

На правах рукописи



Данилов Сергей Сергеевич

**Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации
радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная гидролитическая
и радиационная устойчивость**

02.00.14 – Радиохимия

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный руководитель:

Стефановский Сергей Владимирович

д.х.н., профессор, зав. лабораторией радиозэкологических и радиационных проблем, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Винокуров Сергей Евгеньевич

к.х.н., в.н.с., зав. лаборатории радиохимии, ФГБУН ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты:

Очкин Александр Васильевич

д.х.н., профессор кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии, ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Петров Владимир Геннадиевич

к.х.н., доцент кафедры радиохимии химического факультета, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

ФГУП «Производственное объединение «Маяк», г.Озёрск

Защита состоится 14 марта 2019 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте института в разделе Диссертации (http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2018-2019/Кандидатские/Данилов/Диссертация_Данилов_CC.pdf). Текст диссертации размещён на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 201 г

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук

Елена Александровна Захарченко

Общая характеристика работы

Одним из факторов, влияющих на перспективы дальнейшего развития ядерной энергетики, является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Наиболее опасными являются высокоактивные отходы (ВАО), содержащие продукты деления (ПД) ядерного топлива (прежде всего РЗЭ), активированные продукты коррозии материалов оборудования, не извлечённые компоненты топлива, а также долгоживущие высокотоксичные трансурановые элементы (ТУЭ).

В России единственной, доведенной к настоящему времени до стадии промышленного применения технологий иммобилизации ВАО является остекловывание с использованием алюмофосфатного стекла. При этом остаётся актуальным вопрос обеспечения возможности отверждения новых, ранее не перерабатывавшихся видов отходов, состав которых может значительно различаться, в том числе накопленных при реализации оборонной программы СССР. Такие отходы содержат повышенные концентрации железа. Кроме того, ранее в ГЕОХИ РАН созданы научные основы технологии переработки ОЯТ в слабокислых растворах нитрата железа [1], поэтому содержание железа в полученных в результате возможной реализации этой технологии ВАО также будет высоким.

Таким образом, актуальность настоящего исследования заключается в необходимости определения влияния железа на алюмофосфатную стекломатрицу, в том числе выяснение условий формирования фаз и последующего стеклообразования в процессе высокотемпературной переработки и локализации элементов ВАО, прежде всего редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов, в структуре стекла и кристаллических фазах стеклокристаллических матриц, а также определение скоростей выщелачивания компонентов.

Цель работы:

Исследование натрий-алюмо-железо-фосфатной стекломатрицы, содержащей редкоземельные и актинидные элементы. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

¹ Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В. и др. Растворение ОЯТ ВВЭР-1000 в слабокислом растворе нитрата железа и извлечение актинидов и редкоземельных элементов растворами ТБФ //Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – №. 3. – С. 229-233.

- выбор оптимального состава стекломатрицы, обладающей высокой кристаллизационной, гидролитической и радиационной устойчивостью
- изучение влияния РЗЭ на структуру и свойства стекломатрицы оптимального состава
- исследование поведения урана при иммобилизации в стекломатрицу
- оценка эффективности иммобилизации весовых количеств трансурановых элементов (Np, Pu, Am) в стекломатрицу

Научная новизна работы:

Впервые установлено, что эквимольное замещение алюминия на железо в составе алюмофосфатного стекла позволяет повысить кристаллизационную и гидролитическую устойчивость стекла.

Выбран оптимальный состав матрицы, обладающий высокой гидролитической устойчивостью, устойчивостью к кристаллизации и облучению электронами до дозы 10^6 Гр.

Показано, что присутствие до 9,1 масс.% РЗЭ не ухудшает кристаллизационной и гидролитической устойчивости закалённых стёкол выбранного оптимального состава.

Систематически изучены фундаментальные аспекты поведения урана в выбранной стекломатрице, в том числе показано, что предел растворимости оксида урана в стекле не менее 42,9 масс.%, а также обнаружено присутствие урана в стекломатрице в нескольких состояниях окисления.

Установлено, что в стекле Np находится в форме Np(V) и Pu в форме Pu(IV) и Pu(III), что обуславливает более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu, при этом сохраняя соответствие нормативным требованиям.

На защиту выносятся:

- 1) Оптимальный состав НАЖФ стекломатрицы, перспективной для иммобилизации ВАО.
- 2) Экспериментальные данные по фазовому составу, структуре и характеристикам гидролитической устойчивости НАЖФ стёкол, содержащих до 9,1 масс.% оксидов РЗЭ и 50 масс.% оксидов урана. Данные о состоянии окисления структурообразующих элементов стекла, РЗЭ и урана.

- 3) Данные о поведении нептуния, плутония и америция при иммобилизации в НАЖФ стекле, в том числе сведения о состоянии окисления и скорости выщелачивания ТУЭ.

Апробация работы

Основные результаты, полученные при подготовке диссертации, обсуждались на следующих конференциях: IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018), Международная конференция «Стекло: наука и практика» GlasSP 2017 (Санкт-Петербург, 2017), Седьмая Российская школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2016) V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016), XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016), VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015), XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015» (Москва, 2015).

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ в периодических изданиях, в том числе 8 статей в журналах из списка ВАК, а также 8 тезисов докладов на Российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальных глав, заключения, списка используемых литературных источников из 153 наименований. Материал работы изложен на 127 страницах печатного текста, включает 30 рисунков и 24 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулирована ее цель и основные задачи.

В главе 1 (Литературный обзор) дана краткая характеристика и состав образующихся РАО, в том числе ВАО. Охарактеризована мультибарьерная стратегия при долговременном хранении ВАО. Приведены требования, предъявляемые к консервирующим матрицам для ВАО, и приведён краткий обзор по применяемым в настоящее время матрицам. Подробно рассмотрены используемые типы стекол и их достоинства при иммобилизации РАО. Приведены основные механизмы взаимодействия отверждённых форм ВАО с растворами. Отмечено, что основным параметром, определяющим интенсивность взаимодействия и характеризующим количественный переход радионуклидов в раствор, является скорость выщелачивания.

