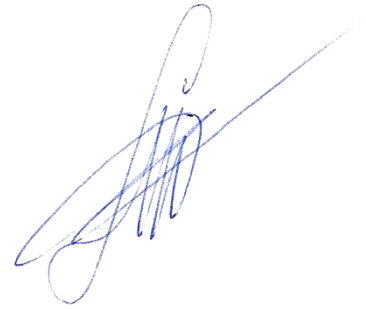


На правах рукописи



Федотов Михаил Александрович

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ХИМИКО-
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
в лаборатории новых металлургических процессов.

Научный руководитель: **Коваленко Лев Васильевич**
доктор технических наук, профессор,
заведующий лабораторией новых металлургических
процессов, ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: **Тимофеев Анатолий Николаевич**
доктор технических наук,
первый заместитель генерального директора
ОАО «Композит»

Муратов Дмитрий Геннадьевич
кандидат технических наук,
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН, лаборатория химии
полисопряженных систем

Ведущая организация: Озерский технологический институт – филиал
федерального государственного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(ОТИ НИЯУ МИФИ)

Защита диссертации состоится 22 марта 2017 года в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.060.02 в Институте металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ИМЕТ РАН
им. А.А. Байкова и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с
указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу:
119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии
отзывов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук



Калашников И.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Суммарный объем выработки электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС) Российской Федерации в 2015 году составил 182,8 ТВт*ч, что составило 18,6% от общей выработки электроэнергии в РФ и 7,2% от количества произведенной электроэнергии на АЭС в мире.

При эксплуатации АЭС образуется большое количество радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо утилизировать в форме безопасной для окружающей среды. Производство электроэнергии на основе АЭС в 60–70-е годы не предусматривало технологий по переработке и утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Практически применялось временное контролируемое хранение РАО. За время эксплуатации АЭС накопилось огромное количество РАО. Причем объемы ежегодно образующихся РАО превышают объемы утилизируемых почти в 2 раза. Таким образом, ежегодно в России образуется около 2 млн. тонн новых РАО. Переработке подвергаются РАО высокой степени активности, такие как отработанное ядерное топливо (ОЯТ) и отходы урановой обогатительной промышленности.

В настоящее время в Российской Федерации накоплено более 550 млн. м³ радиоактивных остатков, что составляет около 10% от мировых запасов РАО. ЖРО составляют около 85% от общего объема накопленных РАО. ЖРО включают в себя различные органические и неорганические жидкости. ЖРО также образуются при переработке ОЯТ. Из 1 тонны ОЯТ получается 2200 м³ ЖРО различной степени активности. Основная доля приходится на ЖРО низкой и средней активности, которые также необходимо утилизировать. Однако безопасной утилизации подвергается около 10% от общего количества отходов такого типа. Без необходимой обработки РАО могут привести к заражению окружающей среды и распространению радиоактивных элементов через грунтовые воды на огромные расстояния.

Возможными способами иммобилизации ЖРО являются: цементирование, битумирование, глубокое упаривание и остекловывание. Наиболее распространенным способом утилизации ЖРО низкой и средней активности является цементирование, позволяющее получать прочный конечный продукт в виде цементного компаунда с небольшими капитальными и эксплуатационными затратами. Полученные компаунды подготавливаются для длительного захоронения в специально оборудованных местах. Цементирование борсодержащих ЖРО, образующихся при функционировании АЭС с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР), связано с рядом трудностей по их утилизации. В силу химических особенностей процесса, схватывание цементного раствора с борсодержащими ЖРО происходит лишь на 14-56 сутки, а компаунды имеют низкую прочность.

Последние годы проводились попытки использования порошковых материалов в качестве активаторов при утилизации ЖРО, в том числе материалов на основе оксидов железа.

Известны различные способы получения порошков оксидов железа, которые отличаются использованием исходного сырья, производительностью, диапазоном размеров частиц получаемого материала, стоимостью, экологической чистотой. Хорошо изучены процессы получения оксидов железа и чистого железа непосредственно из рудных материалов с использованием твердого углерода, а также низкотемпературным восстановлением газообразным водородом. Различные области применения оксидов железа требуют наличия определенных физико-химических свойств получаемых порошков. Важнейшей задачей является создание технологии производства материала с необходимыми свойствами для использования в области утилизации ЖРО. Для решения этой задачи наиболее перспективным оказался способ получения порошковой композиции, содержащей полидисперсные оксиды железа и углерод, методом восстановления наноразмерного сырья при избытке твердого углерода. Данный метод является наиболее экономичным и технически безопасным по сравнению с водородным восстановлением и позволяет получить порошки оксидов железа с необходимым гранулометрическим составом, которые могут использоваться во многих областях взамен нанопорошков чистого железа.

Научно-исследовательские работы выполнены в рамках плановой тематики ИМЕТ РАН «Воздействие высококонцентрированных потоков энергии на материалы», программы Президиума РАН №8, программы ОХНМ РАН №2 и №8, а также при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках действия договоров №1397ГУ1/2014 и №6511ГУ2/2015 по программе «УМНИК».

Целью данной работы является 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 достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. исследовать процесс восстановления нанодисперсного гидроксида железа твердым углеродом различных модификаций и определить технологические режимы, обеспечивающие получение полидисперсных порошков оксидов железа, используемых в качестве активатора процесса отверждения ЖРО АЭС;

2. провести сравнительный анализ различных видов восстановителей и установить оптимальные параметры состава исходной смеси компонентов восстановления;

3. исследовать физико-химические свойства получаемых полидисперсных порошков оксидов железа с целью использования их для повышения эффективности процесса утилизации ЖРО АЭС;

4. изучить воздействие полученной порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом на процесс цементации борсодержащих ЖРО АЭС.

Научная новизна

На базе разработанных физико-химических основ химико-металлургическим способом получены порошковые композиции полидисперсных магнитных порошков оксидов железа с углеродом. Эти материалы приготовлены более производительным и технически безопасным способом по сравнению с процессом водородного восстановления. Оксиды железа используются в качестве активаторов процесса цементирования борсодержащих ЖРО низкой и средней активности, являющихся основным видом отходов АЭС с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР).

