

Свойства и перспективы
использования
металлуглеродных композитов
на основе пиролизованых
дифталоцианинов.

10 мкм



Способ получения :

синтез и пиролиз дифталоцианинов в атмосфере аргона.

1. $UI_4 + 8 C_6H_4C_2N_2 \xrightarrow{250(C), Ar} [C_{64}H_{32}N_{16}]U$ -
- для 4-х валентных d-элементов.

2. $Y(Eu, Am) (CH_3COO)_3 + 8 C_6H_4C_2N_2 \xrightarrow{250(C), Ar} [C_{64}H_{32}N_{16}Y]^*$ - для 3-х валентных элементов (РЗЭ и актиниды).

3. Для элементов, не образующих фталоцианины, напр., Тс, I др. – добавка в виде сухих солей в процессе синтеза РЗЭ.
пиролиз $\xrightarrow{800C, Ar} Me(U, Y)C_x$ ($x \approx 35-40$)

4. Для газов (напр. Хе) – внедрение в углеродную матрицу под давлением в момент её образования.

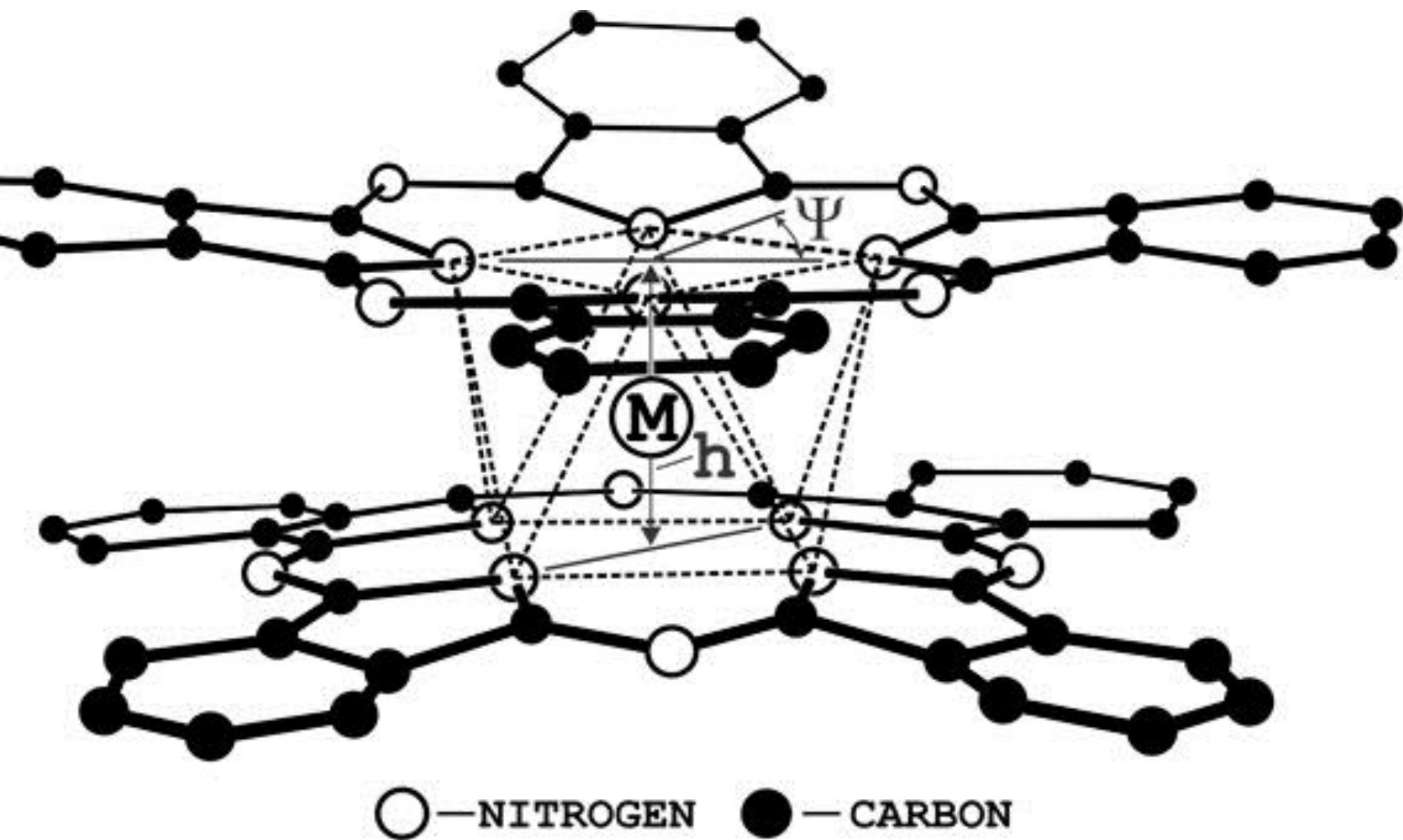
Элементный состав углеродной матрицы
УСх (вес.%) после пиролиза Pc_2Y

Температура, °С	углерод	водород	азот	иттрий
1000	74,85	0,48	4,32	20,2
1200	80,12	0.03	1,34	20,1
1400	82,11	0,10	0,62	19,6

Плотность (насыпная) углеродного композита после пиролиза при 900С составляет 0,6 - 0,8г/см³ для гранул и 0,7 -0,9 г/см³ для порошка с диаметром частиц меньше 0,25мм.

Площадь поверхности открытых пор композита, выдержанного при 1200С, определённая методом БЭТ (адсорбционный способ с использованием газовой хроматографии), равна 10 - 40м²/г, площадь поверхности закрытых пор составляет, по нашей оценке, не менее 500м²/г.

Удельное сопротивление, измеренное относительно сопротивления графита, равно 2,7 Ом•см.



Структура молекулы дифталоцианина

1. Матрица для из углеродного
композиата для долговременного
хранения высокоактивных
отходов (ВАО) отработавшего
ядерного топлива (ОЯТ)

Некоторые цифры.

Стандартный энергетический реактор (~1000MWt) производит около 27т ОЯТ (что \approx 3-м м³) р/а отходов в год.

Вся мировая энергетика производит 200 000м³ НАО(94%) и САО(6%) и 10 000м³(1%) ВАО в год. По количеству активности в ВАО – 95% от всей суммы.

Стоимость всего процесса кондиционирования РАО составляет около 5% от стоимости произведённой электроэнергии.

List of the minor actinides:

$^{234}, ^{236}\text{U}$, ^{237}Np , $^{238}, ^{240}, ^{241}, ^{242}\text{Pu}$, $^{241}, ^{242\text{m}}, ^{243}\text{Am}$, $^{242}, ^{243}, ^{244}\text{Cm}$

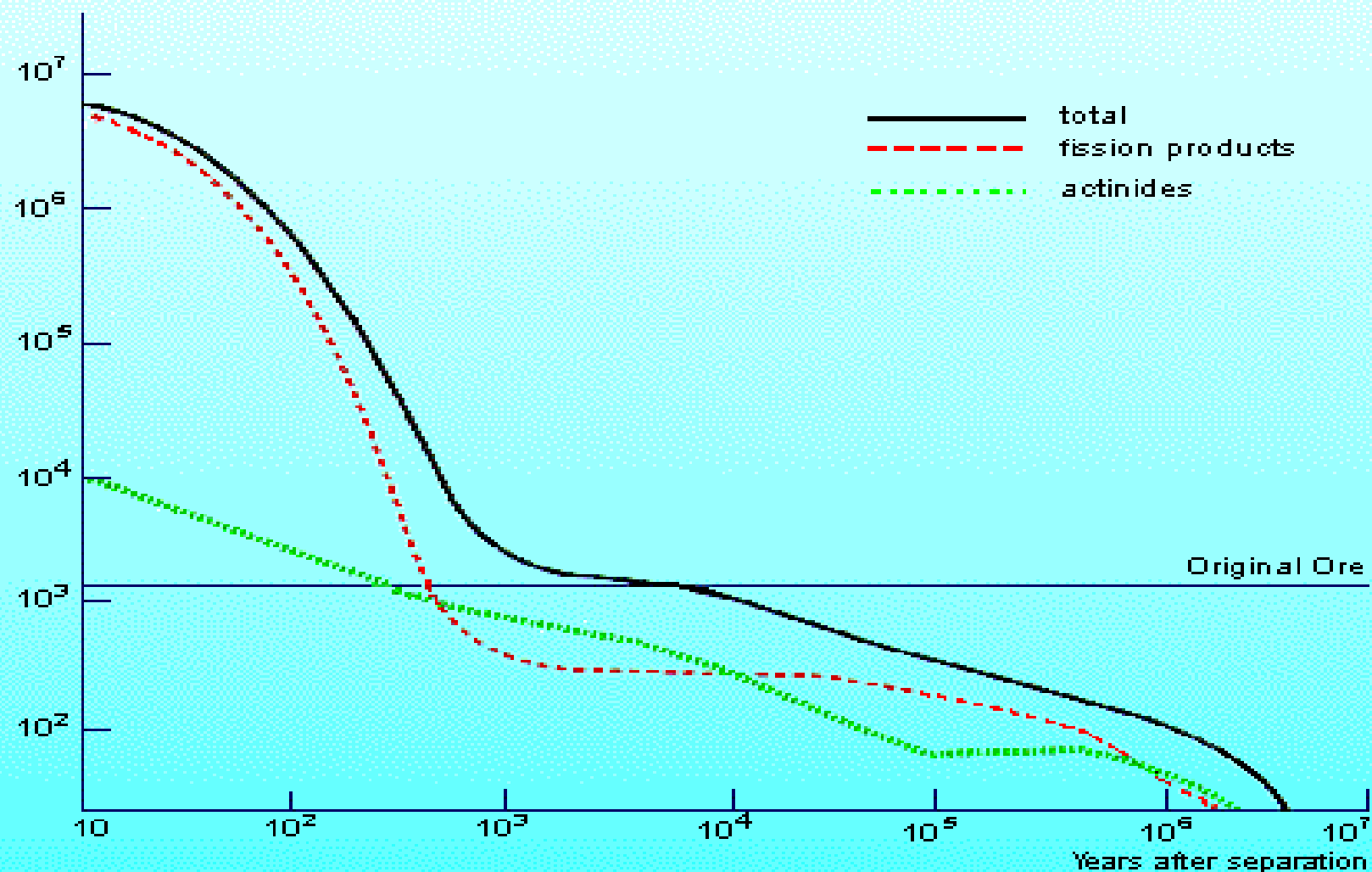
The most long-lived isotopes

	T1/2 (years)		T1/2(years)
Se-75	$6.5 \cdot 10^4$	Tc-99	$2.13 \cdot 10^5$
Kr-85	$1.07 \cdot 10^1$	Pd-107	$6.5 \cdot 10^6$
Sr-90	$2.85 \cdot 10^1$	Sn-126	$1.0 \cdot 10^5$
Zr-93	$1.53 \cdot 10^6$	I-129	$1,57 \cdot 10^7$
Nb-94	$2.03 \cdot 10^4$	Cs-135	$2.3 \cdot 10^6$