В главе 2 (Экспериментальная часть) приведены сведения о реактивах, материалах и радионуклидах, использованных в работе. Описаны методики синтеза и проведения экспериментов по исследованию фазового состава, структуры анионного мотива, степени окисления элементов стекла, радиационной и гидролитической

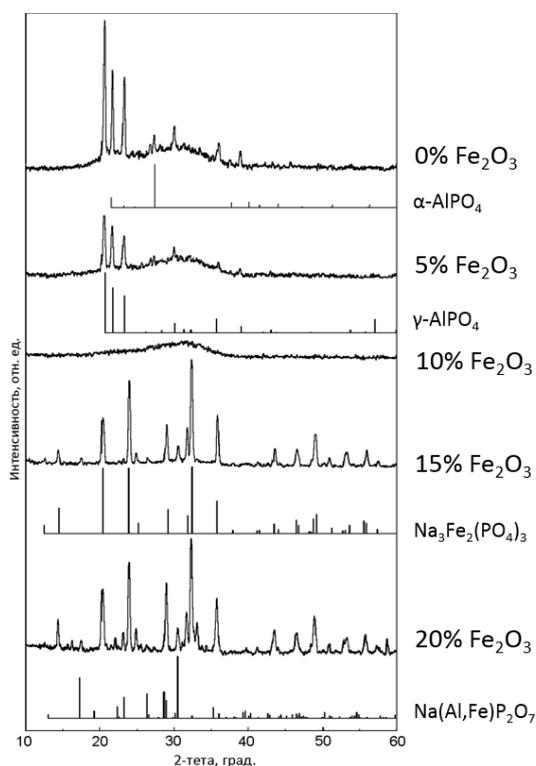


Рисунок 1. Рентген-дифрактограммы отожженных образцов

устойчивости. При выполнении описанных работ были применены современные физико-химические методы анализа, в том числе спектрометрические, микроскопические, а также основанные на рентгеновском и синхротронном излучении.

Глава 3 посвящена поиску оптимального состава НАЖФ матрицы, обладающей высокой кристаллизационной, радиационной и гидролитической устойчивостью. Были синтезированы образцы закаленных и отожженных стекломатериалов следующих составов, мол. %: 40 Na₂O, (20-x) Al₂O₃, x Fe₂O₃, 40 P₂O₅, где x=0, 5, 10, 15, 20.

Все закалённые образцы рентгеноаморфны и однородны, таким

образом замена оксидов алюминия на железо не приводит к кристаллизации. При этом после отжига образцы частично закристаллизовались, кроме образца с мольным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1$, оставшегося аморфным (рис. 1). Неизменность стеклоподобной структуры закалённых образцов при замещении Al на Fe подтверждена при изучении анионного мотива образцов. Так, характер колебательных спектров закаленных образцов содержащих железо не претерпевает существенных изменений и положение максимумов полос поглощения в спектрах остается практически неизменным (рис. 2а).

При этом отмечено, что только спектр отожжённого образца с 10 мол.% Fe_2O_3 (рис. 2б) имеет вид, типичный для стеклообразного состояния. В спектрах образцов с 0 и 5 мол.% Fe_2O_3 отмечается заметное сужение полос поглощения по сравнению со спектрами закаленных образцов, а в спектрах образцов 15 и 20 мол.% Fe_2O_3 имеет место расщепление полос из-за снятия вырождения с валентных и деформационных колебаний вследствие кристаллизации стекол.

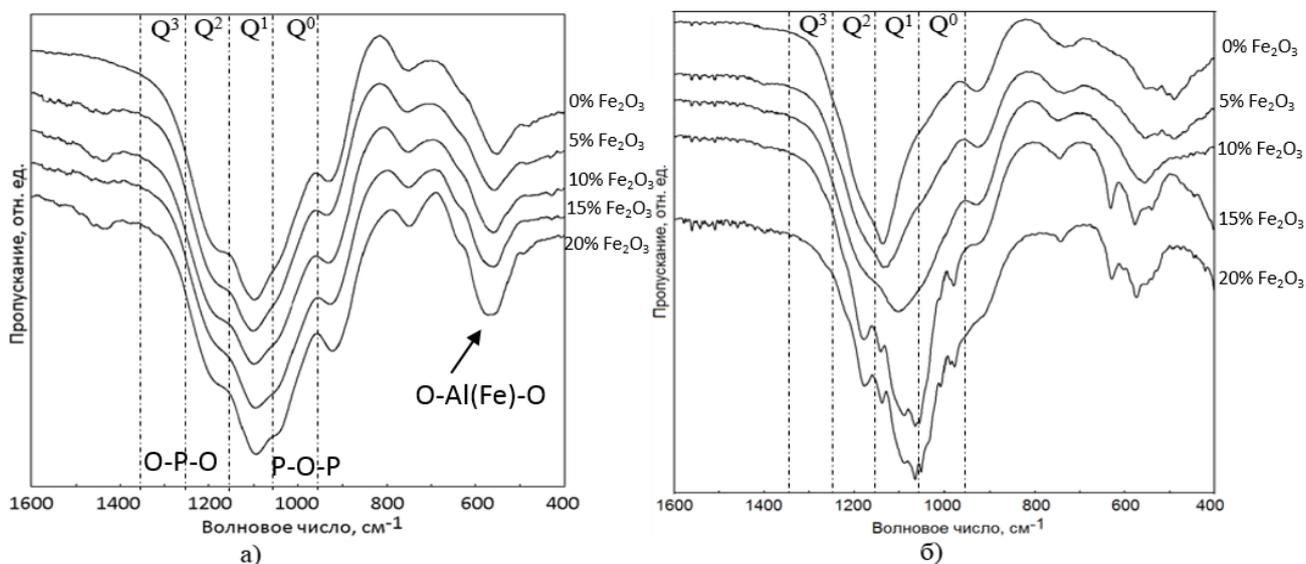


Рисунок 2. ИК спектры закаленных (а) и отожженных (б) образцов

Таким образом, наиболее кристаллизационно устойчивым является состав с эквимольным содержанием оксидов железа и алюминия.

Установлено, что облучение ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до поглощенной дозы 1 МГр закалённого стекла с 10 мол.% Fe_2O_3 не приводит к заметным изменениям в строении структурной сетки стекла. Спектры облучённых стекол незначительно изменились, в диапазоне ниже 700 см^{-1} и $3600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Этот факт также подтверждается теми же позициями и интенсивностями максимумов полос в спектрах. Изменения в диапазоне низких волновых чисел ($<700\text{ см}^{-1}$), где присутствуют полосы валентных колебаний в присутствующих октаэдрических группах FeO_6 и AlO_6 , показывают, что радиационные эффекты оказывают влияние на связь алюминий-кислород и, возможно, железо-кислород в анионном мотиве стекла, хотя и в незначительной степени. Изменения под действием излучения в диапазоне волновых чисел $3600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ вызваны накоплением продуктов радиолиза структурно-связанной и абсорбированной воды в стеклах.