Впервые исследован процесс восстановления нанодисперсного гидроксида железа углеродом с разной дисперсностью. Использование в качестве исходного сырья наноразмерного гидроксида железа и различных видов углерода с высокоразвитой поверхностью позволило снизить температуру начала образования магнитных фаз оксидов железа до 400 °С. Проведено сравнение различных видов восстановителей (углей и органических добавок) на процесс получения магнитных фаз оксидов железа. Определены температурные интервалы образования промежуточных фаз оксидов железа в процессе восстановления наноразмерного гидроксида железа высокодисперсными углями различных марок.

Показана возможность использования полнопрофильного метода Ритвельда для количественного фазового анализа содержания в смеси маггемита и магнетита. Использование методики предварительного расчета параметров кристаллической решетки и данных мессбауэровской спектроскопии о приблизительном содержании маггемита и магнетита позволяет по рентгеноструктурным данным при помощи метода Ритвельда установить количественное содержание маггемита и магнетита в их смесях. Это позволяет применять данную методику для определения состава смеси данных фаз оксидов железа и корректировать условия процесса восстановления.

Впервые показана возможность использования порошковой композиции, состоящей из полидисперсных порошков оксидов железа и углерода вместо ферромагнитных стержней в процессе утилизации ЖРО. Использование полученного материала позволяет сократить сроки твердения цементных компаундов, повысить их прочность, уменьшить объемы утилизируемых отходов, а также избежать образования вторичных ЖРО вследствие дезактивации ферромагнитных стержней.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны физико-химические основы получения полидисперсных порошков оксидов железа из нанодисперсного гидроксида железа химико-металлургическим способом.

2. Разработана технология получения порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом, предназначенных для иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС.

3. Использование полученного наноразмерного сырья, вместо грубодисперсного рудного, позволяет снизить температуру начала восстановления гидроксида железа до 400 °С, что приводит к экономии затрат на процесс получения порошковой композиции.

4. Оптимальные параметры процесса восстановления наноразмерного гидроксида железа твердым углеродом, установленные в ходе проведения комплекса исследований с применением в качестве восстановителей различных видов углерода, позволяющие получать порошковую композицию полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом.

5. Применение полученной композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом в качестве магнитных активаторов при иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС низкой и средней активности.

6. Повышение эффективности процесса утилизации ЖРО за счет оптимизации затрат на производство необходимых функциональных материалов.

Практическая значимость

Создана технология получения порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом с использованием химико-металлургического метода с целью применения для увеличения эффективности процесса утилизации борсодержащих ЖРО АЭС.

Порошки оксидов железа используются в качестве магнитных активаторов в процессе вихревой электромагнитной обработки (ВЭО) цементных растворов ЖРО с целью ускорения процесса схватывания растворов и улучшения характеристик отвержденных компаундов с борсодержащими ЖРО. После электромагнитной обработки реакционная способность цементного раствора, характеризуемая электропроводностью, которая увеличивается в 10-20 раз, и водородным показателем (увеличивается в 1,6-1,7 раза), возрастает, что способствует сокращению сроков твердения до 28 раз и набору ранней прочности. Отвержденные цементные компаунды обладают прочностью на сжатие в 1,2-1,6 раза превосходящую прочность составов без обработки и обладают свойствами, соответствующими ГОСТ Р 51883-2002.

В сравнении с альтернативной методикой нейтрализации кислой среды растворов щелочными добавками, использование данной технологии позволяет уменьшить объемы утилизируемых отходов в 3-5 раз и получить прочный конечный продукт с меньшими капитальными и эксплуатационными затратами.

Полнопрофильный метод Ритвельда, использованный для количественной оценки содержания фаз маггемита и магнетита в получаемой смеси оксидов железа,

позволяет контролировать фазовый состав получаемого продукта и управлять параметрами процесса синтеза в зависимости от полученных результатов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях: Всероссийской молодежной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (Москва, 2012); IX, X, XI, XII, Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015); научно-техническом семинаре молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН «Обращение с радиоактивными отходами» (Сергиев Посад, 2013); V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2014); VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» (Железногорск, 2015).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи из списка научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, статья в иностранном журнале и 9 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов по получению, исследованию и применению образцов полидисперсных порошков оксидов железа, проведении экспериментов, обсуждении результатов исследований и подготовке научных публикаций. Личное участие соискателя подтверждают работы, опубликованные в рецензируемых журналах, содержащие основные результаты проведенных исследований.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы, включающего 183 наименования, и содержит 31 рисунок и 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, решаемые в ходе работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературных данных по способам получения и применения оксидов железа в различных отраслях экономики.

Рассмотрены способы получения порошков оксидов железа на основе физико-химических и механических методов. Проведен сравнительный анализ достоинств и недостатков описанных методов.

Рассмотрены области применения порошков в промышленности, медицине, военном деле, сельском хозяйстве и ядерной энергетике. Показана возможность эффективного использования порошков оксидов железа взамен наночастиц чистого железа. Проведен анализ применения нанопорошков оксидов железа в химической и лакокрасочной промышленности, в производстве магнитных жидкостей, при изготовлении солнечных коллекторов, а также при очистке сточных вод.

Во второй главе описаны материалы и методики исследований.

Процесс получения исходного сырья осуществлялся путем осаждения раствора хлорида железа (III) при добавлении водного раствора аммиака. В результате получался коллоидный раствор гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Концентрацию железа в растворах хлорида железа определяли при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на приборе «ULTIMA 2» фирмы «Jobin-Yvon» (Франция). Процесс осаждения проводили при различных температурных условиях. Полученный осадок отфильтровывался при помощи воронки Бюхнера и мембранного насоса, промывался дистиллированной водой для удаления ионов хлора. Наличие ионов хлора определяли реакцией раствора с нитратом серебра. Промытый осадок сушили при температуре 120 °С в вакуумном сушильном шкафу. С целью подавления агломерации частиц гидроксида железа в образцы добавлялись растворы уксусной кислоты и этилового спирта в качестве ПАВ.

В качестве восстановителя использовались различные марки активированного угля и органические восстановители (углеводы). Исходную смесь для процесса восстановления готовили путем смешения высушенного гидроксида железа и измельченного активированного угля в различных соотношениях. Приготовление смесей с органическими восстановителями осуществлялось смешением гидроксида железа и водного раствора углевода. Восстановление полученных исходных смесей проводилось в специальной установке горизонтального типа при заданных условиях. Варьировались следующие условия процесса: температура, среда, время выдержки, скорость нагрева.

