные научно-технические вопросы возникают при работах с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), требующие для их переработки и отверждения специальных технологий и технических средств. Кроме того, объемы образующихся ЖРО во много раз превосходят объемы твердых. В настоящее время на предприятиях, производящих отверждение ЖРО, применяются различные способы, например, цементирование, битумирование, остекловывание и др., среди которых способ цементирования ЖРО с низкой и средней активностью вызывает особый интерес, как наиболее экономически выгодное решение. Вместе с тем, цементирование борсодержащих ЖРО, образующихся при функционировании АЭС с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР), происходит лишь на 14-56 сутки, а компаунды имеют низкую прочность. Поэтому в последнее время особое внимание уделяется поиску порошковых материалов, как активаторов процесса кондиционирования методом цементирования жидких радиоактивных отходов, включая борсодержащие ЖРО. Весьма перспективно кондиционирование жидких радиоактивных отходов цементированием с использованием электромагнитной обработки в вихревом слое с ферромагнитными телами вращения и последующим отверждением продукта. В качестве ферромагнитных тел вращения предлагается использование мелкодисперсных или нанодисперсных порошков оксидов железа, которые вносят в исходные жидкие радиоактивные отходы. При этом порошки оксидов железа должны обладать комплексом свойств, обеспечивающих создание экономически выгодной технологии получения качественного конечного продукта, а также повышение свойств самого компаунда.

Поэтому не вызывает сомнения актуальность темы диссертационной работы М.А. Федотова, посвященной разработке физико-химических основ получения порошковой композиции оксидов железа с углеродом для использования в качестве активаторов процесса отверждения ЖРО.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы.

Рассмотрим содержание работы по главам.

Первая глава полностью соответствует своему назначению: проведен анализ научно-технической информации по способам получения и применения оксидов железа в различных отраслях экономики, а также сравнительный анализ достоинств и недостатков описанных методов.

Показано, что важными проблемами утилизации борсодержащих ЖРО АЭС являются длительность твердения цементных компаундов, содержащих ЖРО, их низкие прочностные характеристики. В соответствии с данным выводом ставится задача сокращения сроков

твердения цементных составов в смеси с растворами борсодержащих ЖРО АЭС, повышения прочности застывших компаундов.

Исследования, проводимые в этом направлении, показали, что введение порошков оксидов железа в качестве добавки к смеси цемента и борсодержащих ЖРО способствует интенсификации процессов изменения физико-химических свойств растворов. Однако необходимо провести дополнительные исследования, направленные на разработку способа получения порошковых материалов, которые способны увеличить эффективность процесса цементирования борсодержащих ЖРО, при этом для оптимизации процесса утилизации борсодержащих ЖРО АЭС методом цементирования необходима обработка исходной смеси вихревым электромагнитным полем с добавлением полидисперсной смеси магнитных фаз оксидов железа в качестве неотделяемых активаторов.

Анализ литературных данных также показал, что для решения поставленной задачи наиболее оптимальным методом получения магнитных порошков оксидов железа является двухстадийный химико-металлургический способ:

- процесс получения прекурсора – нанодисперсного гидроксида железа;
- процесс твердофазного углеродного восстановления.

Использование в качестве прекурсора искусственно полученного нанодисперсного гидроксида железа может позволить существенно снизить температуру восстановления, что сделает процесс менее энергозатратным.

Таким образом, сделанный анализ литературных данных подтвердил обоснованность сформулированной цели диссертации: разработка физико-химических основ получения порошковой композиции полидисперсных оксидов железа с углеродом химико-металлургическим способом для использования в качестве активаторов процесса отверждения ЖРО АЭС, а также выявление других областей для применения полученных материалов. Для реализации сформулированной цели поставлены задачи и пути их решения, среди которых наиболее значимыми являются:

- определение технологических режимов, обеспечивающих получение полидисперсных порошков оксидов железа, используемых в качестве активатора процесса отверждения ЖРО АЭС;
- проведение сравнительного анализа различных видов восстановителей и установление оптимальных параметров состава исходной смеси компонентов восстановления;
- изучение воздействия полученной порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом на процесс цементации борсодержащих ЖРО АЭС.