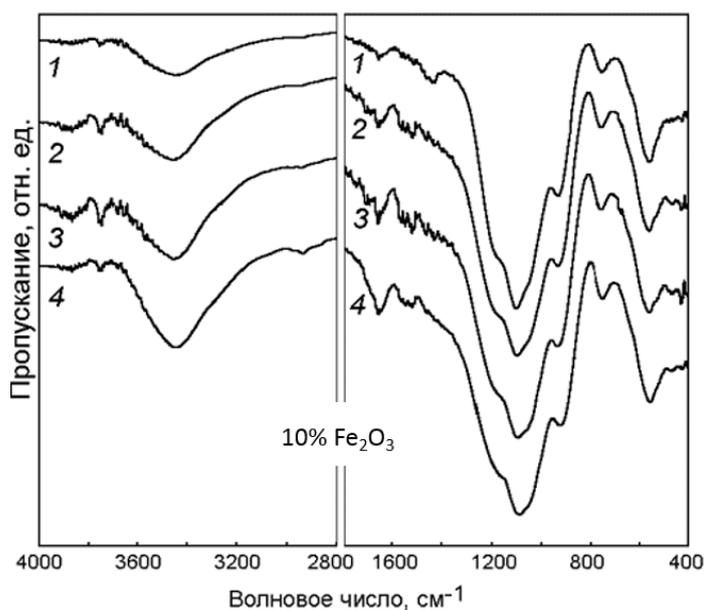


Рисунок 3. ИК спектры необлученного (1) стекла с 10 мол. % Fe_2O_3 и после облучения ускоренными электронами с энергией 8 МэВ до доз 0,1 (2), 0,5 (3) и 1,0 (4) МГр.

Близкие значения скоростей выщелачивания всех элементов из исследуемых образцов быстро снижается, что обусловлено обеднением поверхностного слоя образцов и может свидетельствовать о постепенном образовании на поверхности малорастворимого диффузионного слоя, препятствующего дальнейшему выщелачиванию элементов (рис. 4).

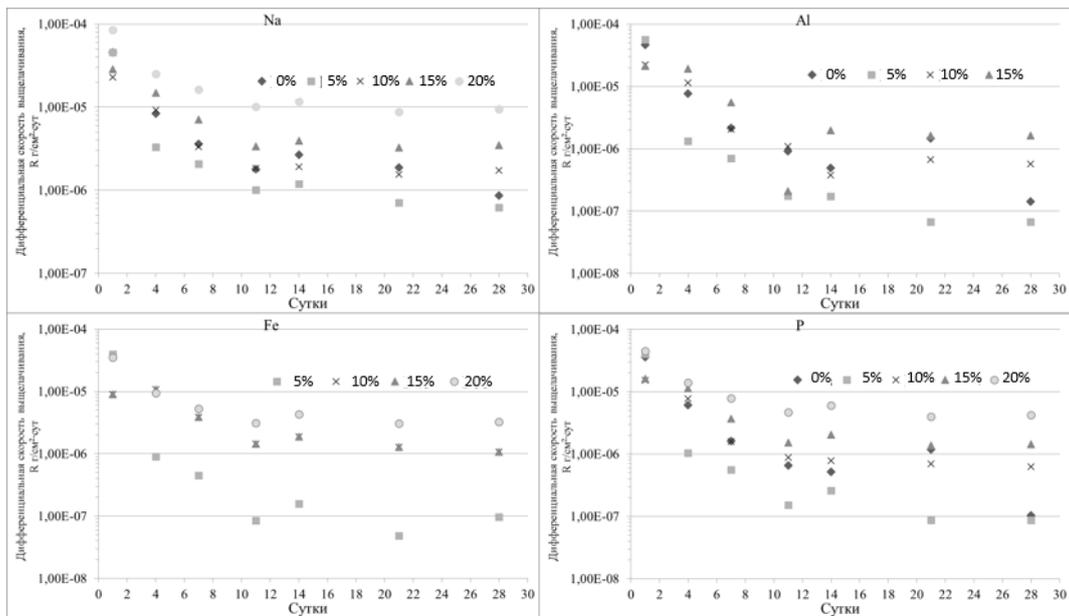


Рисунок 4. Дифференциальная скорость выщелачивания компонентов закалённых стёкол

Скорости выщелачивания элементов из частично закристаллизованных образцов в сравнении с закаленными – увеличиваются, за исключением образца 10 мол.% Fe_2O_3 (рис. 5). Кристаллизация приводит к удалению некоторых количеств Al_2O_3 и P_2O_5 из остаточного стекла и в результате химическая устойчивость отождённых стёкол снижается.

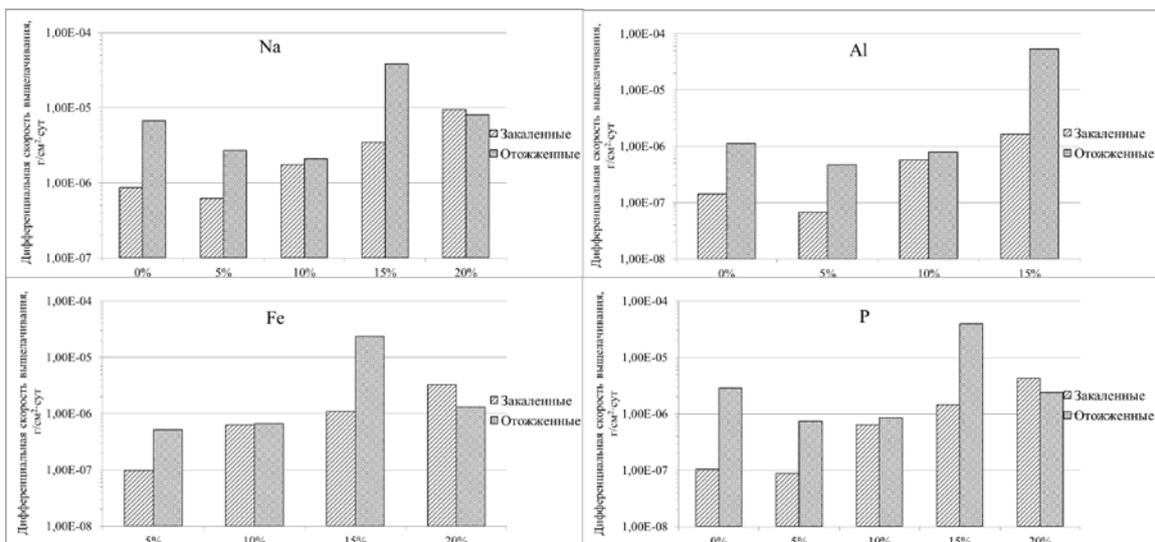


Рисунок 5. Сравнение дифференциальной скорости выщелачивания закалённых и отождённых образцов на 28-е сутки

Таким образом оптимальным составом стекла, выбранным для дальнейших исследований, является мол. %: 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅,

Глава 4 посвящена изучению влияния РЗЭ на структуру и свойства стекломатрицы выбранного оптимального состава. Образцы закалённых стёкол, в которые вводили оксиды РЗЭ, в том числе в степенях окисления (II, III, IV), рентгеноаморфны. При изучении отожжённых образцов показано, что фазовый состав зависит от типа РЗЭ (рис. 6).