Регистрация рентгенодифракционных спектров получаемых продуктов восстановления проводилась с помощью рентгеновского дифрактометра «Ultima IV» фирмы «Rigaku» (Япония). Обработка спектров и фазовый анализ проведены с использованием программного пакета «PDXL» фирмы «Rigaku». Мессбауэровский фазовый анализ порошковых образцов определяли с помощью мессбауэровского спектрометра Ms-1104Em (РГУ, Ростов-на-Дону). Определение удельной поверхности образцов проводилось по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ при помощи анализатора удельной поверхности «TriStar 3000» фирмы «Micromeritics» (США). Морфологию частиц исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) фирмы «FEI» (Нидерланды). Распределение частиц по размерам оценивалось методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора

«Zetasizer Nano ZS» фирмы «Malvern» (Великобритания). Исследование зависимости скорости изменения веса образцов от температуры нагрева смеси проводилось при помощи дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) на установке TAG 24 «СЕТАРАМ» в режиме линейного нагрева со скоростью 5 °С/мин в различных средах.

Образцы цементных растворов готовили при использовании боратных ЖРО Калининской и Нововоронежской АЭС и портландцемента марки ПЦ ЦЕМ I 42,5Н в качестве связующего материала. Для обработки цементных растворов в электромагнитном поле использовали вихревой электромагнитный смеситель типа ВА-100.

Образцы цементного компаунда исследовали при помощи рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрического анализа, и определяли фазовый состав образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Третья глава посвящена разработке физико-химических основ получения оксидных фаз железа химико-металлургическим способом, изучению свойств получаемых порошков, а также исследованию влияния различных восстановителей на процесс восстановления нанодисперсного гидроксида железа.

В качестве исходного сырья для процесса восстановления использовался искусственно полученный гидроксид железа (III) с величиной удельной поверхности равной 250 м²/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 м²/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 м²/г. Анализ эффективности выбранных веществ в качестве восстановителей проводился по результатам ДТГ в гелии.

Для сравнения были приготовлены следующие образцы:

- 1) 90 масс.% Fe(OH)₃ + 10 масс.% древесного угля;
- 2) 90 масс.% Fe(OH)₃ + 10 масс.% активированного угля марки БАУ-А;
- 3) 90 масс.% Fe(OH)₃ + 10 масс.% активированного угля марки «Медисорб»;
- 4) 95 масс.% Fe(OH)₃ + 5 масс.% сахарозы.

Результаты ДТГ полученные для образцов, содержащих 10% дисперсного угля различных марок (рис. 1), показали, что термограммы похожи друг на друга в отношении главных процессов на соответствующих температурных интервалах. На каждой термограмме выше 400 °С присутствует характерный набор из последовательных превращений Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe. Реакция образования

магнетита начинается при различных температурах. Во всех образцах процесс магнитизации заканчивается до температуры 800 °С и определяется типом угля.

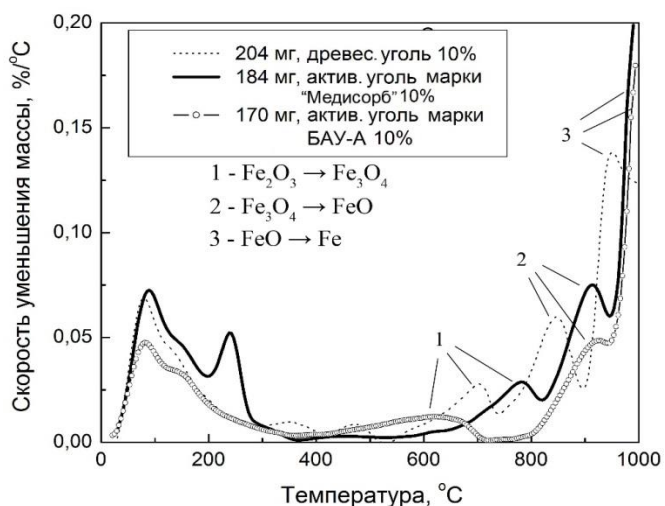


Рис. 1. Температурные зависимости скорости уменьшения массы образцов гидроксида железа с добавками угля различных марок в гелии

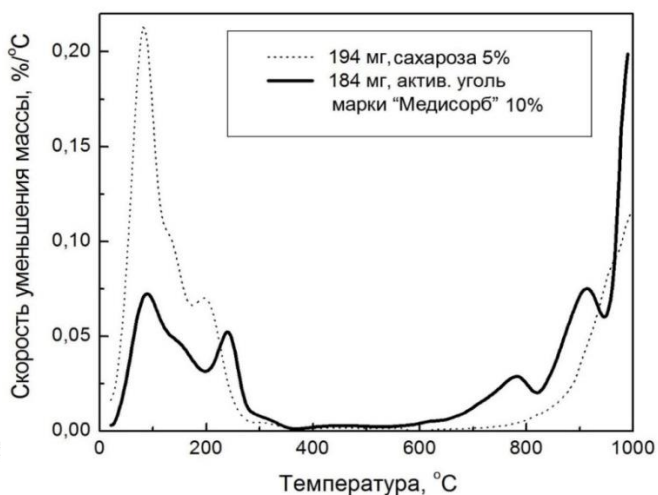


Рис. 2. Температурные зависимости скорости уменьшения массы образцов гидроксида железа с добавками активированного угля «Медисорб» и сахарозы в гелии

На ДТГ кривой с углем марки «Медисорб» (рис. 1, 2) на температурном интервале 200 – 300 °С наблюдается пик, аналогичный пику на кривой ДТГ гидроксида железа с добавкой 5% сахарозы при температуре около 200 °С (рис. 2), поэтому его можно уверенно связать с процессами в самом угле.

ДТГ кривая с сахарозой имеет значительно больший пик дегидратации, обусловленный способом ввода сахарозы в образец в виде водного раствора, и небольшой боковой пик в интервале 170 – 270 °С. Химическая формула сахарозы – $C_{12}H_{22}O_{11}$. При нагревании сахароза начинает разлагаться при температуре ~170 °С и далее плавится при температуре 186 – 188 °С. Сахароза является дисахаридом из группы олигосахаридов. Главными компонентами распада сахарозы, как и других углеводов, при длительном нагревании без доступа воздуха являются молекулы воды и сажистый углерод. Таким образом, дополнительный пик на ДТГ кривой образца с сахарозой связан с распадом последней как раз в области ее плавления. Дополнительный пик на второй ДТГ кривой образца с углем «Медисорб» объясняется аналогичным процессом распада смеси крахмала и сахарозы, которые содержатся в активированном угле в количестве ~17% в качестве связующих веществ. Формула крахмала - $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $(C_6 \cdot 5H_2O)_n$. При нагревании сухого крахмала до 200 – 250 °С и выше происходит его разложение. В результате распада сахарозы (и крахмала) мы как бы вводим в образец некоторое количество дисперсного восстановителя в виде сажистого углерода.