Decay in radioactivity of high-level waste

from reprocessing one tonne of spent PWR fuel

Radioactivity
(GBq)



Gbq = 10⁹ becquerel

The straight line shows the radioactivity of the corresponding amount of uranium ore.

NB both scales are logarithmic.

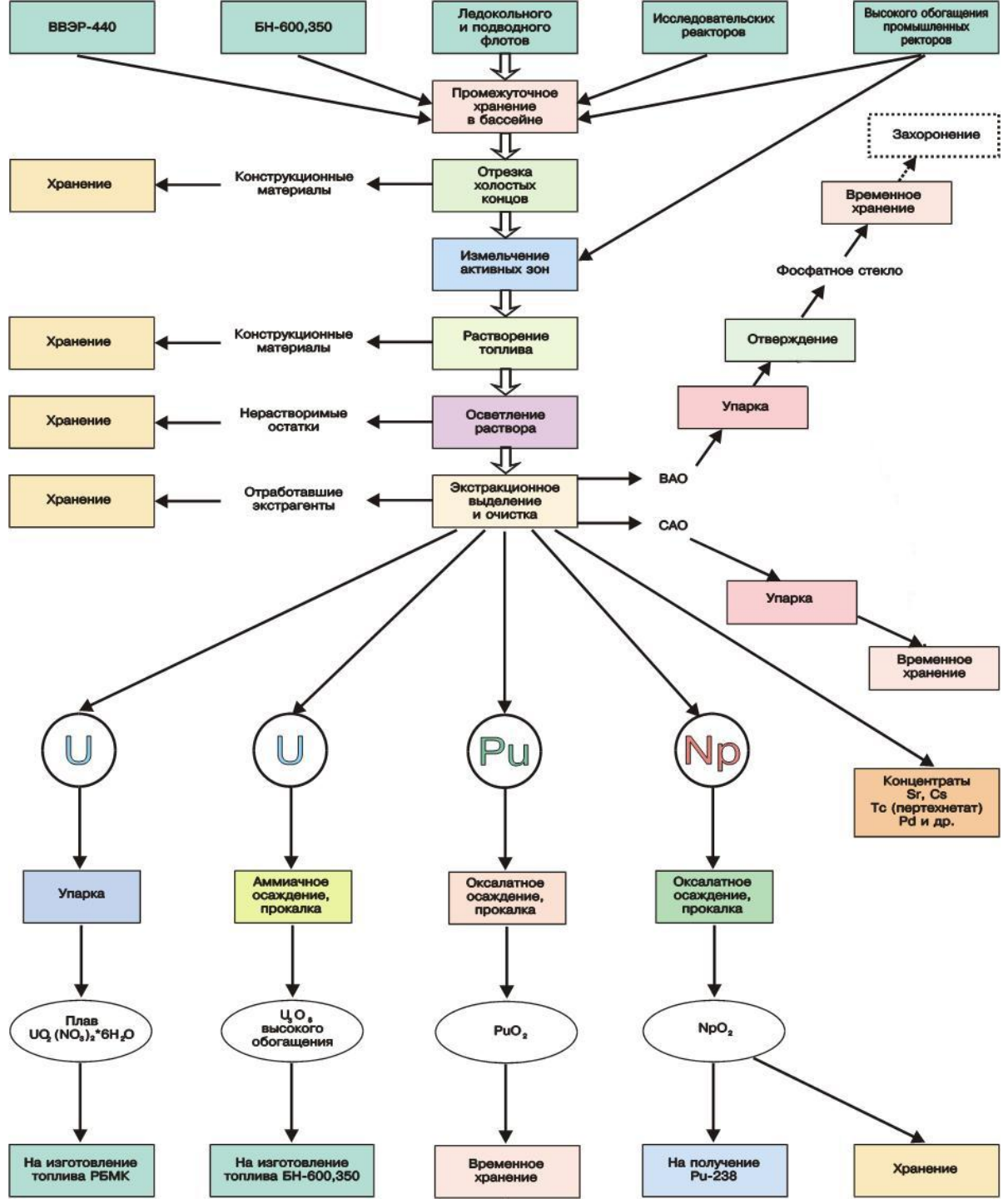
Source: OECD NEA 1996, *Radioactive Waste Management in Perspective*.

Review of Waste Immobilisation Matrices

D.G. Bennett, J.J.W. Higgo and S.M. Wickham

⊕ December 2001

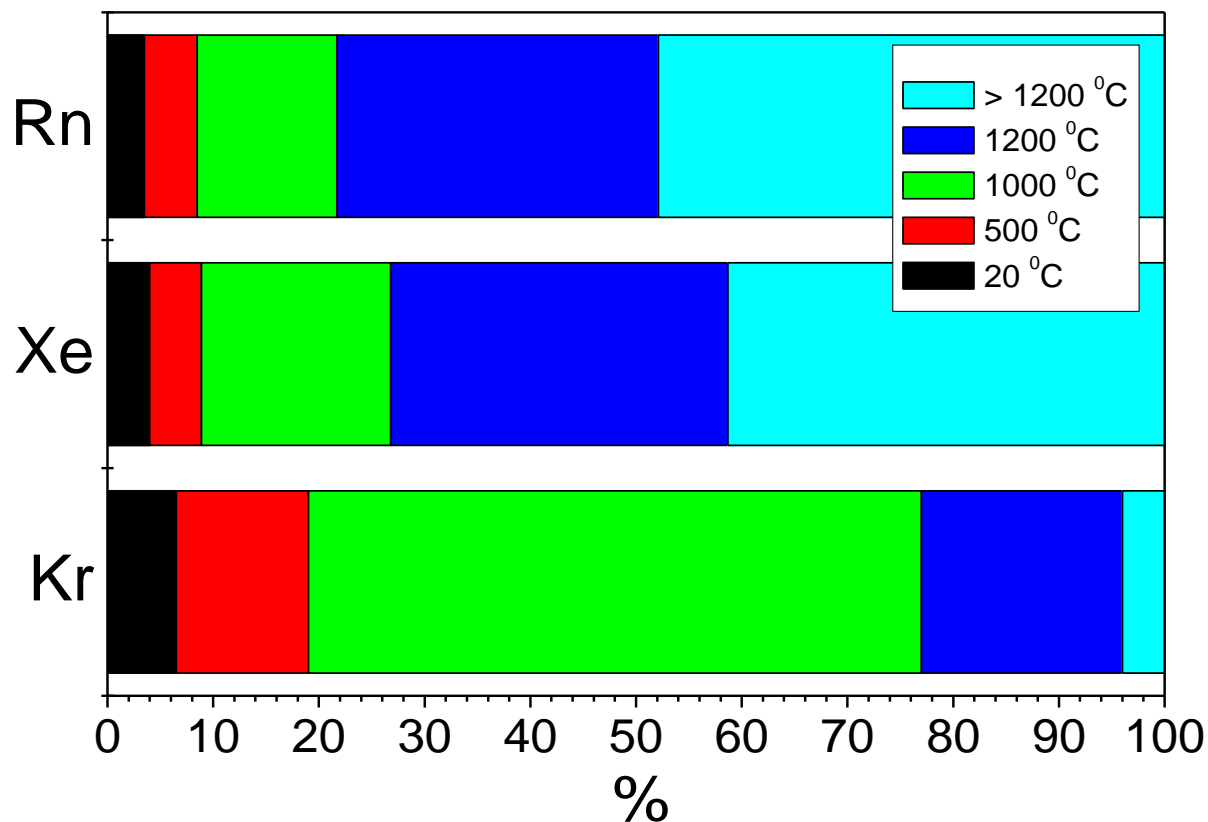
матрица	Применение и страна	Технологический процесс (состояние)	Стоимость
стекло	ВАО, Франция и Англия	Промышленное использование	Высокая
керамика	ВАО	В развитии и мелкомасштабное производство	Очень высокая
<u>синрок</u>	ВАО, Австралия, США	В развитии, успешные <u>пилотные</u> испытания в Австралии	Высокая – очень высокая
Минералы, напр., циркон	Кандидат для внедрения актинидов	На уровне исследований	высокая