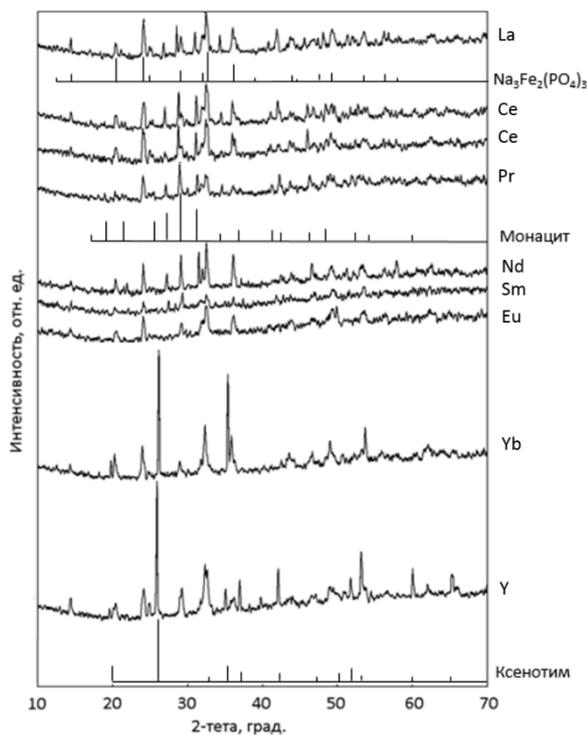


Рисунок 6. Рентген-дифрактограммы отожженных образцов с РЗЭ

структурой ксенотима. Следует отметить, что кристаллические фазы монацит и ксенотим, образованные в НАЖФ матрице, рассматриваются как возможные вмещающие фазы для актинидов и лантанидов ВАО.

Введение оксидов РЗЭ не оказывает существенного влияния на структуру анионного мотива образцов стекла, однако при этом снижая степень полимеризации структурной сетки стекла, что отражается в уменьшении отношений мостиковых и не мостиковых фосфорнокислородных связей.

Основные стеклообразующие элементы – натрий, алюминий, фосфор – находятся в типичных для них состояниях окисления, а РЗЭ – в состоянии окисления

В отожженных образцах помимо стеклофазы присутствуют только две кристаллические фазы – ортофосфат РЗЭ и ортофосфат натрия-алюминия-железа (Na₃(Fe,Al)₂(PO₄)₃), причем с увеличением атомного номера РЗЭ относительное содержание фазы ортофосфат натрия-алюминия-железа в закристаллизованном стекле уменьшается, что, возможно, связано с понижением вязкости расплавов и ускорением фазового разделения. В образцах с легкими РЗЭ (La, Ce, Pr, Eu, Gd) доминирующая фаза имеет структуру монацита, а в образцах с иттрием и тяжелыми РЗЭ (Ть...Lu) – фаза со

(III) (рис.7) независимо от их состояния в введённых оксидах, а железо – преимущественно в виде Fe(III). В кислородных спектрах всех изученных образцов соотношение площадей под линиями примерно одинаково и составляет (75-80): (20-25) (рис. 7в), что соответствует пирофосфатной структуре анионного мотива сетки стекла.

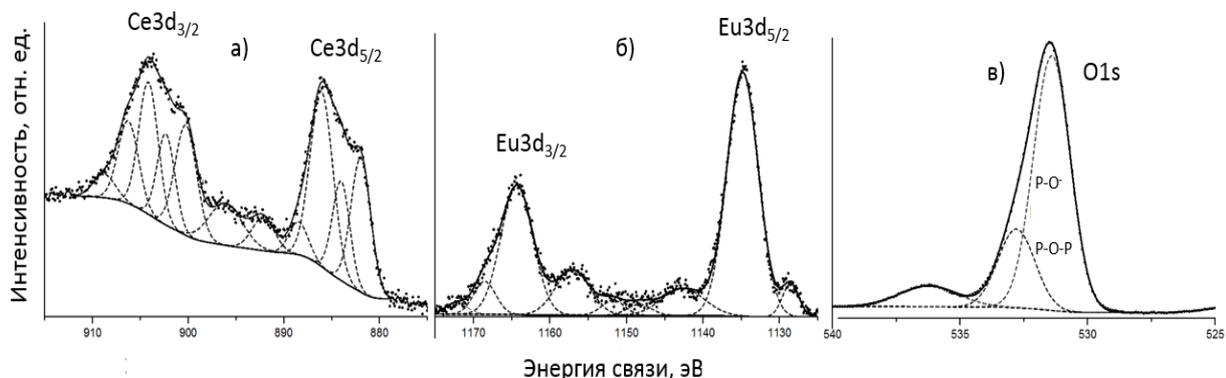


Рисунок 7. Спектры РФЭС образцов стекла с Ce(III) (а); Eu(III) (б), и кислорода (O1s, в) в стеклах

Отмечено, что содержание до 9,1 масс.% оксидов РЗЭ не ухудшает гидролитическую устойчивость закалённых стёкол. Однако, выделение кристаллических фаз в стеклах при отжиге приводит к увеличению в 2-40 раз скорости выщелачивания структурообразующих компонентов из стекломатериалов, что вероятно обусловлено образованием легкорастворимой фазы смешанного ортофосфата ($\text{Na}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{PO}_4)_3$). При этом, показана низкая скорость выщелачивания РЗЭ ($(0,2-1,4) \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут), даже пот 90 °С (РСТ) независимо от степени закристаллизованности образцов стекла, что связано с образованием устойчивых РЗЭ-содержащих фаз со структурой монацита или ксенотима. Можно предположить, что данные фазы даже в случае раскристаллизации стекла позволят удерживать РЗЭ и не допустить ухудшение свойств матрицы при длительном хранении.

Глава 5 посвящена изучению влияния урана и ТУЭ на состав, структуру и свойства стекла.

Образцы ураносодержащих стекол, полученные закалкой расплавов, были визуально прозрачными и рентгеноаморфными. При отжиге в стеклах формируется вторая фаза (фаза 2 на рис. 8) ортофосфата натрия-железа $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Такое поведение стекол можно связать с протеканием окислительно-восстановительных

реакций между ионами уранила и железа типа $(\text{UO}_2)^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow (\text{UO}_2)^+ + \text{Fe}^{3+}$ и вытеснению избытка ионов Fe^{3+} в отдельную фазу.