Для анализа количественного состава фаз на промежуточных этапах процесса восстановления были приготовлены и изучены образцы с восстановителями БАУ-А и «Медисорб». Исходя из задачи получения полидисперсной смеси частиц оксидов железа, предназначенных для оптимизации процесса цементации ЖРО АЭС, был выбран режим нагрева, обеспечивающий восстановление нанодисперсного гидроксида железа до образования магнитных фаз оксидов железа и получение нескольких групп частиц: наноразмерных и субмикронных частиц (рис. 3). Образцы помещались в установку горизонтального типа (далее – установка), нагревались до 400 °С и выдерживались в течение 1 часа. Затем температура увеличивалась до 600 °С с последующей выдержкой в течение 1 часа. При таком режиме возможно частичное спекание порошка.

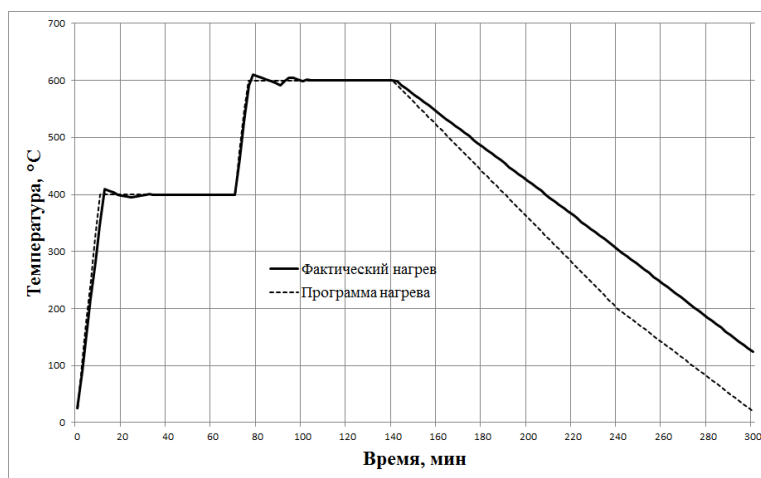


Рис. 3. Ступенчатый режим нагрева на воздухе.

Для наиболее полного протекания процесса получения магнетита были приготовлены образцы исходной смеси с активированными углями «Медисорб» и БАУ-А в различных соотношениях, превышающих стехиометрическое:

1. 50 масс.% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 50 масс.% активированного угля «Медисорб»;
2. 66 масс.% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 33 масс.% активированного угля «Медисорб»;
3. 50 масс.% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 50 масс.% активированного угля БАУ-А;
4. 66 масс.% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 33 масс.% активированного угля БАУ-А.

Увеличение содержания углерода в получаемом порошке позволяет повысить эффективность процесса кондиционирования борсодержащих ЖРО АЭС, как это показано в главе 5.

Полученные смеси нагревались в печи до 600 °С в режиме ступенчатого нагрева на воздухе (рис.3).

Восстановленные образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, углеродного анализа и анализа удельной поверхности по методу БЭТ (табл. 1).

Различие результатов вызвано несовершенством методики РФА для определения количественного содержания магнетита и маггемита в их смесях. Использование

метода рентгенофазового анализа затрудняется тем, что дифракционные пики фаз маггемита и магнетита в их смесях, вследствие близких параметров кубических элементарных ячеек и структуры (обе фазы относятся к структурному типу шпинели), накладываются друг на друга.

Таблица 1. Свойства полученных порошков оксидов железа

№	Название образца	Содержание фаз оксидов железа, масс. %			Удельная поверхность, м ² /г
		PCA / MC			
		α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	
1	50% «Медисорб»	1,8 / 3,4	- / 96,6	98,2 / -	395,4±14,63
2	33% «Медисорб»	- / -	100 / 85,0	- / 15,0	218,76±7,16
3	50% БАУ-А	60,3 / 62,8	39,7 / 37,2	- / -	290,26±10,83
4	33% БАУ-А	62,6 / 61,7	37,4 / 38,3	- / -	196,07±6,74

Образцы, восстановленные с активированным углем марки БАУ-А, содержат в своем составе 38% магнитной фазы γ -Fe₂O₃, в то время как использование активированного угля марки «Медисорб» позволяет получить до 15% магнетита и 85% маггемита. Нагрев образцов на воздухе с использованием активированных углей показал малую эффективность процесса получения магнетита. При длительной выдержке на воздухе при температуре 600 °С преобладают процессы окисления полученного магнетита. Содержание углерода в полученных образцах варьировалось от 26-29% для образцов 2 и 4 до 47-49% для образцов 1 и 3 соответственно.

Образцы 1 и 3 имеют большую удельную поверхность, чем образцы 2 и 4, вследствие меньшего времени на спекание в первом случае. При содержании угля 50% частицы гидроксида распределены в смеси на большем расстоянии друг от друга. В таком случае спекание отдельных частиц и образование агломератов будет менее интенсивно.

Результаты показали, что при условии ступенчатого нагрева до температуры 600 °С на воздухе в установке горизонтального типа оптимальным восстановителем является активированный уголь марки «Медисорб».

Использование сахарозы в качестве восстановителя при нагревании в установке до температуры 600 °С по режиму ступенчатого нагрева в среде аргона приводит к образованию магнитных фаз оксидов железа. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при добавлении различного количества сахарозы к исходному гидроксиду (3%, 5%, 10%, 15%, 20%), показал, что полученные образцы содержали магнетит и маггемит. Этот факт говорит о том, что продукты разложения сахарозы также участвуют в процессе восстановления при температуре до 600 °С. При увеличении количества сахарозы содержание магнетита в конечной смеси снижается с 47% до 33%. Содержание углерода составляло от 0,06% до 1,5% по массе. Возможной причиной ингибиторного влияния сахарозы является ее способ ввода в образец в виде раствора. При сушке образца сахароза покрывает пленкой частицы

гематита и их поры, что с учетом ее плавления и разложения затрудняет процесс восстановления гематита. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что сахара в составе активированного угля «Медисорб» также участвует в процессе восстановления.