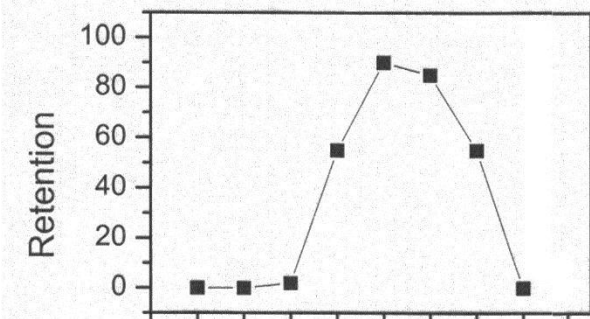


Динамика развития исследований

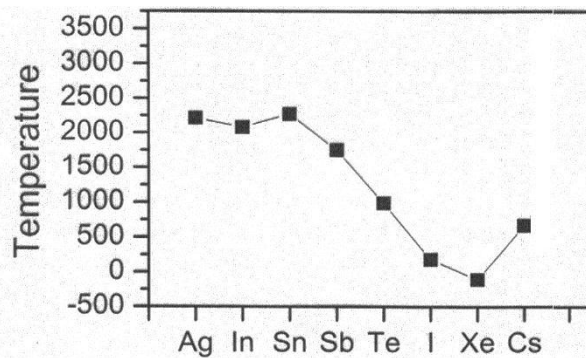
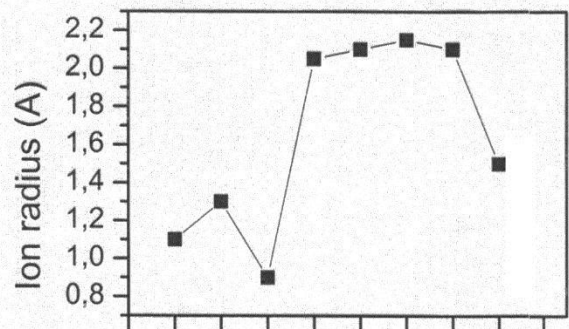
- 1986 -1997гг.: получение короткоживущих изотопов из мишеней UСх, ThСх, TbСх, GdСх ,LaСх на масс-сепараторе ИРИС. Наблюдение необычного характера удержания в мишени газообразных и легко летучих радионуклидов и исследование этого явления.
- 2003 -2006гг.(МНТЦ): иммобилизация индикаторных количеств Eu-152, Am-241, I-125 и Tс-99 в углеродной матрице.
- 2012-2013гг.(РФФИ): иммобилизация ОЯТ Нововоронежской АЭС с суммарной активностью 1 Ки.
- 2014-2016гг ФЦП: иммобилизация ВАО (100-1000 Ки)- ?

Доля улетучивания радионуклидов благородных газов из облучённого протонами UCh в вакууме в зависимости от температуры (время выдержки при каждой температуре – 1 час). Радиусы атомов Kr, Xe и Rn, соответственно, 2.01, 2.2 и 2.4 Å.





Мишень УСх,
 $E_p=1\text{ГэВ}$, $1500\text{ }^\circ\text{C}$



$T_{\text{кип.}}$, $^\circ\text{C}$

Исследование структуры углеродного композита
методами малоуглового рассеяния нейтронов
(*В.Т.Лебедев, В.М.Лебедев, Д.Н.Орлова*),
рентгеноструктурного анализа и измерения хим.
сдвига (*А.Е.Совестнов, А.А.Петрунин, Э.М. Фомин*) и
атомно-силовой микроскопии (*Д.В.Лебедев,
В.Ю.Байрамуков*)

Метод малоуглового рассеяния нейтронов

**Строение пористой матрицы на
масштабах $10^0 - 10^2$ нм**

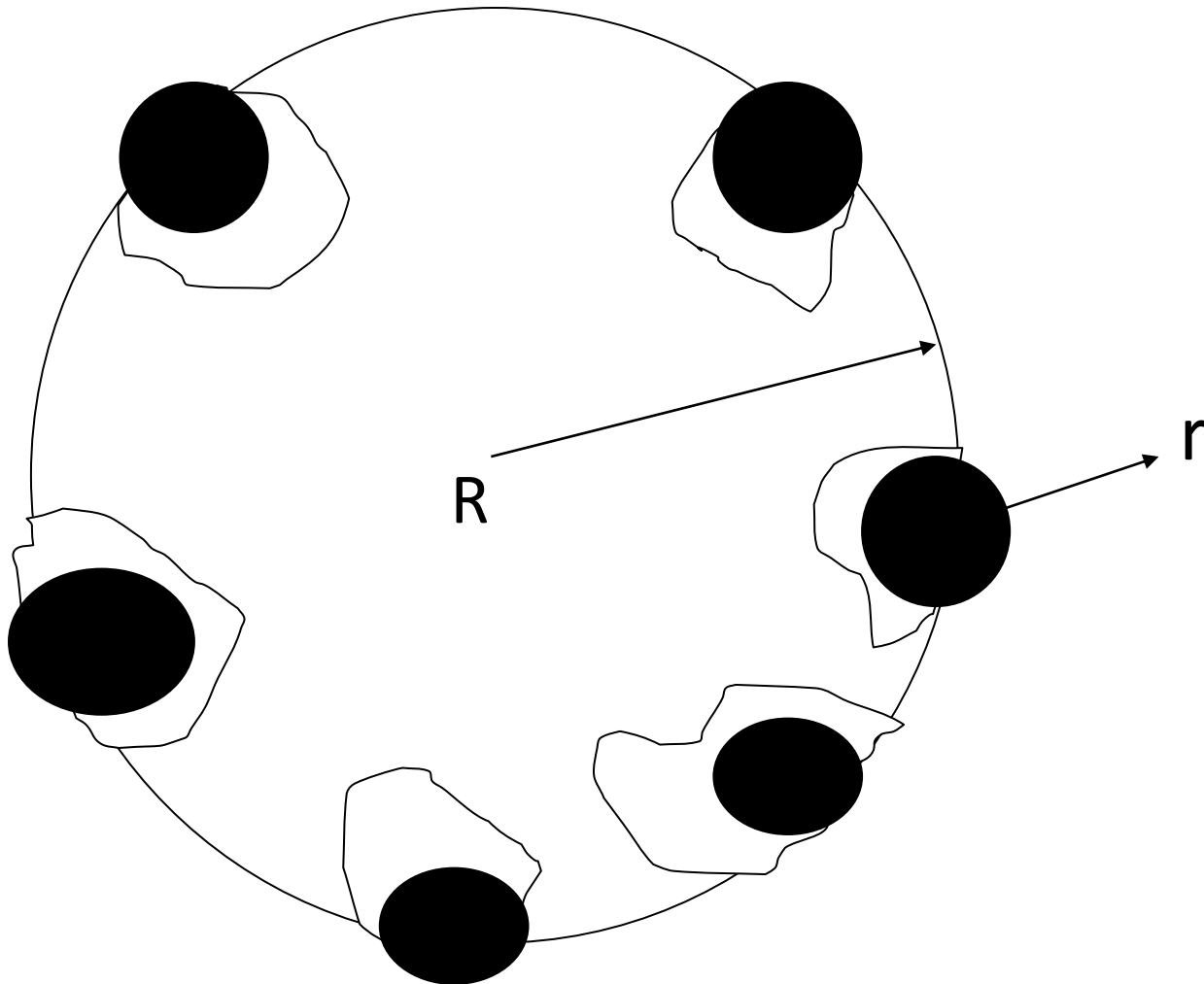
**характеризуется двумя уровнями:
малые поры с характерными
радиусами $\sim 3 - 6$ нм,**

**агрегаты размерами $\sim 40 - 100$ нм
и выше**

Наиболее пористыми являются пиролизаты иттрия, у которых на единицу массы приходится объем пор $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$, а суммарная площадь пор составляет $S_M = 4\pi r^2 \varphi_M / V_C = 5,0 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$.

По сравнению с пиролизатом иттрия, в образцах с самарием объем пор $\varphi_M = 0,24 \text{ см}^3/\text{г}$ на $\sim 40 \%$, а площадь $S_M = 2,6 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$ – на 50% ниже.

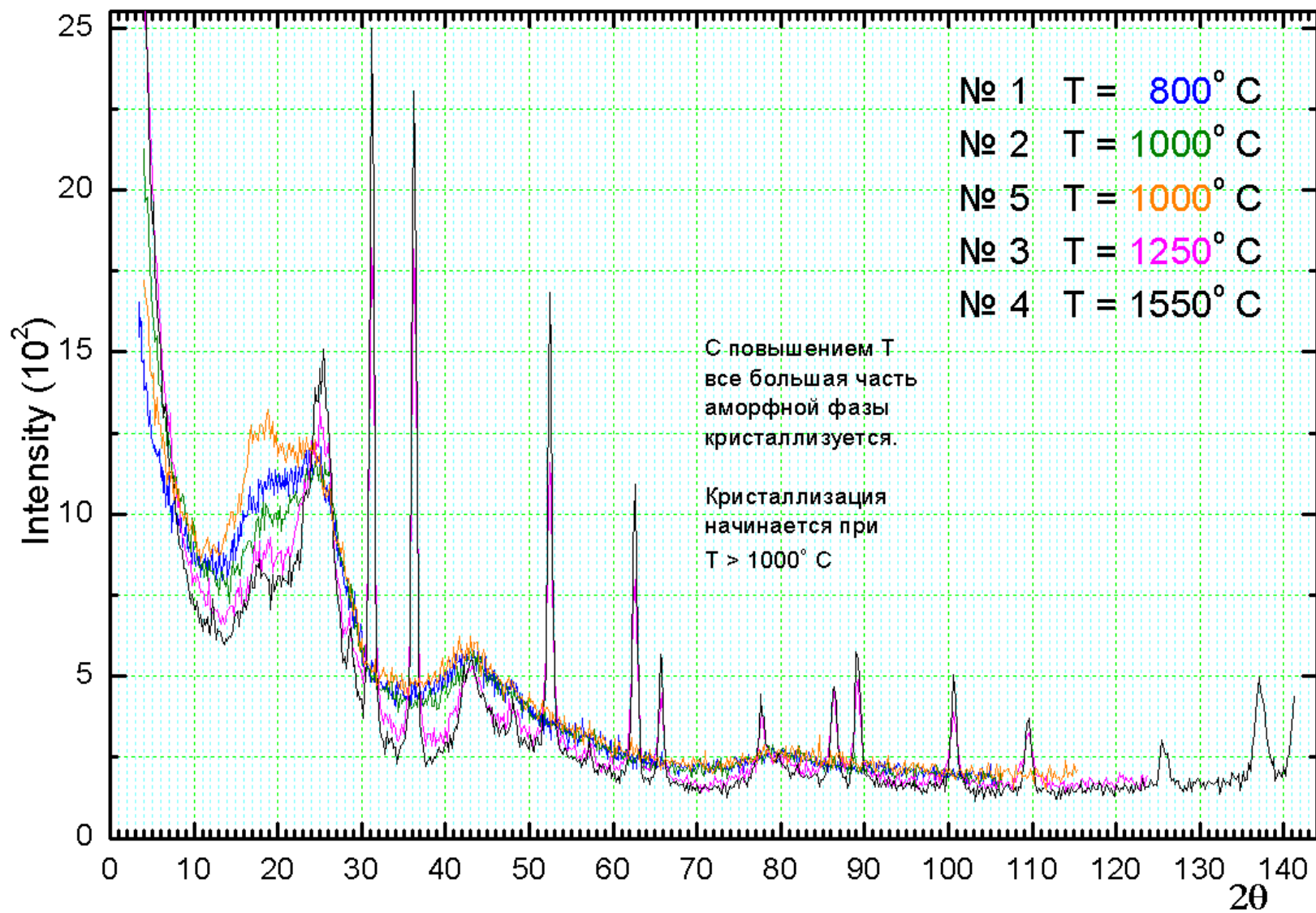
В пиролизате урана объем пор и их площадь еще меньше: $\varphi_M = 0,19 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_M = 0,8 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$.