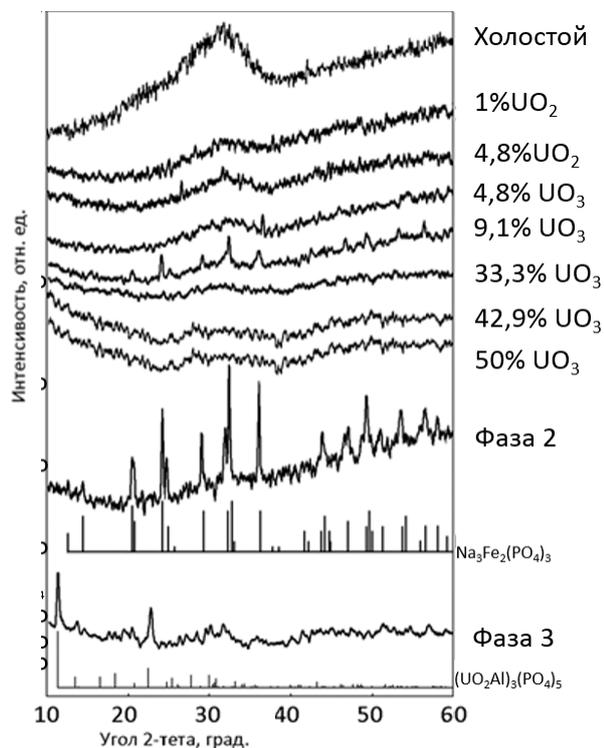


Рисунок 8. Рентген-дифрактограммы отожженных урансодержащих стекол

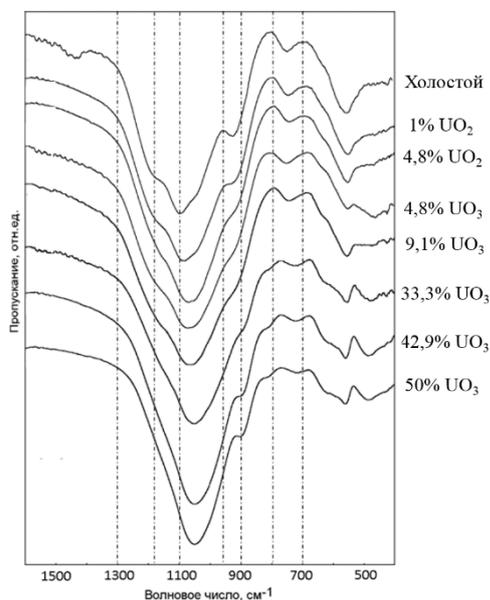


Рисунок 9. ИК спектры урансодержащих стекол после закалки

расстояния в первой координационной сфере урана (табл. 1). Вероятно, в образцах стекла присутствуют U(VI) и U(V) в искаженном октаэдрическом окружении. Вторая координационная сфера урана для всех стекол характеризуется одним межатомным

При отжиге образца стекла, содержащего 50 масс.% UO_3 , выделяется фаза, близкая по рентгеновским данным к ортофосфату алюминия-уранила (фаза 3 на рис. 6.), что указывает на достигнутый предел растворимости урана в полученном стекле. Таким образом растворимость оксида урана в стекле не менее 42,9 масс.%.

При введении в стекла оксидов урана в их анионном мотиве (рис. 9) происходят изменения, связанные с формированием собственной полианионной структуры урана и возникновения колебаний связей $\text{O}=\text{U}^{\text{VI}}=\text{O}$ и $\text{O}=\text{U}^{\text{V}}-\text{O}$ (дополнительные полосы: $\sim 945 \text{ см}^{-1}$, 880 см^{-1} и $\sim 810 \text{ см}^{-1}$).

На основе моделирования Фурье трансформантов рентген абсорбционных спектров, установлено присутствие в структуре образца, содержащего 1 масс.% UO_2 , одного межатомного расстояния $\text{U}-\text{O}$ ($\sim 2,25 \text{ \AA}$, $\text{КЧ} \approx 6$), что соответствует урану в форме U(IV) , в слабоискаженном октаэдрическом кислородном окружении. В остальных образцах наблюдаются два межатомных

расстоянием от иона урана до ближайшего структурообразующего иона и составляет около 3 Å. Структурообразующим ионом, вероятно, является P^{5+} , что также указывает на значительную деформацию уран-кислородных и фосфор-кислородных полиэдров.

Таблица 1. Результаты математического моделирования параметров 1 и 2 координационных сфер урана

Оксид	R1-1(U-O)	N1-1(U-O)	R1-2(U-O)	N1-2(U-O)	R2(U-Me)	N2(U-Me)
1% UO_2	-	-	2,25	5,8	2,89	2,4
4,8% UO_2	1,74	0,7	2,21	5,3	3,00	1,6
4,8% UO_3	1,68	0,6	2,24	4,8	2,94	1,1
9,1% UO_3	1,73	1,3	2,26	4,4	2,92	0,8
33,3% UO_3	1,75	1,4	2,19	3,1	3,08	0,0

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 10) обнаружено, что при введении урана в стекло в форме диоксида урана или уранилнитрата, уран присутствует в синтезированных образцах в основном как U(VI) и U(V), образуя по мере увеличения его концентрации собственную полианионную структуру из цепей ионов UO_2^{2+} и UO^{2+} , что в результате приводит к снижению выщелачивания ионов урана, а слабо связанных с ними ионов натрия, хотя и снижается, но в меньшей степени, до определенного предела –33,3 масс.%. При дальнейшем повышении концентрации UO_3 образуется уже полианионная структура стёкол из алюможелезосфатной сетки и практически не связанных с ней уран-кислородных цепей с доминирующим U(VI).