Для увеличения количественного содержания магнетита в конечном продукте, а также для снижения времени на спекание частиц был использован линейный режим нагрева исходной смеси в установке со скоростью 5 °С/мин, соответствующий режиму ДТГ. Образцы с содержанием 10 масс.% углей БАУ-А и «Медисорб» нагревались до температуры 700 °С в среде аргона с последующим охлаждением со скоростью около 3 °С/мин.

Результаты количественного анализа фазового состава образцов по методу мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали схожие результаты (табл. 2).

Таблица 2. Количественное содержание оксидных фаз железа по РСА и МС

№	Название	Количественное содержание оксидных фаз, масс. %			
		РСА		МС	
		α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
1	10% «Медисорб»	3,2	96,8	8,8	91,2
2	10% БАУ-А	48,0	52,0	47,5	52,5

Отклонение результатов по различным методам для образца №2 находится в пределах ошибки измерений и составляет не более 1,5%. Отклонение по образцу №1 составляет 5,6%, причем в сторону большего количества гематита в случае мессбауэровской спектроскопии. Это различие может быть объяснено различными принципами проведения анализа. Можно предположить, что часть гематита приобретает кристаллическую решетку магнетита, но не переходит в магнетит полностью, находясь в промежуточном состоянии маггемита. Таким образом, атом железа находится в окружении кислорода близком к соответствующему окружению в магнетите. Подобное явление носит точечный характер. В этом случае получается, что рентгеноструктурный анализ определяет данную фазу как магнетит, а мессбауэровская спектроскопия, регистрируя меньший параметр кристаллической решетки, чем рентген, определяет такую фазу как маггемит.

Результаты количественного анализа показали, что использование в качестве восстановителя активированного угля марки «Медисорб» позволяет получить до 96,8% магнетита в смеси оксидов железа, а добавка активированного угля марки БАУ-А дает лишь 52% магнетита. Содержание углерода в полученных образцах составляло 7,7% по массе.

При проведении термогравиметрического анализа процесс восстановления гематита до магнетита в случае использования угля БАУ-А завершился при 700 °С

(рис. 1), в то время как в случае с углем «Медисорб» данный процесс прошел лишь наполовину.

Отличие условий процесса восстановления в установке от условий ДТГ анализа состояло в массе навесок и характере среды в реакторе печи. Масса образцов, загружаемых в реактор установки, составляла 2-10 г, что соответствует толщине слоя навески 10-30 мм, в то время как при ДТГ анализе масса навесок не превышала 240 мг, а толщина слоя образцов – не более 3 мм. ДТГ проводили в изолированном объеме таким образом, что все продукты реакции находились в реакторе в течение всего процесса восстановления, в то время как установка снабжена системой непрерывного подвода и отвода газа, что создает внутри реактора динамическую атмосферу движущегося газа. При максимальном расходе газа 90 л/ч данный режим обеспечивает вытеснение из реактора продуктов восстановления. Данные технологические особенности объясняют различие полноты протекания процессов восстановления в установке и в случае ДТГ анализа.

Результаты ДТГ в совокупности с результатами рентгеноструктурного и мессбауэровского анализов позволяет подтвердить вывод о том, что значительную роль в процессе восстановления играют органические добавки, используемые в качестве связующих компонентов в активированном угле.

Исследование образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что порошки оксидов железа представляют собой агломераты, состоящие из плотно агрегированных наноразмерных частиц. Агломераты частиц имеют форму остроугольных «сколов» размерами от 1 до 6 мкм, в то время как агрегаты имеют округлую форму и размеры от 60 до 120 нм.

Морфология частиц, полученных при температуре 600 – 700 °С с различным соотношением компонентов исходной смеси и с использованием различных марок активированного угля, имеет схожий характер (рис. 4)

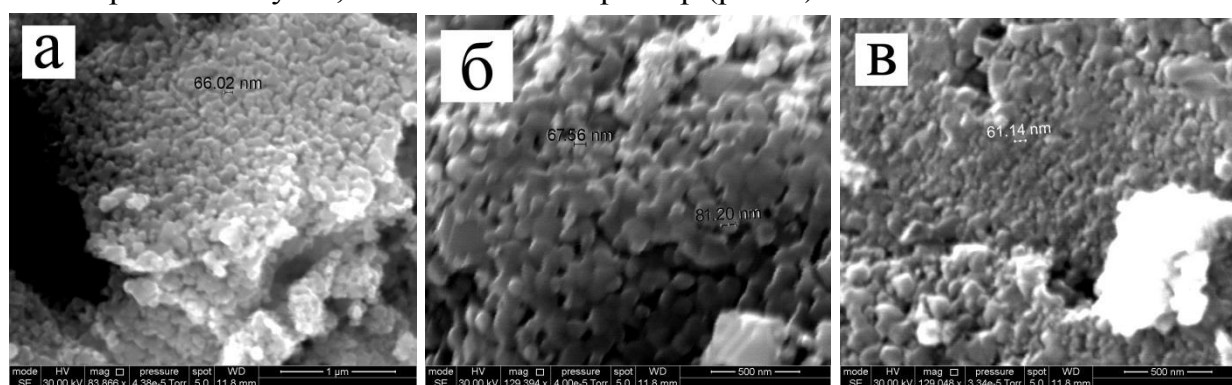


Рис. 4. Структура поверхности порошков оксидов железа: а – образец «10% Медисорб» (700 °С; аргон); б – образец «10% БАУ-А» (700 °С; аргон); в – образец «33% Медисорб» (400 °С, 600 °С; воздух)

Образцы имеют губчатую структуру поверхности агломератов. Высокие значения удельной поверхности образцов говорят о высокой пористости порошков.

Размер пор составляет около 10 нм (Рис. 4б). Спекание частиц происходит как за счет температурного воздействия, так и за счет влияния большой поверхностной энергии частиц.

Навески полученных порошков оксидов железа помещались в дистиллированную воду и обрабатывались ультразвуком в течение 20 мин. После обработки на дне оставалось около 80% частиц оксида. Надосадочная жидкость методом декантации была перенесена в отдельную колбу для последующего анализа. Полученная суспензия исследовалась при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС). Результаты исследования представлены на рис. 5.