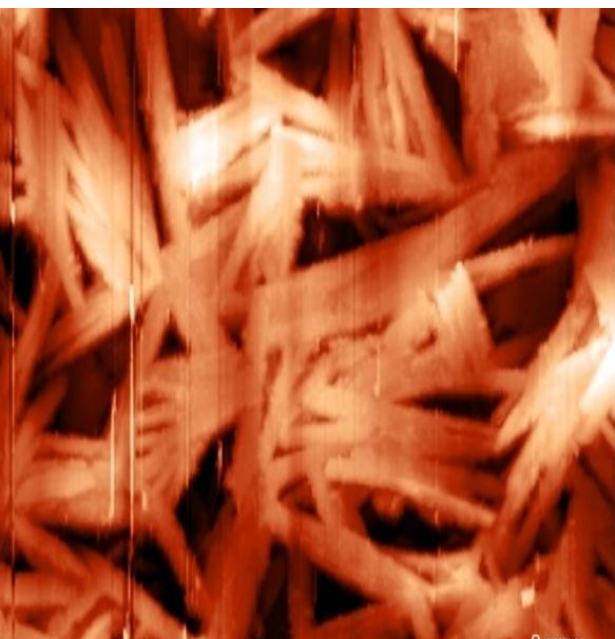


Пример упаковки частиц большого и малых радиусов (нм).

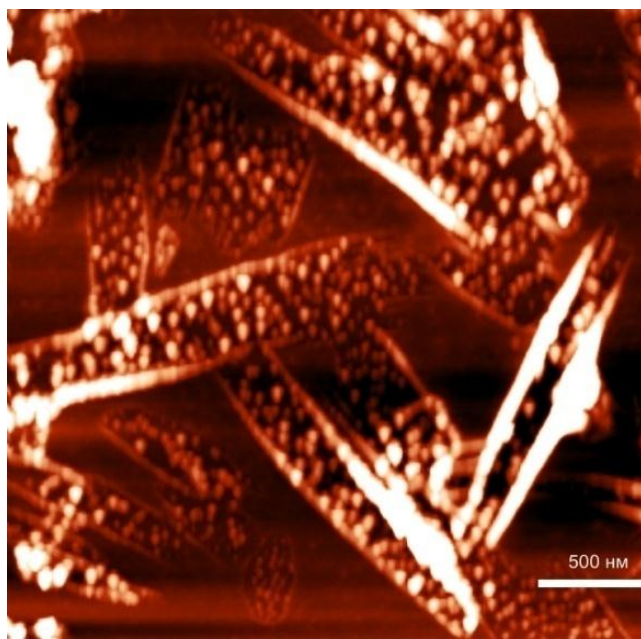
$$r = 2.5 (Y), 2.8(Sm), 6.3(U)$$

$$R=40-60(U) \text{ и } >100(Y \text{ и } Sm)$$

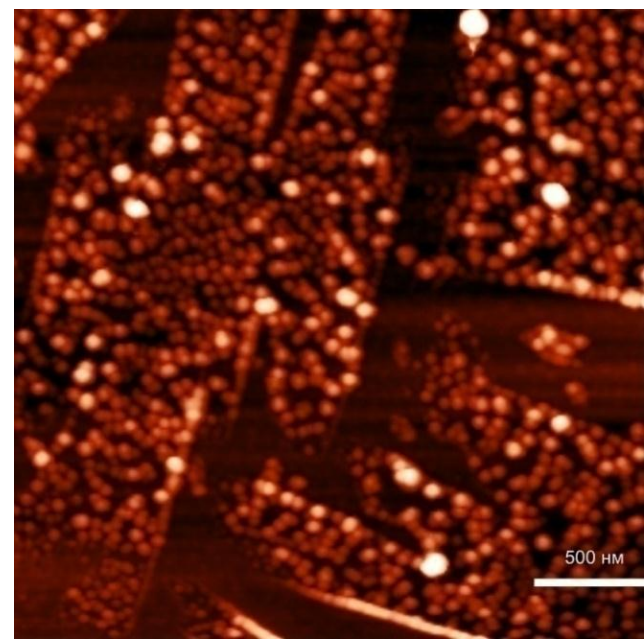




1



2

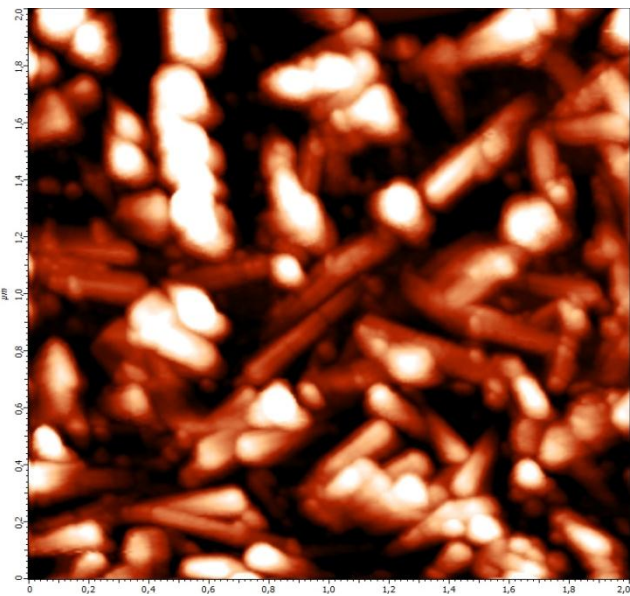


3

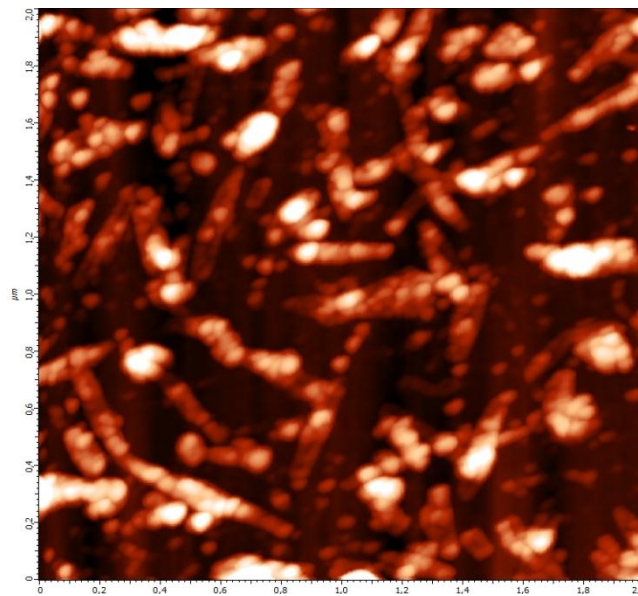
Акт рождения структуры пиролизованного дифалоцианина. Кристаллы исходного ДФЦ иттрия(1), пиролиз 790С (2) и пиролиз 850С (3).