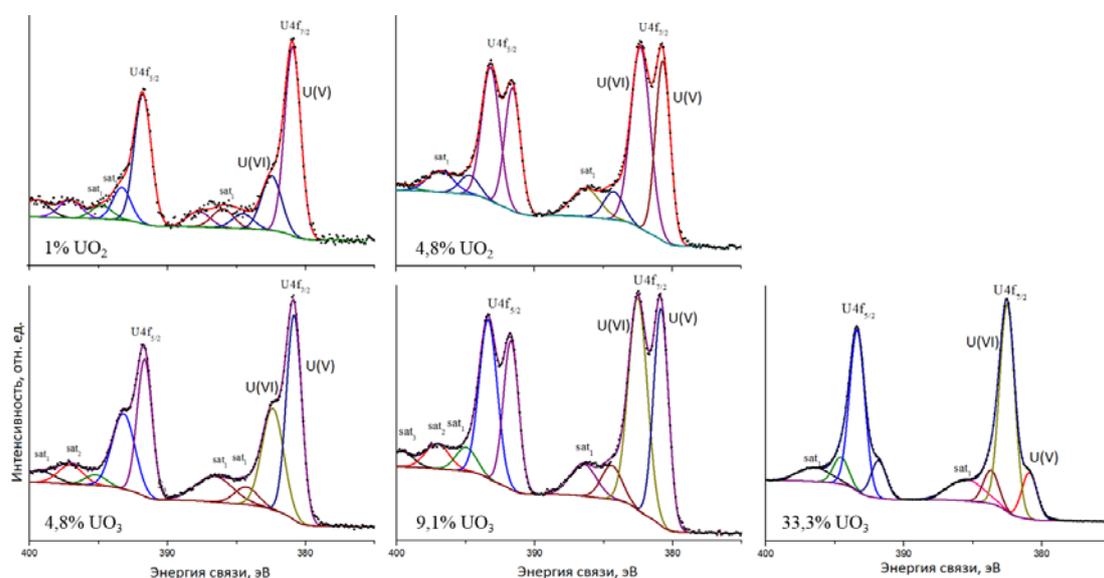


Рисунок 10. РФЭС урана стёклах и их компьютерное разложение.

Установленная зависимость (рис. 11) величин скорости выщелачивания для урана от состава стекол. Уран присутствует в синтезированных образцах в основном как U(VI) и U(V), образуя по мере увеличения его концентрации собственную полианионную структуру, что в результате приводит к снижению выщелачивания урана, а слабосвязанных с ними ионов натрия, хотя и снижается, но в меньшей степени.

Таким образом введение оксидов урана до 33,4 масс.% не приводит к снижению гидролитической устойчивости стекол при повышенной температуре. Так скорость выщелачивания основных структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P), находится на том же низком уровне [2].

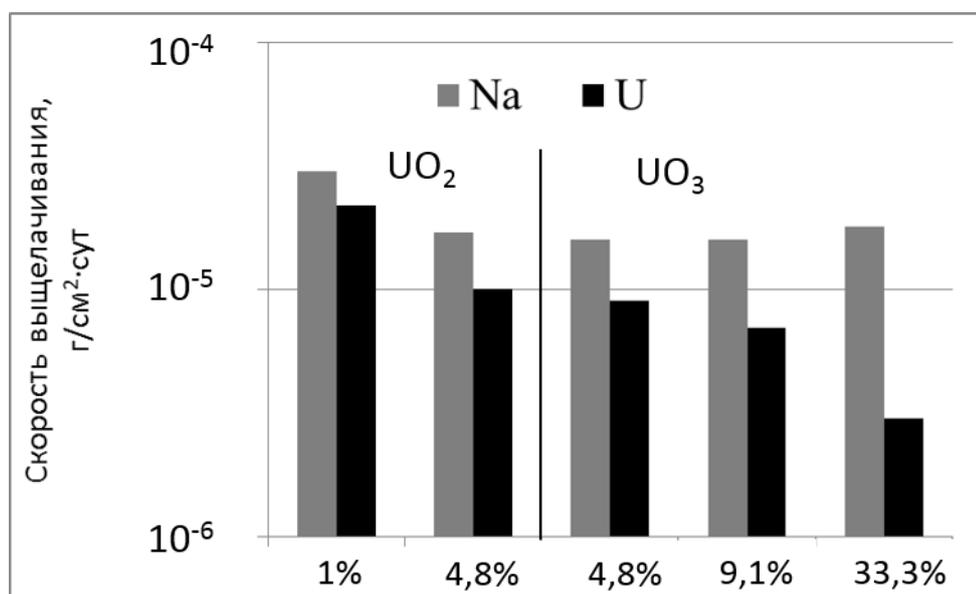


Рисунок 11. Скорость выщелачивания урана из образцов стекла

Синтезированы НАЖФ стекла, допированные ²³⁷Np, ²³⁹Pu и ²⁴¹Am. Показано, что спектр Pu4f-электронов стёкол состоит из двух основных дублетов, обусловленных спин-орбитальным расщеплением (рис. 12). Величина спин-орбитального взаимодействия составляет 12,7 эВ и не зависит от валентного состояния или атомной среды. Отмечено, что каждая линия дуплета 4f в свою очередь дополнительно разделена на два пика, что указывает на одновременное присутствие двух различных степеней окисления Pu. Установлено, что энергии связи Pu4f_{7/2} (424,7 и 427,2 эВ, рис. 12a) в образце близки к литературным данным для оксидов Pu₂O₃ и PuO₂ (424,6 и 426,7 эВ, соответственно). Установлено, что величина спин-орбитального взаимодействия

² Day D., Wu Z., Ray C. et al., Chemically durable iron phosphate glass wasteforms. J. Non-Cryst. Solids 241(1), 1–12 (1998)

$\text{Np}4f$ -электронов составляет 11,7 эВ (рис. 12б), а энергия связи $E_b(\text{Np}4f_{7/2}) - 404,2$ эВ, что сравнима с величиной связи ионов Np^{4+} ($E_b = 404,0$ эВ) в спектре боросиликатного стекла и нестехиометрическом оксиде нептуния NpO_x ($E_b = 403,8$ эВ). Следует отметить, что данная величина меньше, чем в соединениях с Np^{6+} ($E_b = 405,2$ эВ). Таким образом, нептуний на поверхности приготовленных стёкол находится преимущественно в форме Np(IV) . Плечо со стороны высоких энергий связи (405,5 эВ) можно связать с присутствием небольшого количества Np(V) , скорее всего в нептуноильной форме NpO_2^+ .

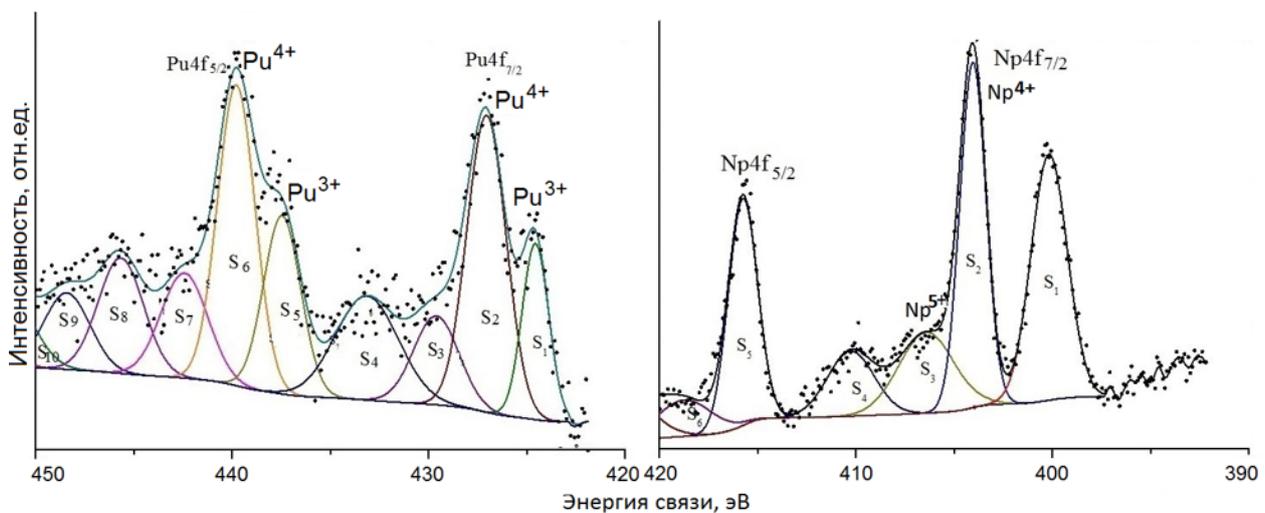


Рисунок 12. Рентгеновские фотоэлектронные спектры стекол с Pu(а) и Np(б)