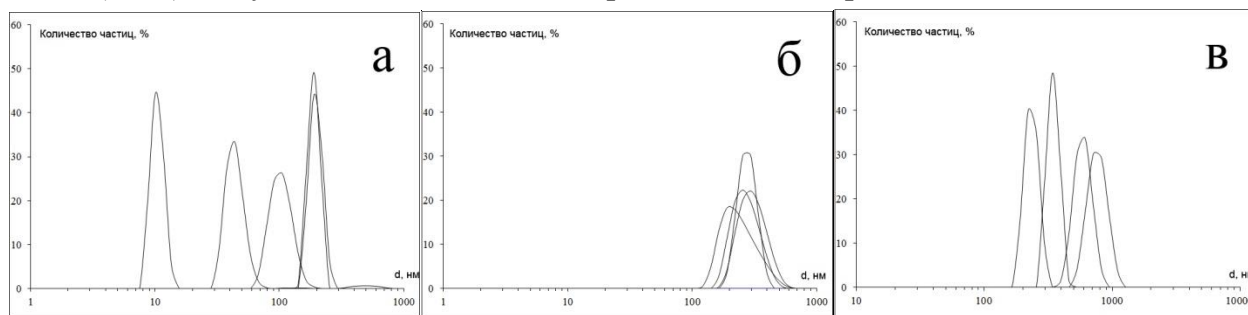


Рис. 5. Распределение частиц по размерам: а – образец «10% Медисорб» (700 °С; аргон); б – образец «10% БАУ-А» (700 °С; аргон); в – образец «33% Медисорб» (400 °С, 600 °С; воздух)

На графике относящимся к образцу с углем марки «Медисорб» (рис. 5а) видны пики, соответствующие частицам размером 10, 40, 100, 200 нм, а также небольшое количество частиц размером около 500 нм. Образец, полученный с углем марки БАУ-А (рис. 5б), содержит частицы размером от 150 до 400 нм. Третий образец (уголь марки «Медисорб») имеет в своем составе группы частиц размером 230, 350, 600 и 800 нм (рис. 5в). Наличие частиц 10 и 40 нм подтверждает предположение о том, что в составе порошков оксидов железа присутствуют неустойчивые агрегаты наночастиц.

Режим ступенчатого нагрева позволяет получить частицы размером от 230 до 800 нм, в то время как линейный нагрев до температуры 700 °С показал наличие в конечном продукте групп наночастиц размером 10 и 40 нм. Таким образом, линейный нагрев обеспечивает получение порошков необходимой полидисперсности для обеспечения требуемых характеристик цементных компаундов борсодержащих ЖРО АЭС.

В четвертой главе проводится сопоставление процессов восстановления гидроксида железа твердым углеродом и газообразным водородом с целью установления сравнительной эффективности процессов.

Получение нанодисперсных порошков железа проводилось на установке вертикального типа (Патент РФ №2058223 от 20.04.96). В качестве исходного сырья использовался искусственно полученный гидроксид железа с удельной поверхностью 50 м²/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 350-500 °С. Данный способ позволяет получать порошки железа с удельной поверхностью 95 м²/г и средним размером частиц 20 нм. Получаемые порошки пиррофорны и требуют пассивации.

При выдержке исходного сырья в потоке водорода при температуре 400 °С в течение 2 часов смесь имеет следующий состав: 80% Fe₃O₄, 10% Fe₂O₃ и 10% α-Fe. Таким образом, для получения смеси оксидов железа с высоким содержанием магнетита методом низкотемпературного водородного восстановления достаточно выдерживать гидроксид железа в течение 2 часов.

Загрузка гидроксида в реактор печи в сыром виде сокращает время этапа подготовки исходного сырья для процесса восстановления водородом вследствие отсутствия сушки и измельчения гидроксида железа в отличие от процесса подготовки сырья при углеродном восстановлении. Процесс водородного восстановления включает в себя выдержку исходного сырья при температуре 400 °С в течение 2 часов с последующим охлаждением полученного порошка и процессом пассивации. Остывание оксида железа, полученного методом углеродного восстановления, длится 3 часа, что объясняется более высокой температурой восстановления (700 °С).

Реакторы печей позволяют загрузить одинаковое количество навески исходного сырья – 400 г. При водородном восстановлении выход конечного продукта составляет 72,5%, а процесс восстановления твердым углеродом позволяет получать конечный продукт в количестве 91% от массы исходной смеси.

Процесс восстановления гидроксида железа углеродом в печи горизонтального типа протекает при температурах 400–700 °С 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 м²/г.

Работа с водородом в лабораторных условиях требует особых мер безопасности, включающих в себя: использование отдельного бокса под установку для получения нанодисперсного порошка с принудительной вентиляцией, наличие системы дожигания отработанного газа, установку датчиков газа и системы оповещения об утечках газов. Работа с оборудованием, использующим водород, требует наличия необходимой квалификации персонала. Данные факторы существенно усложняют процесс получения конечного продукта и увеличивают затраты на производство.

При сравнении производительности процессов получения порошковой композиции определяющим фактором является длительность процесса восстановления, которая составляет 5 часов при восстановлении углеродом и 4 часа в случае водородного восстановления. Процесс получения и подготовки исходного сырья происходит параллельно с процессом восстановления. За одну смену возможно осуществлять по 2 цикла получения порошков в обоих вариантах восстановления. За

один цикл восстановления твердым углеродом получается 364 г конечного продукта, а в случае водородного восстановления – 290 г. Таким образом, процесс углеродного восстановления гидроксида железа производительнее способа водородного восстановления в 1,3 раза, что объясняется выходом большего количества материала за один цикл и возможностью совмещения процесса получения исходного сырья и процесса восстановления. Разработанным методом восстановления гидроксида железа твердым углеродом на лабораторной установке можно получать до 182 кг готового продукта в год при условии работы установки в режиме двух циклов в одну смену.

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.

Разработанная технология 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 проведено исследование применения полученных порошков оксидов железа в качестве активаторов процесса кондиционирования борсодержащих ЖРО АЭС, повышающих эффективность процесса утилизации радиоактивных отходов.

Свойства борсодержащих ЖРО регулируются при помощи порошковой композиции полидисперсных магнитных оксидов железа с углеродом в ВЭО. Обработка проводится на опытно-промышленной установке. На рис. 6 приведены ИК-спектры борсодержащих ЖРО до и после обработки.