500×500 нм

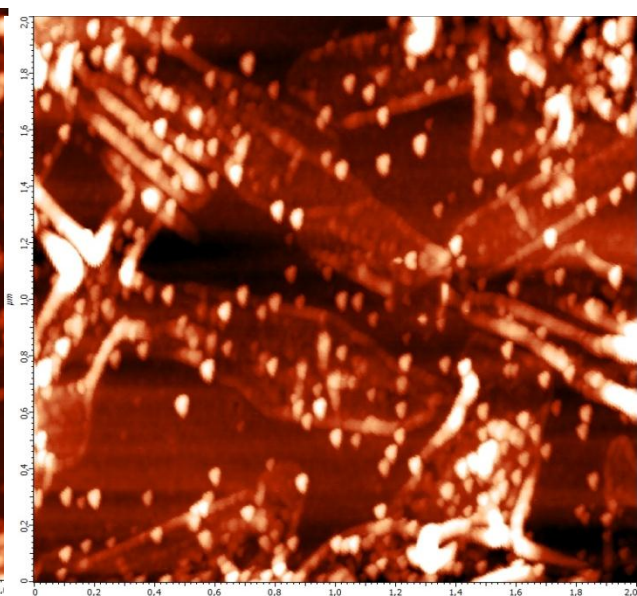
АСМ - метод



1



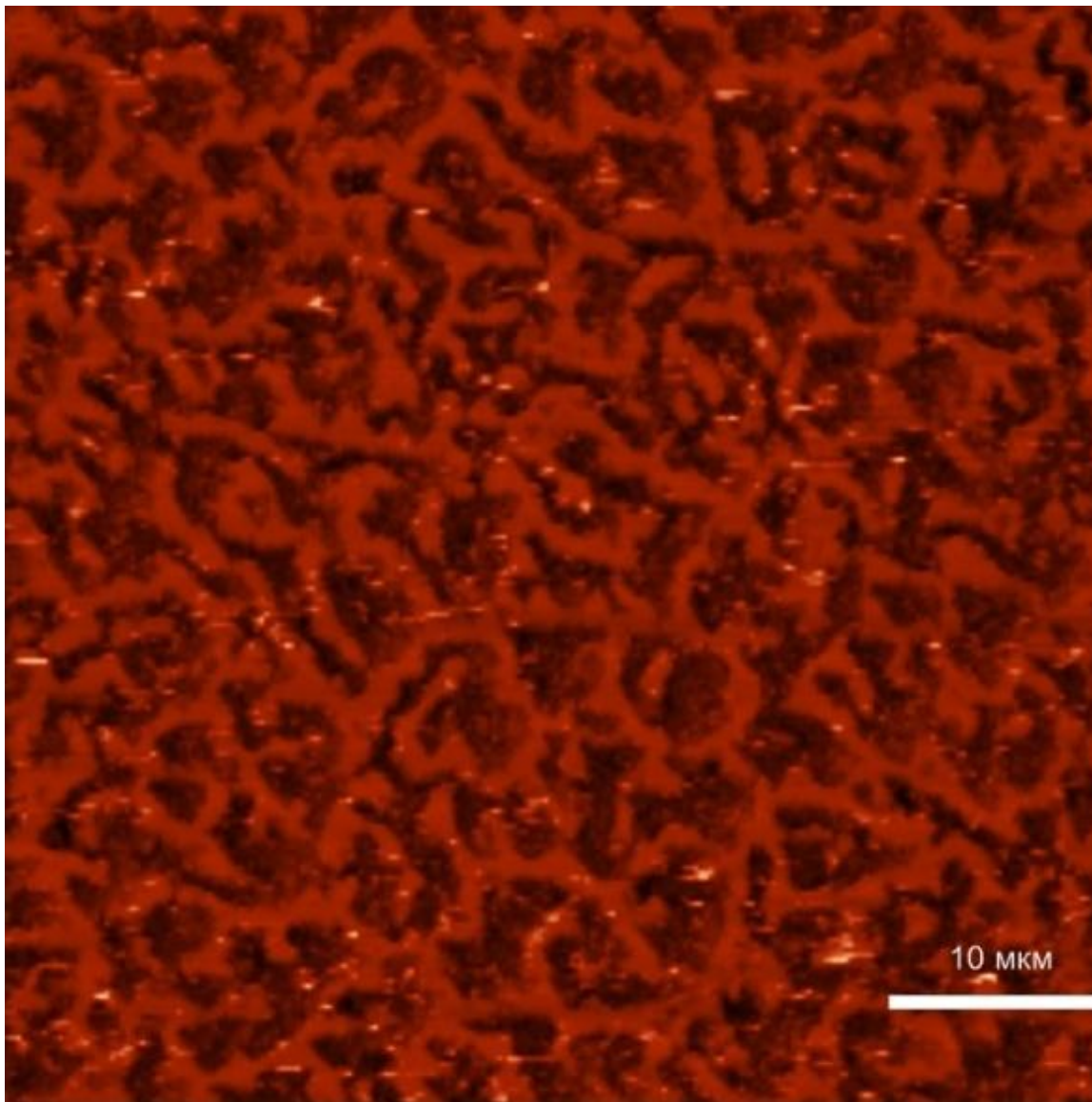
2

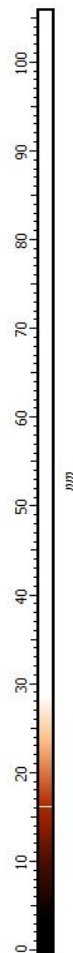
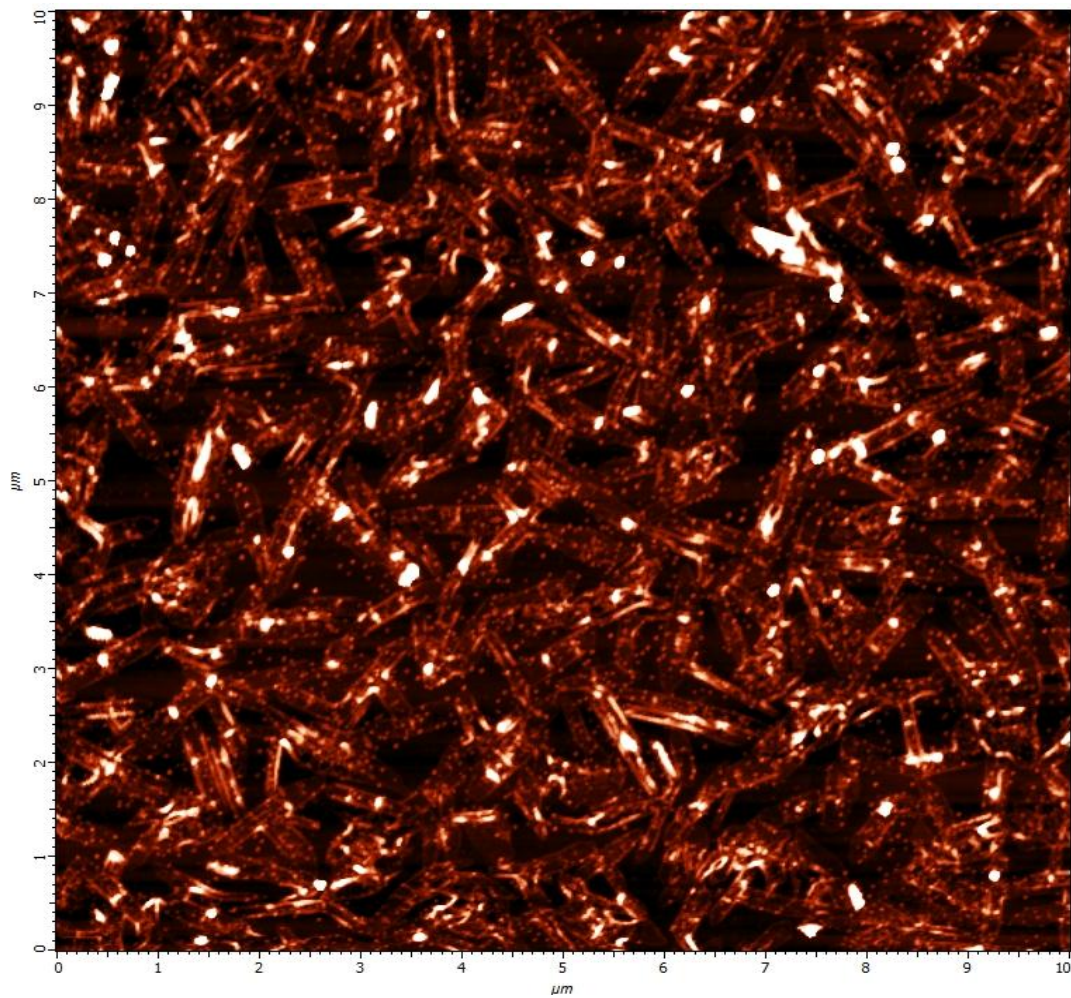


3

Эволюция структуры дифталоцианина урана при пиролизе в зависимости от температуры: 1 – 500 С, 2 – 800 С, 3 – 880 С; поле сканирования 2×2 МКМ.