Изучена гидролитическая устойчивость закалённых стекол выбранного нами оптимального состава (мол.%): 40 Na_2O , 10 Al_2O_3 , 10 Fe_2O_3 , 40 P_2O_5 , допированных 0,5 масс.% Np, Pu и 0,001 масс.% Am.

Определены дифференциальные скорости выщелачивания Np, Pu и Am (рис. 13) в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003, которые составляют для Np, Pu и Am, г/(см²сут): в первые сутки контакта с дистиллированной водой $1,5 \cdot 10^{-7}$; $2,1 \cdot 10^{-8}$ и $2,4 \cdot 10^{-8}$, соответственно; уменьшаются через 7 суток до $3,1 \cdot 10^{-8}$; $5,7 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-8}$, соответственно, на 30-е сутки до $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$, соответственно.

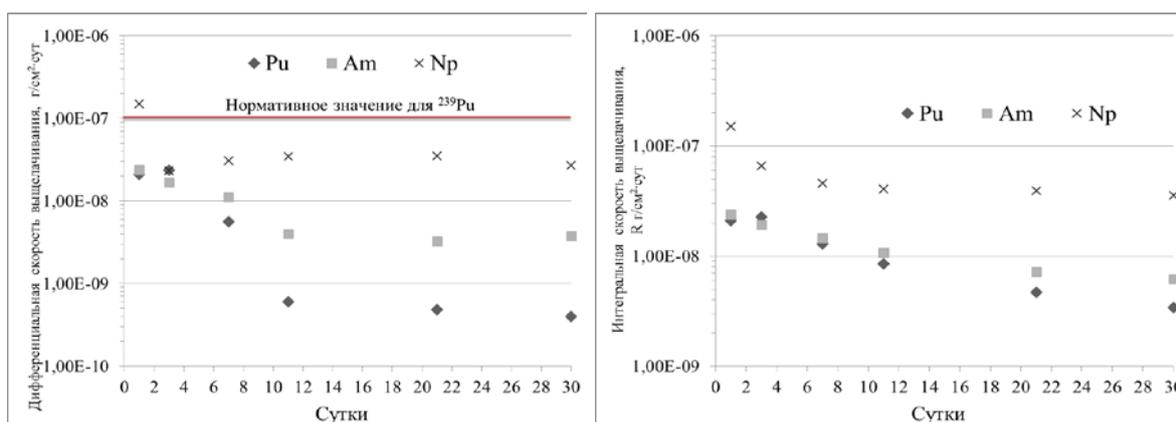


Рисунок 13. Дифференциальная(а) и интегральная(б) скорости выщелачивания ТУЭ

Таким образом, установленные значения скорости выщелачивания актинидов значительно ниже требуемых нормативных значений для скорости выщелачивания из стёкол для Pu-239 – не более 10^{-7} г/см²·сут. Следует отметить, что в нормативных требованиях не указана продолжительность испытаний, в течение которой необходимо достичь конкретных значений скорости выщелачивания радионуклидов. Специалисты ФГУП «ПО «Маяк» с учетом многолетнего опыта работ с алюмофосфатными стеклами на практике при оценке гидrolитической устойчивости стекол учитывают дополнительное условие: скорость выщелачивания радионуклида должна достигать нормативного значения в первые 14 суток от начала испытаний. Таким образом, полученные нами образцы стекла полностью соответствуют и этому дополнительному условию.

Интегральная скорость выщелачивания Np, Pu, Am на 30 сутки составляет $3,5 \cdot 10^{-8}$; $3,4 \cdot 10^{-9}$ и $6,2 \cdot 10^{-9}$ г/см²·сут, соответственно, что также удовлетворяет требованиям – менее 10^{-7} г/см²·сут (рис. 13). Степень выщелачивания Np, Pu, Am составляет, %: $1,4 \cdot 10^{-3}$; $1,9 \cdot 10^{-5}$ и $1,9 \cdot 10^{-5}$, соответственно, что указывает на то, что низкие скорости выщелачивания не связаны с обеднением образцов по ТУЭ.

Более высокие значения скорости выщелачивания Np в сравнении с Pu и Am, связаны с присутствием его частично в форме Np(V), обладающего высокой мобильностью.

Выводы

1) Оптимальным составом стекломатрицы обладающей кристаллизационной, гидrolитической и радиационной устойчивостью является, мол.% 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅. Структура анионного мотива матрицы образована пиро- и

ортофосфатными группами, связанными с тетраэдрами AlO_4 и октаэдрами FeO_6 . Скорость выщелачивания структурообразующих элементов, определенная в соответствии с ГОСТ Р 52126, составляет для Na, Al, Fe, P соответственно: $1,7 \cdot 10^{-6}$; $5,7 \cdot 10^{-7}$; $6,2 \cdot 10^{-7}$; $6,3 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут.

2) Введение оксидов РЗЭ до 9,1 масс.% в состав стекла не приводит к кристаллизации и не ухудшает гидролитическую устойчивость закалённых образцов. Скорость выщелачивания Na, Al, Fe, P согласно стандарта РСТ из закалённых образцов стекла находится не более $5,7 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-6}$; $0,5 \cdot 10^{-6}$; $3,1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), соответственно. Скорость выщелачивания РЗЭ составляет – $((0,2-1,4) \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут) независимо от степени закристаллизованности образцов стекла. Основные стеклообразующие элементы – натрий, алюминий, фосфор – находятся в типичных для них состояниях окисления, железо в виде Fe(III) и Fe(II) в соотношении 5,6, а РЗЭ стабилизируются в стеклах в состоянии окисления (III).