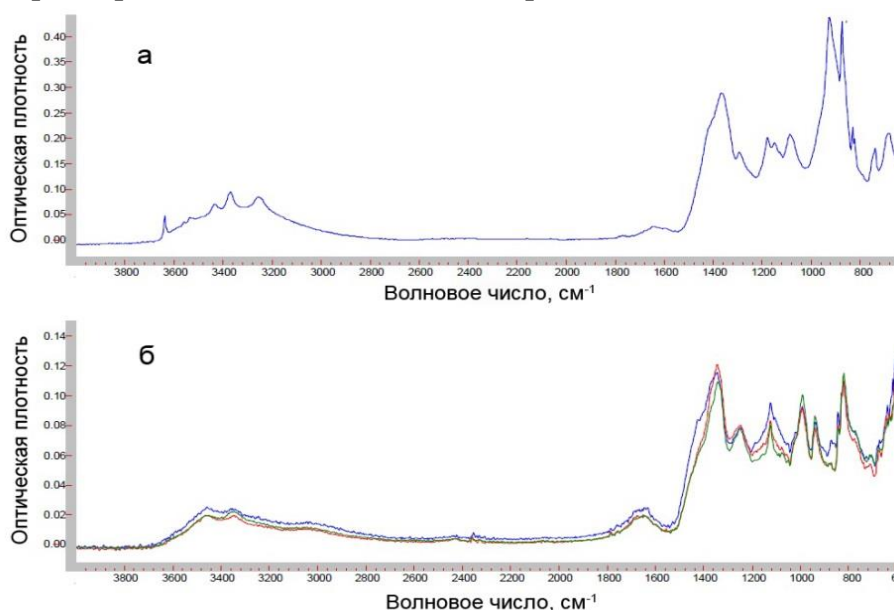


Рис. 6. Инфракрасные спектры проб борсодержащих ЖРО: а - до обработки; б - наложение ИК-спектров после 30, 60, 180-секундной электромагнитной обработки с магнитными порошками Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$

Спектры подтверждают изменения форм гидратных соединений бора во время обработки. За счет электромагнитного воздействия и диссоциации водородных связей кристаллогидратов и характерных для бора связей (B–O–B), магнитной и электрохимической активации воды происходят изменения кристаллических фаз и значений pH растворов. Так, в ИК-спектрах исчезли пики 3640 см^{-1} и 920 см^{-1} . Колебания 3640 см^{-1} соответствуют валентному колебанию свободной одиночной (концевой) связи –O–H. Кроме того, изменились пики в диапазоне от 1450 см^{-1} до 750 см^{-1} , отражающие состояние связей атомов бора. В ходе электромагнитной обработки ЖРО исчезла свободная (концевая) –O–H связь, произошло частичное разрушение кристаллогидратов, что способствует повышению pH.

Для определения влияния магнитных оксидов железа в смеси с углеродом, на изменения свойств раствора ортоборной кислоты (концентрация 50 г/л) были взяты образцы, приготовленные с использованием активированного угля «Медисорб» (33% и 50% в исходной смеси) при ступенчатом нагреве на воздухе (состав образцов приведен в таблице 4). Изменения значений pH и электропроводности растворов приведены в табл. 5.

Таблица 4. Фазовый состав образцов порошков оксидов железа

Наименование	Содержание фаз оксидов железа, масс. %			Содержание углерода, масс. %
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	
«50% Медисорб»	1,8	50,7	-	47,5
«33% Медисорб»	-	62,8	11,1	26,1

Таблица 5. Изменение свойств водных растворов ортоборной кислоты после ВЭО в зависимости от вида активатора

Вид активатора	pH	Электропроводность γ , мкСм/см ³
Без обработки ВЭО	3,35	119
«50% Медисорб»	5,73	2410
«33% Медисорб»	5,43	1260

При использовании наночастиц оксидов железа в качестве активаторов ВЭО растворов ортоборной кислоты водородный показатель pH повышается в 1,6 – 1,7 раза, а электропроводность в 10-20 раз в зависимости от состава исходной смеси. Использование порошков оксидов железа в качестве активаторов при электромагнитной обработке улучшает реакцию способность цементных минералов в присутствии растворов ортоборной кислоты.

Для исследования влияния дисперсности порошков оксидов железа на механические свойства цементных компаундов были приготовлены растворы боратных ЖРО с добавлением образца «50% Медисорб» и магнитного порошка оксидов железа, содержащего фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с размером частиц около 80 мкм. В качестве боратных ЖРО использовали реальный раствор ЖРО Нововоронежской АЭС с солесодержанием 50 г/л, полученный растворением плава солесодержанием 1000-1200 г/л. Были приготовлены следующие образцы:

1. образец без добавок и активации;

2. образец с 1 % магнитного порошка микронных размеров при магнитной активации в течение 3 минут;
3. образец с 0,5 % порошка «50% Медисорб» и 0,5 % магнитного порошка микронных размеров при магнитной активации в течение 3 минут.

Проводилось исследование электропроводности полученных цементных образцов, водородного показателя рН и прочности на сжатие. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры цементных растворов ЖРО с солесодержанием 50 г/л

Параметр	Без добавок и ВЭО	1% частицы 80 мкм ВЭО в течение 3 мин	0,5% «50% Медисорб» + 0,5% частицы 80 мкм ВЭО в течение 3 мин
Электропроводность, мкСм/см ³	40,0	42,7	43,2
Прочность при сжатии, МПа:			
На 7 сутки	9,93	10,98	15,96
На 14 сутки	10,47	11,11	17,44

Применение смесей порошков оксидов железа различной дисперсности при предварительной обработке борсодержащих ЖРО повышает 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.

При увеличении солесодержания растворов ЖРО Нововоронежской АЭС до 100 г/л реакционная способность растворов существенно ухудшается. Образцы без обработки порошками оксидов железа не затвердевают даже на 56 сутки, а добавка образца «10% БАУ-А» (состав приведен в табл. 7) в количестве 0,1% от массы цементного раствора ЖРО способствует быстрому схватыванию цементного состава (2 сутки), и на 28 сутки компаунды имеют прочность на сжатие 9,84 МПа (табл. 8).