Пиролизат ДФЦ иттрия 1300С
крупно-масштабное (60мкм) изображение





Крупно-
масштабная
структура
(10×10 мкм)
пиролизован-
ного Pc_2U

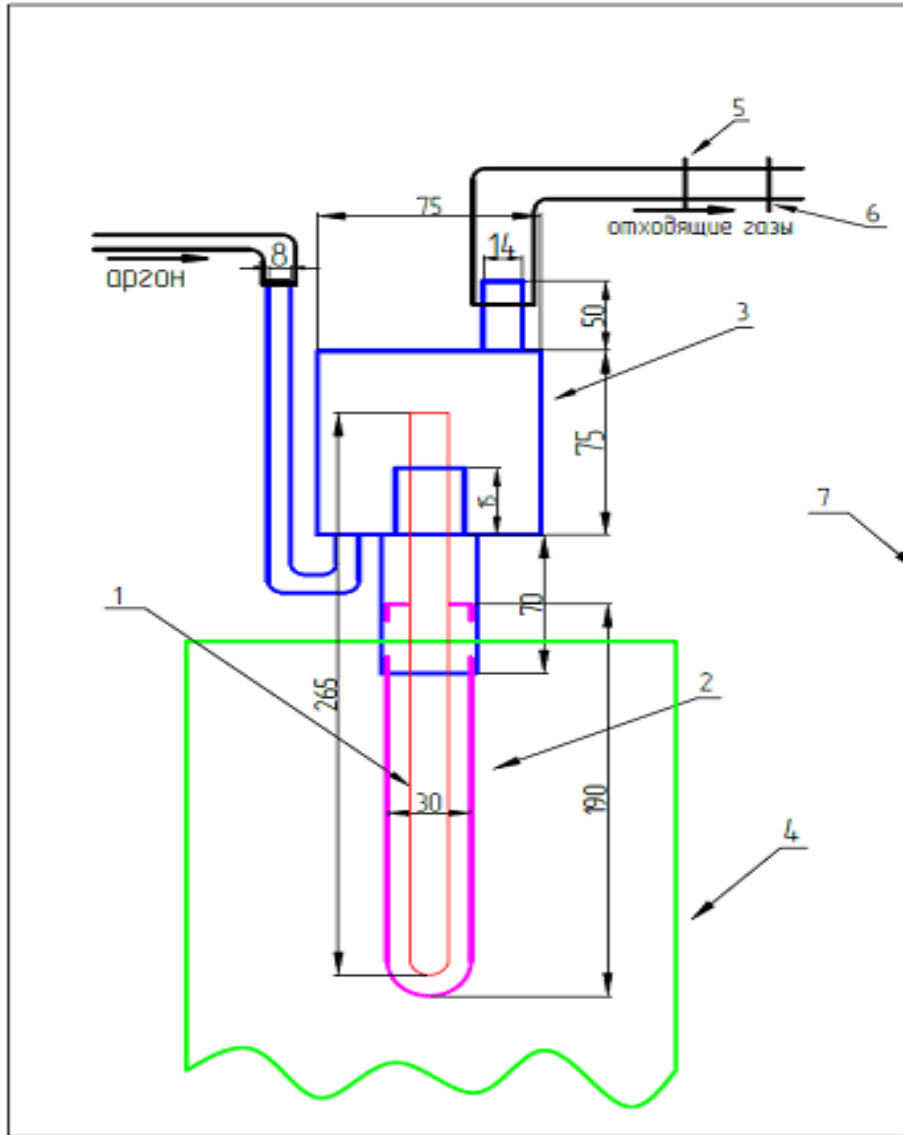
Иммобилизация азотнокислых растворов
ОЯТ Нововоронежской АЭС, Основные
этапы технологии (*В.И.Тихонов, В.К.Капустин.,
А.В.Попов, С.Н.Травкина*)

- 1.Нейтрализация раствора аммиаком, осаждение гидроокисей, включая РЗЭ и актиниды. Сброс р/а цезия.
- 2.Растворение осадка гидроокисей в уксусной кислоте, получение сухих солей ацетатов.
- 3.Синтез и пиролиз (900С) дифталоцианинов.

Радионуклидный состав проб ОЯТ Нововоронежской АЭС (продукт 103).

№	Время выдержки, лет	$\Sigma\alpha$, Бк/л	$\Sigma\gamma$, Бк/л	Бк/л				
				^{243}Am	^{241}Am	^{154}Eu	^{137}Cs	^{144}Ce
3068	3	$4.6 \cdot 10^{10}$	$4.8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^9$	$3.5 \cdot 10^9$
3069	7	$9 \cdot 10^{10}$	$6.45 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^{10}$	$4.2 \cdot 10^{10}$	-

Схема установки для внедрения радионуклидов ОЯТ в углеродную матрицу



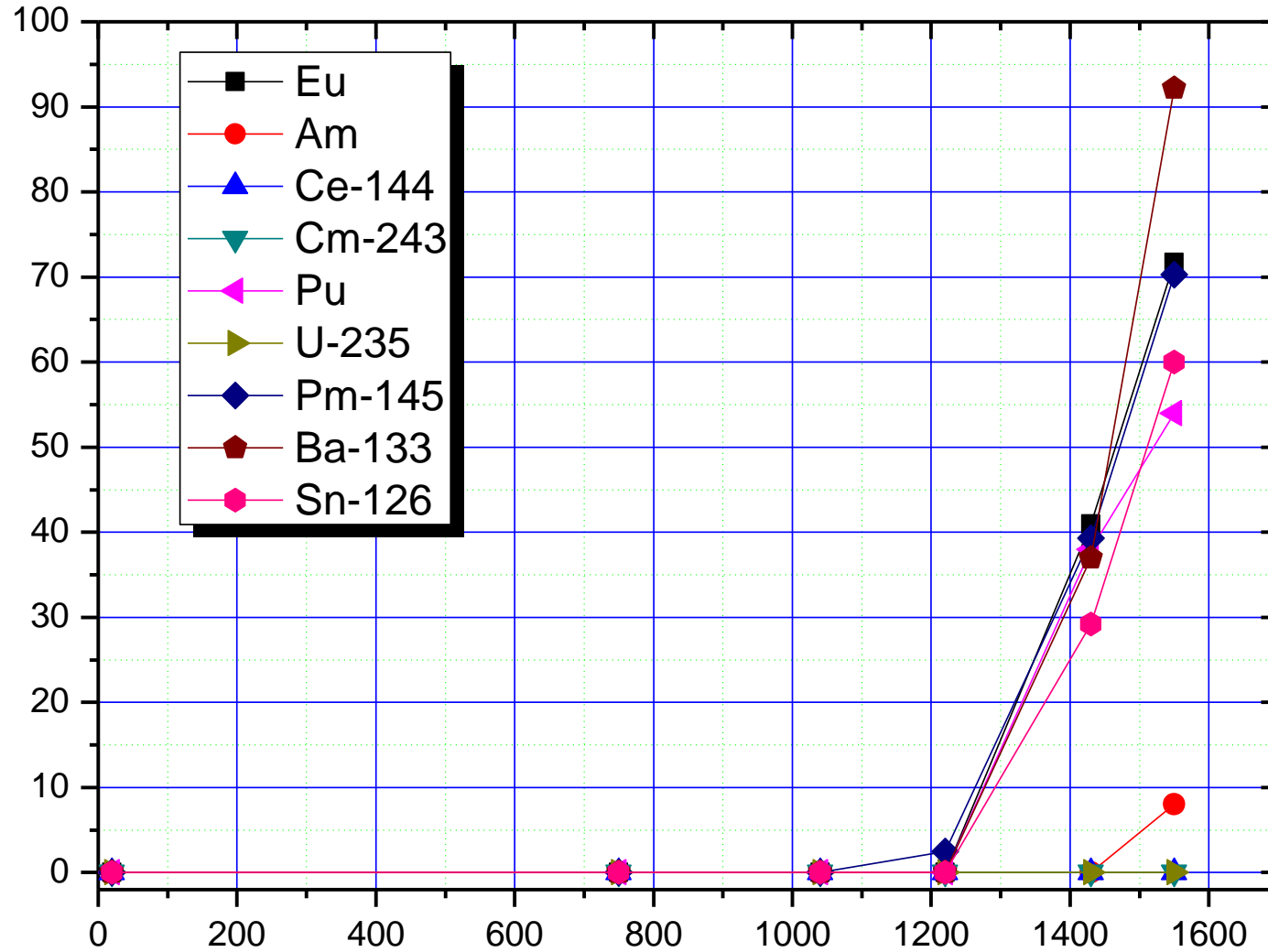
- 1 - реактор,
- 2 - кожух реактора,
- 3 - насадка для улавливания паров фталонитрила,
- 4 - электрическая трубчатая печь,
- 5 - фильтр грубой очистки,
- 6 - фильтр тонкой очистки,
- 7 - горячая камера

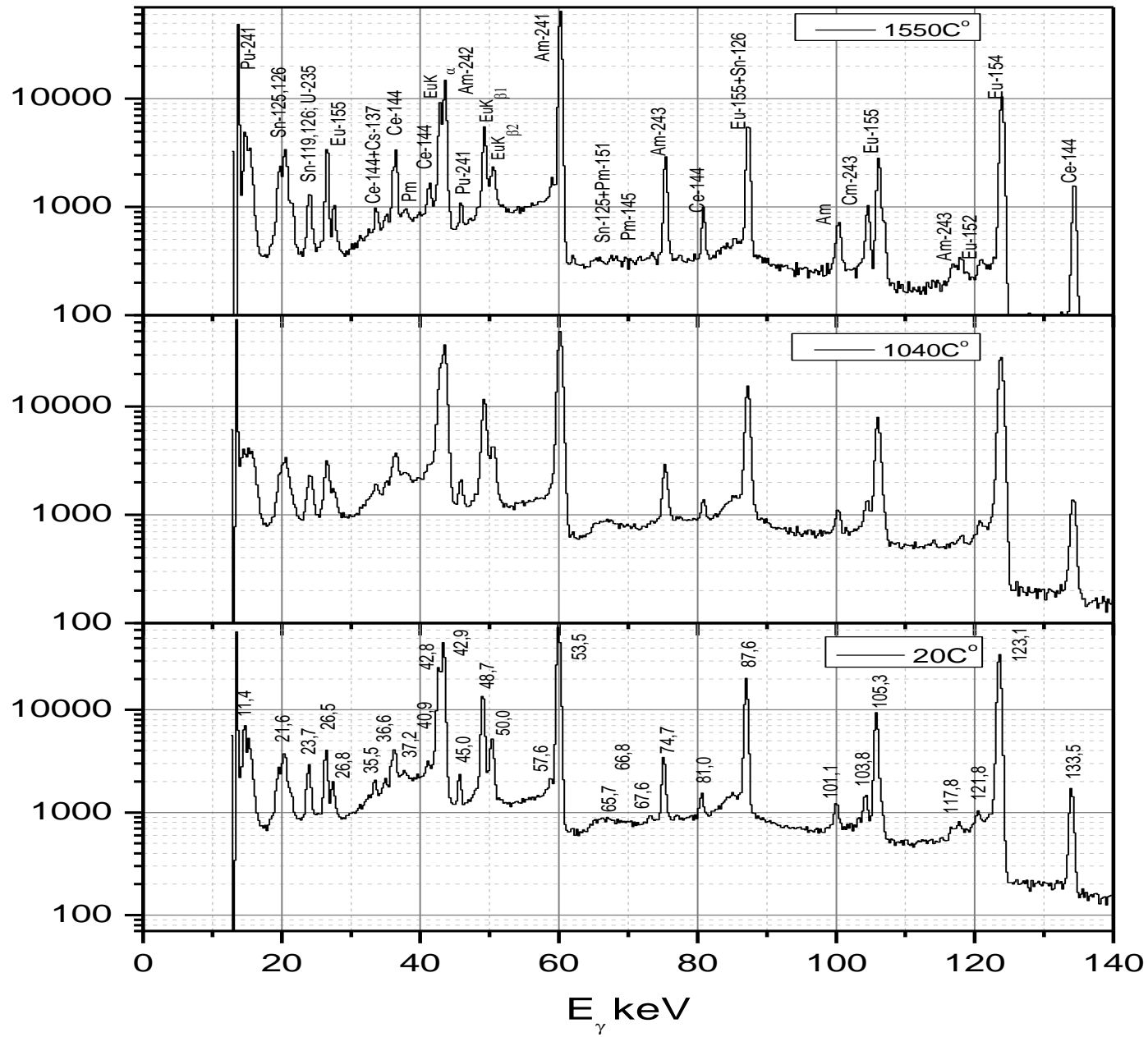
Оценка эффективности фиксации радионуклидов ОЯТ в углеродной матрице в процессе синтеза-пиролиза фталоцианинов.