Во второй главе описаны основные материалы, применяемые при исследованиях, и методики самих исследований.

Показано, что исследования проводились с помощью современных приборов и установок.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований процесса восстановления нанодисперсного гидроксида железа углеродом и количественный анализ промежуточных продуктов реакции.

В качестве исходного сырья для процесса восстановления использовался искусственно полученный гидроксид железа (III) с величиной удельной поверхности равной $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Для определения наиболее эффективного восстановителя были проведены исследования процесса восстановления гидроксида с использованием активированных углей различных марок и органических восстановителей: древесный уголь, активированный уголь марки БАУ-А, активированный уголь «Медисорб» и углерод в составе сахарозы. Активированные угли

отличаются составом и величиной удельной поверхности. Уголь марки «Медисорб» обладает удельной поверхностью около $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеет в своем составе около 17% органических добавок (сахароза, крахмал, желатин), выступающих в роли связующих веществ. Удельная поверхность активированного угля марки БАУ-А составляет свыше $600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что увеличение дисперсности исходных компонентов позволяет снизить температуру начала процесса восстановления по сравнению с восстановлением грубодисперсного рудного сырья, которое начинается при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Использование в качестве исходного сырья нанодисперсного гидроксида железа и активированного угля с высокоразвитой поверхностью позволило снизить температуру начала образования магнитных фаз оксидов железа до $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследование воздействия различных композиций углерода на процесс восстановления наноразмерного гидроксида железа показало преимущество активированного угля «Медисорб», представляющего собой смесь высокодисперсного угля и органических добавок (таких как сахароза и крахмал), оказывающих существенное влияние на процесс получения магнитных фаз оксидов железа.

Восстановлением наноразмерного гидроксида железа получены смеси магнитных фаз оксидов железа, содержащие магнетит с осажденным на поверхности частиц углеродом. Удельная поверхность полученных порошков достигает $395 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что образцы оксидов железа содержат группы частиц размерами 10-80 нм, собранные в неустойчивые, частично спеченные агломераты размером от 1 до 6 мкм и более крупные частицы: 200 – 500 нм. Установлено, что режим ступенчатого нагрева позволяет получить частицы размером от 230 до 800 нм, в то время как линейный нагрев до температуры $700 \text{ }^\circ\text{C}$ показал наличие в конечном продукте групп наночастиц размером 10 и 40 нм. Таким образом, линейный нагрев со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту обеспечивает получение порошков необходимой полидисперсности для обеспечения требуемых характеристик цементных компаундов борсодержащих ЖРО АЭС.

Четвертая глава посвящена сопоставлению эффективности процессов восстановления гидроксида железа твердым углеродом и газообразным водородом.

Получение нанодисперсных порошков железа проводилось на установке вертикального типа. В качестве исходного сырья использовался искусственно полученный гидроксид железа с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 15 нм. Свежеприготовленный гидроксид железа загружался в реактор печи в сыром виде и восстанавливался в потоке водорода в интервале температур $350\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Данный способ позволяет получать порошки железа с удельной поверхностью $95 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 20 нм. Получаемые порошки пирофорны и требуют пассивации.

Процесс восстановления гидроксида железа углеродом в печи горизонтального типа протекает при температурах $400\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе аргона или на воздухе. Регулирование условий протекания процесса восстановления позволяет получать порошки оксидов железа с содержанием магнетита до 91% по массе с удельной поверхностью от 150 до $390 \text{ м}^2/\text{г}$.