Таблица 7. Фазовый состав образца порошка оксидов железа

Наименование	Содержание фаз оксидов железа, масс. %		Содержание углерода, масс. %
	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	
«10% БАУ-А»	43,9	48,4	7,7

Таблица 8. Параметры цементных растворов ЖРО с солесодержанием 100 г/л

Параметр	Без добавок и ВЭО	0,1% добавки «10% БАУ-А»; ВЭО в течение 3 мин
Сроки схватывания, сутки	>56	2
Прочность при сжатии, МПа: На 28 сутки	-	9,84

Проведенные испытания показали эффективность применения порошков оксидов железа в смеси с углеродом при утилизации ЖРО АЭС за счет сокращения сроков схватывания цементных растворов с 56 до 2 суток и набора ранней прочности затвердевшими компаундами. Полученная порошковая композиция полидисперсных оксидов железа с углеродом используется взамен применяемого ранее порошка,

содержащего наноразмерное железо, что делает процесс получения материала более экономичным.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы получения полидисперсных порошков оксидов железа на базе химико-металлургического способа с использованием в качестве восстановителя твердого углерода. Получены порошковые композиции полидисперсных магнитных фаз оксидов железа с осажденными на поверхности частицами углерода. Удельная поверхность полученных порошков достигает значений от 196 до 395 м²/г. 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 размером 200 – 500 нм.

2. Разработана ресурсосберегающая технология получения порошковых композиций полидисперсных оксидов железа с углеродом восстановлением наноразмерного исходного сырья твердым углеродом. По сравнению с низкотемпературным водородным восстановлением разработанная технология является более экономичной, безопасной и более производительной.

3. Разработанная технология позволяет получать на лабораторной установке горизонтального типа до 182 кг готового продукта в год, что в 1,3 раза больше, чем при восстановлении водородом. Это достигается за счет более высокого выхода годного материала за один цикл. Себестоимость получаемого продукта в лабораторных условиях на установке горизонтального типа при использовании данного процесса составляет 5,2 руб./г, а при водородном восстановлении – 6,4 руб./г.

4. Применение метода Ритвельда в сочетании с расчетом параметров элементарных ячеек кристаллической решетки и предварительной оценкой массовых долей магнетита и маггемита позволяет установить количественное содержание компонентов в смеси магнетит-маггемит по данным рентгеноструктурного анализа. Применение данной методики позволяет контролировать фазовый состав получаемого продукта и корректировать условия синтеза.

5. Проведенное сравнение процесса восстановления с применением в качестве восстановителей различных видов угля и органических соединений показало, что более эффективным является использование активированного угля марки «Медисорб», представляющего собой смеси высокодисперсного активированного угля с органическими соединениями, что позволяет повысить выход целевого продукта с 56%, в случае применения чистого активированного угля, до 92%.

6. Увеличение дисперсности исходных компонентов позволило разработать ресурсосберегающую технологию, снизить температуру начала процесса восстановления по сравнению с восстановлением грубодисперсного рудного сырья. 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 °С, в отличие от крупнодисперсного сырья, которое восстанавливается при температуре от 700 °С.

7. Использование полученной порошковой композиции для иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС низкой и средней активности позволяет сократить технологический цикл процесса утилизации отходов, уменьшить объемы кондиционируемых ЖРО и повысить прочностные характеристики отвержденных цементных компаундов. Порошковая композиция полидисперсных оксидов железа с углеродом, выступающая в роли неотделяемых активаторов процесса цементирования ЖРО, подобно порошкам, содержащим наноразмерное железо, позволяет сократить сроки твердения компаундов с 56 до 2 суток.

8. Порошковая композиция способствует увеличению прочности получаемых цементных составов, а также способствует набору ранней прочности компаундов. Отвержденные цементные компаунды обладают прочностью на сжатие в 1,2-1,6 раза превосходящую прочность составов без обработки, составляющую 9,93 МПа.

9. Использование полученной порошковой композиции полидисперсных оксидов железа с углеродом позволяет сократить эксплуатационные расходы по иммобилизации ЖРО за счет уменьшения производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, сокращения времени затвердевания, уменьшения объема утилизируемых отходов, сокращения затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО, что делает процесс утилизации экономически более эффективным.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Теплов О.А., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., **Федотов М.А.**, Фолманис Ю.Г. Процессы восстановления наноразмерного гематита водородом // Перспективные материалы, 2014, №9, с. 53-58.

2. **Fedotov M.A.**, Gorbunova O.A., Fedorova O.V, Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // IOP Conference Series: Material Science and Engineering, 2015, V. 81. 012063.

3. **Федотов М.А.**, Дзидзигури Э.Л., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Получение наноразмерных оксидов железа для кондиционирования жидких радиоактивных отходов // Наноинженерия, 2015, №8, с. 3-8.

4. Теплов О.А., **Федотов М.А.**, Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Процессы восстановления наноразмерного гематита углеродом // Перспективные материалы, 2015, №10, с. 73-79.

5. Михайлова А.Б., Сиротинкин В.П., **Федотов М.А.**, Корнеев В.П., Шамрай В.Ф., Коваленко Л.В. Количественное содержание маггемита и магнетита в их смесях рентгенофазовыми методами // Материаловедение, 2015, №9, с. 36-41.

6. **Федотов М.А.** Исследование способа получения магнитных фаз оксида железа // *Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы*, Москва, 2012, с. 117-118.

7. **Федотов М.А.** Исследование процесса получения оксидов железа // *Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*, Москва, 2012, с. 351.

8. Горбунова О.А., **Федотов М.А.**, Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Магнитные фазы оксидов железа для цементирования ЖРО с электромагнитной обработкой в вихревом слое // *Материалы научно-технического семинара молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН «Обращение с радиоактивными отходами»*, Сергиев Посад, 2013, с. 60-62.

9. **Федотов М.А.** Исследование процесса синтеза магнитных частиц оксида железа восстановлением активированным углем // *Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*, Москва, 2013, с. 275.

10. **Федотов М.А.** Разработка способа получения наноразмерных магнитных фаз оксидов железа для использования в ядерной энергетике при цементации жидких радиоактивных отходов // *Осенний финал по программе «У.М.Н.И.К.» РАН – 2013. Сборник тезисов*, Москва, 2013, с. 52-53.

11. **Федотов М.А.** Исследование процесса получения магнитных оксидов железа восстановлением различными видами углерода // *Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*, Москва, 2014, с. 348-349.

12. **Федотов М.А.**, Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Процесс восстановления наноразмерного гидроксида железа углеродом // *Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, Суздаль, 2014, с. 279-281.

13. **Федотов М.А.** Синтез наноразмерных регуляторов процесса кондиционирования жидких радиоактивных отходов // *Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*, Москва, 2015, с. 379-380.

14. Горбунова О.А., Федорова О.В., Соболев А.И., Крупская В.В., Доржиева О.В., **Федотов М.А.** Механизм воздействия боратных солей на формирование цементной матрицы при отверждении ЖРО ВВЭР // *Сборник материалов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015»*, Железногорск, 2015, с. 254.