Объект измерения	Мощность дозы, мкр/с
Фильтр 5 (рис.)	0.8
Фильтр 6	0
Шланги (подача аргона и выход отходящих при пиролизе газов)	6
Реактор с продуктом	1163

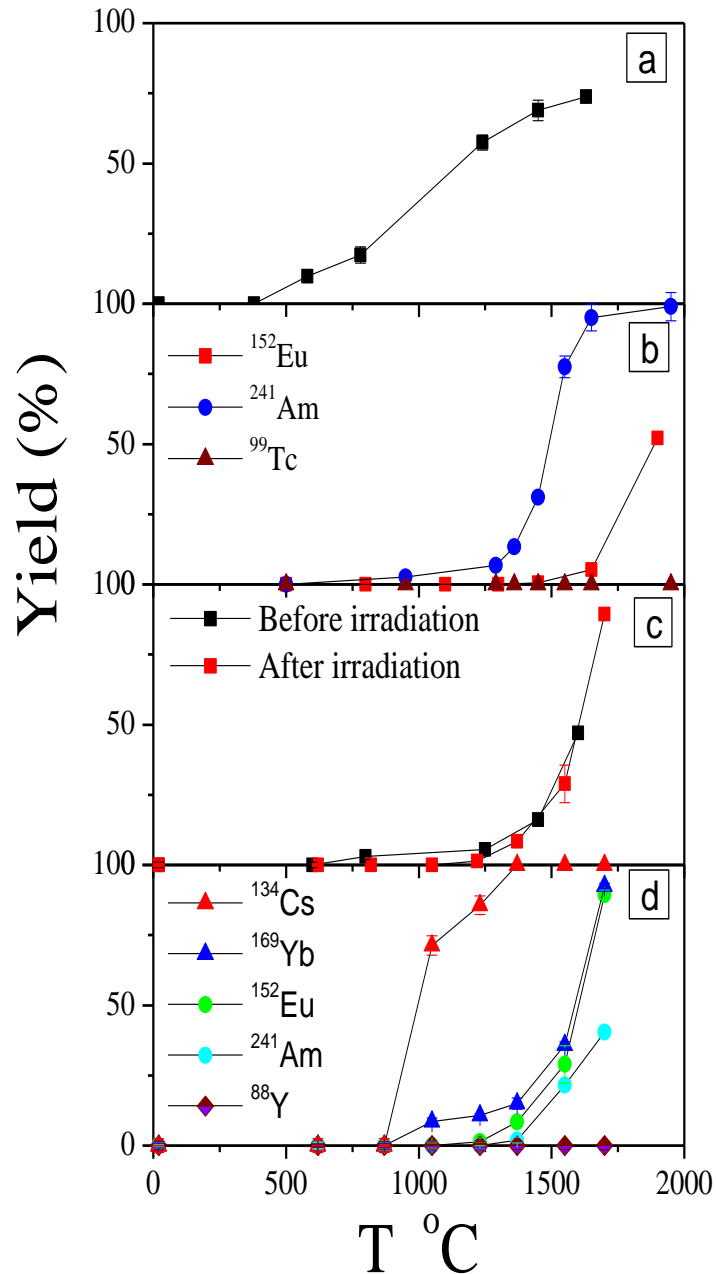
Выход = 99,4%

Тест на термостабильность





Thermostability test (heating in vacuum)