Показано что, процесс углеродного восстановления гидроксида железа производительнее способа водородного восстановления в 1,3 раза. Расчеты показали, что себестоимость порошка, полученного в лабораторных условиях водородным восстановлением, составляет 6,4 руб./г, в то время как себестоимость продукта при углеродном восстановлении – 5,2 руб./г.

Таким образом, убедительно показано, что разработанный способ получения оксидных фаз железа восстановлением твердым углеродом является более эффективным по

сравнению с низкотемпературным восстановлением водородом и позволяет получать конечный продукт при меньших затратах на производство при аналогичном качестве.

В пятой главе представлены результаты исследования применения полученных порошков оксидов железа в качестве активаторов процесса кондиционирования борсодержащих ЖРО АЭС, повышающих эффективность процесса утилизации радиоактивных отходов.

Показано, что свойства борсодержащих ЖРО регулируются при помощи порошковой композиции полидисперсных магнитных оксидов железа с углеродом при вихревой электромагнитной обработке (ВЭО).

Для исследования влияния дисперсности порошков оксидов железа на механические свойства цементных компаундов были приготовлены растворы ЖРО с добавлением образца «50% Медисорб» и магнитного порошка оксидов железа, содержащего фазы α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃, с размером частиц около 80 мкм. В качестве борсодержащих ЖРО использовали реальный раствор ЖРО Нововоронежской АЭС.

Применение смесей порошков оксидов железа различной дисперсности при обработке борсодержащих ЖРО позволяет повышать прочность конечных компаундов в 1,6 раза. Частицы мелкодисперсного порошка участвуют в процессе ВЭО, способствуя перемешиванию растворов за счет размера частиц близкого к дисперсности используемого цементного состава. Смеси нанодисперсных и субмикронных порошков выступают в качестве дисперсионно-упрочняющих элементов.

Проведенные испытания показали эффективность применения порошков оксидов железа в смеси с углеродом при утилизации ЖРО АЭС за счет сокращения сроков схватывания цементных растворов до 2 суток и набора ранней прочности затвердевшими компаундами, что указывает на высокую экономичность процесса.

Таким образом, автором убедительно доказано, что использование полученных порошков оксидов железа позволяет сократить эксплуатационные расходы по иммобилизации ЖРО за счет уменьшения производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, сокращения времени затвердевания, уменьшения объема обрабатываемого состава, сокращения затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО.

Выводы по работе полностью соответствуют и вытекают из материалов диссертации и автореферата.

Отмеченные выше результаты являются существенным вкладом в развитие представлений о физико-химических процессах углеродного восстановления гидроксида железа при получении полидисперсных порошков оксидов железа и, несомненно, заслуживают высокой оценки.

Критерию - **научная новизна** отвечает ряд положений, из которых наиболее значимыми являются следующие:

- на основе экспериментальных и физико-химических исследований химико-металлургическим способом получены порошковые композиции полидисперсных магнитных порошков оксидов железа с углеродом;
- определены температурные интервалы образования промежуточных фаз оксидов железа в процессе восстановления наноразмерного гидроксида железа высокодисперсными углями различных марок;
- доказана возможность использования порошковой композиции, состоящей из полидисперсных порошков оксидов железа и углерода вместо ферромагнитных стержней в процессе утилизации ЖРО, что позволяет сократить сроки твердения

цементных компаундов, повысить их прочность, уменьшить объемы утилизируемых отходов, а также избежать образования вторичных ЖРО вследствие дезактивации ферромагнитных стержней.

Практическая ценность диссертационной работы Федотова М.А. не вызывает сомнений и заключается в разработке технологии получения порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом с использованием химико-металлургического метода, позволившей увеличить эффективность процесса утилизации борсодержащих ЖРО АЭС.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждена широким использованием научных работ отечественных и зарубежных авторов по теории и практике получения порошков оксида железа химико-металлургическим методом и их применения как в ядерной энергетике, так и в других отраслях экономики. Высокий уровень объективности и адекватности выводов подтверждается использованием в работе последних публикаций в периодических изданиях по исследуемой тематике. Диссертационная работа содержит необходимые ссылки на литературные источники.