3) Установлено, что предел растворимости оксида урана в стекле не менее 42,9 масс.% оксидов урана. Показано, что введение оксидов урана до 50 масс. % не приводит к кристаллизации закалённых стёкол, а до 5 масс.% - отожжённых образцов. Ионы урана оказывают деполимеризующее действие на анионный мотив сетки стекла. Показано, что при увеличении концентрации урана формируется собственная полианионная структура. Состояние окисления урана зависит от количества введённого оксида, но не зависит от вида оксида. Так соотношение U(VI)/U(IV,V) увеличивается – от 0,33 при содержании оксидов урана 1 масс.% и до 19 – при 50 масс.%. Введение оксидов урана до 33,4 масс.% не приводит к снижению гидролитической устойчивости стекол. Скорость выщелачивания Na, Al, Fe, P и урана, определенная в соответствии стандарта РСТ, находится на уровне 10^{-6} – 10^{-5} г/(см²·сут).

4) Установлено, что на поверхности приготовленных образцов нептуний находится преимущественно в формах Np(IV) и Np(V), при их соотношении 4:1. Плутоний присутствует как Pu(IV) и Pu(III) в соотношении 3:2. Скорости выщелачивания для Np, Pu и Am (г/(см²·сут): $2,7 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-9}$ и $3,8 \cdot 10^{-9}$, соответственно, что соответствует нормативным требованиям для алюмофосфатных стёкол.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Stefanovsky, S.V. Phase composition, structure, and hydrolytic durability of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ system at replacement of Al_2O_3 by Fe_2O_3 / S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovskaya, S.E. Vinokurov, **S.S. Danilov**, B.F. Myasoedov //Radiochemistry. – 2015. – Т. 57. – №. 4. – С. 348-355.
2. Стефановский, С.В. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол / С.В. Стефановский, О.И. Стефановская, М.И. Кадыко, Б.Ф. Мясоедов, С.Е. Винокуров, **С.С. Данилов** // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – №. 3. – С. 56-66.
3. Куликова, С.А. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов / С.А. Куликова, **С.С. Данилов**, Е.А. Тюпина, С.Е. Винокуров, С.В. Стефановский // Успехи в химии и химической технологии: том XXIX. – 2015. - №. 6. С. 7-9.
4. **Данилов, С.С.** Гидролитическая устойчивость натрий-алюмо(железо)-фосфатных стекол, содержащих актиниды в весовых количествах / С.С. Данилов, С.Е. Винокуров, С.В.Стефановский, А.В. Жилкина // Успехи в химии и химической технологии. - Т. XXX. – 2016. – № 6. – С. 111-113.
5. **Danilov, S.S.** Hydrolytic durability of uranium-containing sodium aluminum (iron) phosphate glasses / **S.S. Danilov**, S.E. Vinokurov, S.V. Stefanovsky, B.F. Myasoedov //Radiochemistry. – 2017. – Т. 59. – №. 3. – С. 259-263.
6. Стефановский, С.В. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость натрийалюмо(железо)фосфатных стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов / С.В. Стефановский, О.И. Стефановская, Д.В. Семенова, М.И. Кадыко, **С.С. Данилов**// Стекло и керамика. – 2018. – № 3. – С. 9-15.
7. Stefanovsky, S.V. The phase composition, structure, and hydrolytic durability of sodium-aluminum-(iron)-phosphate glassy materials doped with lanthanum, cerium, europium, and gadolinium oxides / S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, B.F. Myasoedov, S.E. Vinokurov, **S.S. Danilov**, B.S. Nikonov, K.I. Maslakov, Y.A. Teterin // Journal of Non-Crystalline Solids. –2017. –Т. 471. – С. 421–428.

8. Стефановский, С.В. Состояние окисления нептуния и плутония и их выщелачивание из натрий-алюмо-(железо)фосфатных стёкол / С.В. Стефановский, К.И. Маслаков, Ю.А. Тетерин, С.Н. Калмыков, **С.С. Данилов**, А.Ю. Тетерин, К.Е. Иванов // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 478. – № 2. – С. 175-178.

9. Maslakov, K.I. XPS study of neptunium and plutonium doped iron-bearing and iron-free sodium-aluminum-phosphate glasses / K.I. Maslakov, Y.A. Teterin, S.V. Stefanovsky, S.N. Kalmykov, A.Y. Teterin, K.E. Ivanov, **S.S. Danilov** // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Т. 482. – С. 23-29.

10. **Данилов, С.С.** Аллюмо(железо)фосфатные стекла, содержащие редкоземельные и трансурановые элементы: фазовый состав, состояние окисления Np и Pu, гидролитическая устойчивость / С.С. Данилов, С.В. Стефановский, О.И. Стефановская, С.Е. Винокуров, Б.Ф. Мясоедов, Ю.А. Тетерин // Радиохимия. –2018. – Т. 60. –№4. –С. 371-375.

Тезисы докладов:

1. **Данилов С.С.**, Куликова С.А., Разработка стекломатериалов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ для иммобилизации высокоактивных отходов // Тезисы докладов конференции, Ломоносов 2015. С. 20.

2. **Данилов С.С.**, Винокуров С.Е., Стефановская О.И., Стефановский С.В., Мясоедов Б.Ф. Гидролитическая устойчивость натрий-алюмо-железо-фосфатного стекла для иммобилизации актинидов // Тезисы докладов конференции, Радиохимия. -2015. С. 258.

3. Куликова С.А., **Данилов С.С.**, Тюпина Е.А., Винокуров С.Е., Стефановский С.В. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов // Тезисы докладов конференции МКХТ-2015. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химии и химической технологии. 2015. №. 6. С. 7-9.

4. **Данилов С.С.**, Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Жилкина А.В. Гидролитическая устойчивость натрий-алюмо(железо)-фосфатных стекол, содержащих актиниды в весовых количествах// Тезисы докладов конференции МКХТ-2016. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химии и химической технологии. 2016. №. 6. С. 111-113.

5. **Данилов С.С.**, Стефановский С.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Физико-химические свойства натрий-алюмо(железо)-фосфатной матрицы для иммобилизации актинидов // Тезисы докладов конференции. V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16 С. 380-381.

6. **Данилов С.С.**, Стефановский С.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Натрий-алюмо(железо)-фосфатные стёкла для иммобилизации актинидов // Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям. 2016. С. 33.

7. Стефановская О.И., Стефановский С.В., Ширяев А.А., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., **Данилов С.С.** Состояние актинидов в натрий-алюмо-железо-фосфатных стеклах // Сборник тезисов международной конференции: Стекло: наука и практика. 2017. С. 146-148.

8. **Данилов С.С.**, Стефановский С.В., Винокуров С.Е. Натрийалюможелезофосфатное стекло для иммобилизации высокоактивных отходов // Тезисы докладов конференции. Радиохимия 2018. С. 368