Достоверность полученных результатов подтверждена многочисленными экспериментами, методами исследования с применением современных приборов и установок.

В порядке критических замечаний, вопросов и рекомендаций следует отметить следующее:

1. Автор в своей работе исследовал влияние поверхностно-активных веществ на удельную поверхность получаемых порошков и средний размер частиц гидроксида железа. Показано, что небольшая добавка уксусной кислоты к гидроксиду железа на стадии фильтрации и промывки увеличивает удельную поверхность высушенного образца в 10,1 раза, позволяя получать образцы с удельной поверхностью $394,23 \text{ м}^2/\text{г}$ со средним диаметром частиц 3,8 нм. При оценке влияния концентрации раствора хлорида железа и количества аммиака, используемого для процесса осаждения, на удельную поверхность получаемых порошков и средний размер частиц гидроксида железа, сделан вывод что варьирование условиями процесса осаждения позволяет получать гидроксид железа с удельной поверхностью до $248 \text{ м}^2/\text{г}$ без использования ПАВ, что является достаточным для поставленных задач. Я не нашел в работе доказательств оптимальности какого-то размера удельной поверхности образцов гидроксида железа, хотя решение такой задачи в отдельном разделе безусловно украсило бы диссертационную работу.

2. В разделе 3.1 (стр. 55) «Подготовка образцов гидроксида железа для процесса восстановления» отфильтрованные образцы гидроксида железа сушились при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$. При проведении дифференциального термогравиметрического анализа использовались образцы гидроксида железа, высушенного при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (стр. 61). Не совсем ясно, почему использовались образцы с разной температурой сушки и была ли определена минимальная температура сушки, при которой из образца уходит как свободная, так и связанная вода.

3. Для получения полидисперсной смеси частиц оксидов железа, предназначенных для оптимизации процесса цементации ЖРО АЭС, был выбран ступенчатый нагрев, обеспечивающий восстановление нанодисперсного гидроксида железа до образования магнитных фаз оксидов железа (раздел 3.4.1), а в дальнейшем для увеличения количественного содержания магнетита в конечном продукте, был использован линейный режим нагрева исходной смеси со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту (раздел 3.4.3). Однако в работе не представлены в явном виде обоснования циклограммы ступенчатого нагрева и скорости нагрева при линейном режиме. Являются ли данные параметры процесса оптимальными?

4. В главе 2 перечислены основные материалы, применяемые при исследовании, однако не указаны нормативные документы (ГОСТ, ОСТ, ТУ и пр.) которым должны соответствовать примененные материалы, что может привести к определенным затруднениям других исследователей, которые будут работать в этом направлении.

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы, не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований и не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации. Основные выводы не вызывают сомнений, главная цель работы достигнута. Полученные результаты прошли апробацию на 9 научно-технических конференциях, в том числе международных, изложены автором в 14 печатных работах, из них 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, статья в иностранном журнале.

Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основное содержание диссертационной работы М.А. Федотова.

Результаты работы могут быть использованы в университетах, исследовательских институтах, занятых изучением аналогичных проблем.

В целом, представленная к защите работа «Разработка физико-химических основ получения полидисперсных порошков оксидов железа химико-металлургическим способом» по экспериментальному, методическому и теоретическому уровню, объему работы, научной новизне, актуальности, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Федотов Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Официальный оппонент,
Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»,
доктор технических наук

А.Н. Тимофеев

06 марта 2017г.

Адрес: 141070, Россия, Московская обл.,
г. Королев, ул. Пионерская, 4.
тел. 8 (495) 513-22-80 e-mail: atimofeev@kompozit-mv.ru

Подпись д.т.н. Тимофеева Анатолия Николаевича заверяю

Генеральный директор ОАО «Композит»



А.Г. Береснев