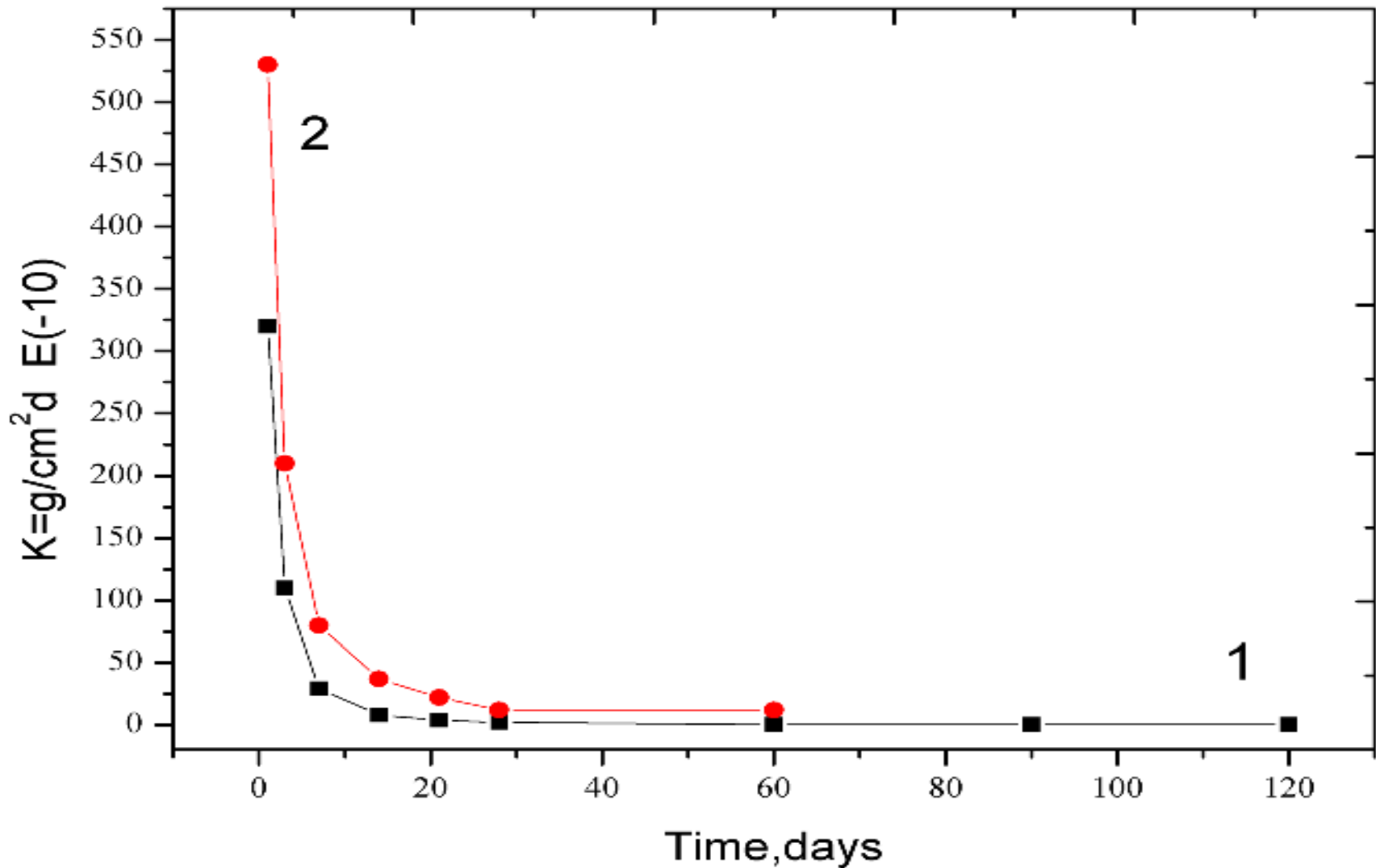


a – release of iodine (I-125) from carbon matrix

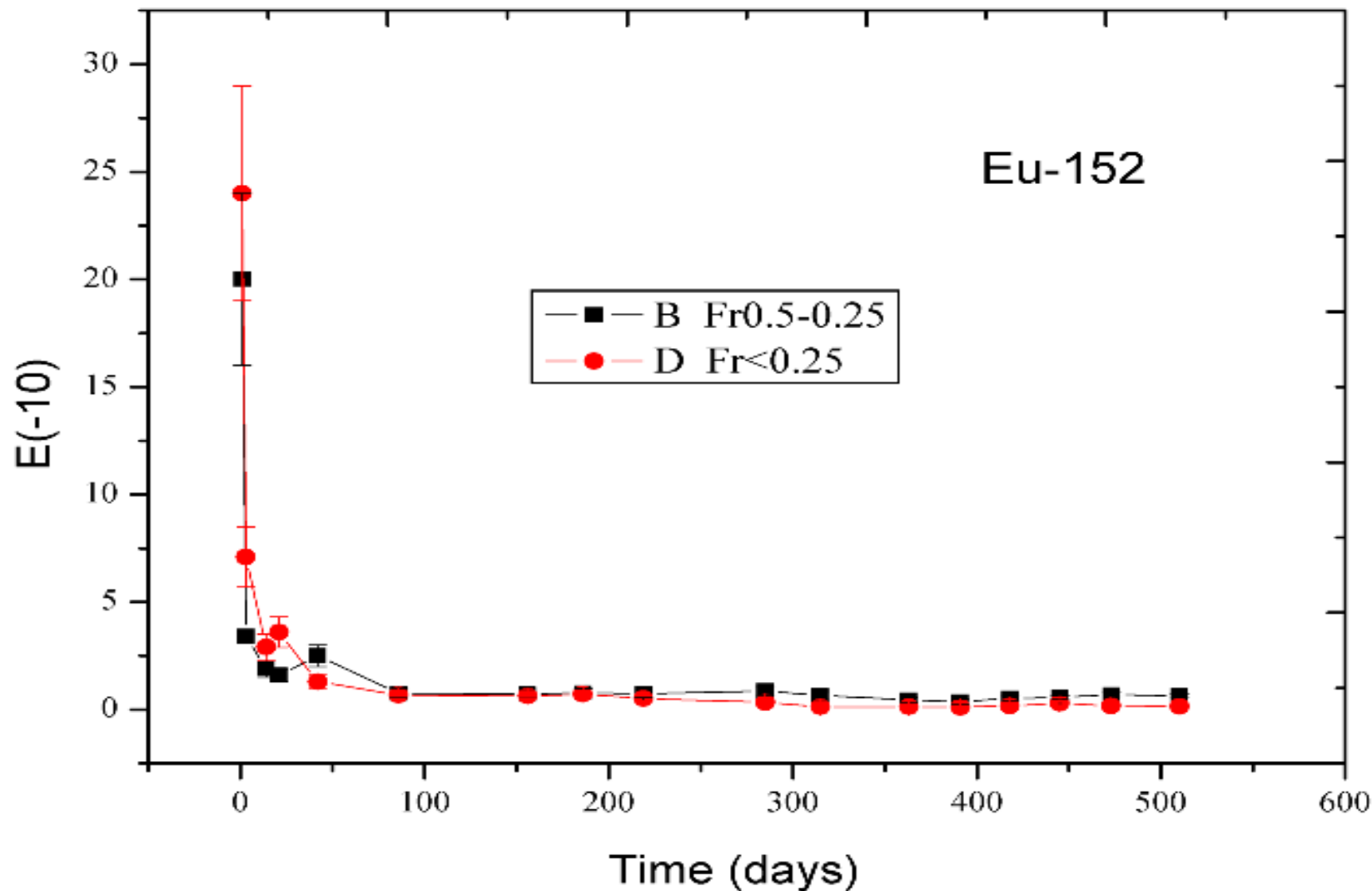
b – release of Eu, Am and Tc

c – release of Eu before (black squares) and after (red squares) neutron irradiation

d – release of Cs, Yb, Eu, Am and Y from carbon matrix after irradiation (integral neutron flux $\sim 10^{19}\text{n/cm}^2$).



Скорость выщелачивания ($K = A_1/A_0 \cdot m(\text{г})/S(\text{см}^2) \cdot t(\text{сутки})$)
 Am-241 из углеродной матрицы до (1) и после (2) облучения
 нейтронами ($\sim 10^{19} \text{ n/cm}^2$).



Скорость выщелачивания Eu-152 из порошка углеродной матрицы разной дисперсности.

Squares: fraction 0,25 - 0,5mm, cycles - \leq 0,25mm.

Подтверждение удержания на молекулярном уровне

Иммобилизация РАО в углеродную матрицу.

Таким образом,

в процессе пиролиза дифталоцианина происходит образование наноструктур из замкнутых углеродных ячеек. Инкапсулирование в полости этих углеродных клеток атомов долгоживущих радиоактивных нуклидов предоставляет уникальные возможности для их долговременного хранения. Изоляционный барьер для инкапсулированных РАО осуществляется на молекулярном уровне, и эффективность и надёжность изоляции зависит только от устойчивости углеродного каркаса к различным внешним воздействиям: воды, температуры, радиации и т.д.

Сравнение основных параметров матриц для хранения ВАО: боросиликатного стекла и углеродного композита

№	параметр	Боросиликатное стекло	MeCx
1	Максимальная температура, °C	1000	1200 – 1400 (в зависимости от состава радионуклидов)
2.	Выщелачивание, г/см ² ·сутки	10^{-4} - 10^{-7}	10^{-7} - 10^{-11}
3.	Содержание радионуклидов, вес. %	20-35, (сумма оксидов)	20 - 25 для РЗЭ и 30 - 40 для актинидов, (сумма элементов)
4.	Плотность, г/см ³	3,0 – 3,6	1,2 – 1,8
5.	Радиационная устойчивость	высокая	Высокая (слайды 27-29)
6.	Газовыделение	Не исключено (радиолиз)	< 2% для Kr, Xe и Rn при 20 °C
7	Механические свойства	Удовлетворительные	Требуется герметичная упаковка

Основные результаты:

1. Синтезирован углеродный композит с внедрёнными ВАО Нововоронежской АЭС (в количестве ~ 1 Ки).
2. Проведено исследование химической, термической и радиационной стабильности матрицы.
3. Дополняющими друг друга методами МРН и АСМ определены размеры элементов структуры в диапазоне от единиц нм до 10 мкм, а также объём пустот.
4. Найдено соотношение «открытых» и «закрытых» пор.
5. Методом РСА определена эволюция структуры в диапазоне температур 800 – 1700С.
6. Методом АСМ исследована топология поверхностиДФЦ иттрия и его пиролизатов в интервале температур 500-1700С.

Возможные направления исследования и технологических разработок. (ФЦП)

1. Модернизация технологии получения матриц.
2. Остекловывание.
3. Упаковка в герметичную оболочку из алюминия или нерж. стали.
4. Дополнительная герметизация путём нанесения на поверхность тонкого слоя карбида кремния.

ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

1. ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ *(20 ЛЕТ
ЭКСПЛУАТАЦИИ НА КОМПЛЕКСЕ ИРИС,*

~ ПОЛСОТНИ ПУБЛИКАЦИЙ, АВТ. СВИД. НА ИЗОБРЕТЕНИЕ)

2. МИКРОТВЭЛЫ.

3. СОРБЕНТЫ.

4. КАТАЛИЗАТОРЫ

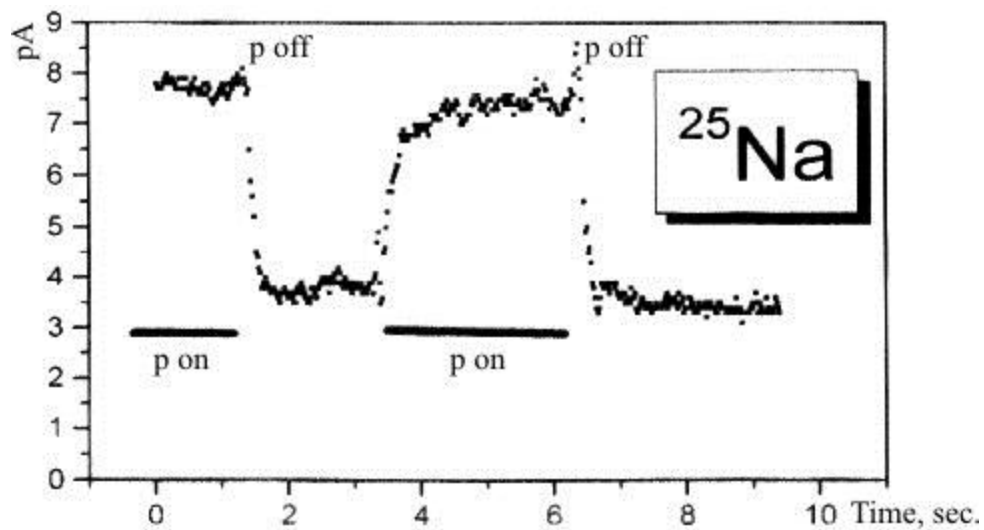
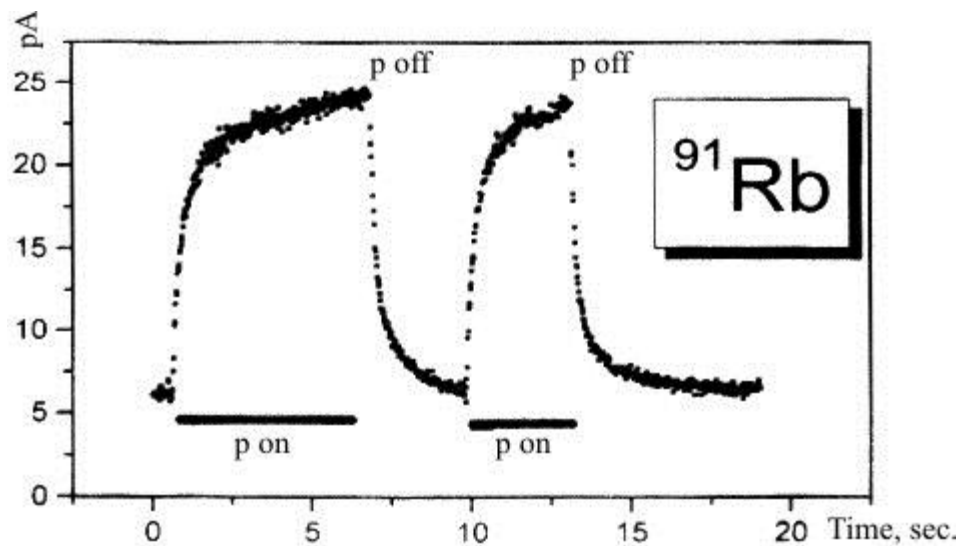
5. РТГ (РАДИОИЗОТОПНЫЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРЫ)

6. ХРАНИЛИЩЕ ДЛЯ ГАЗОВ *(авт. свид. на изобретение)*

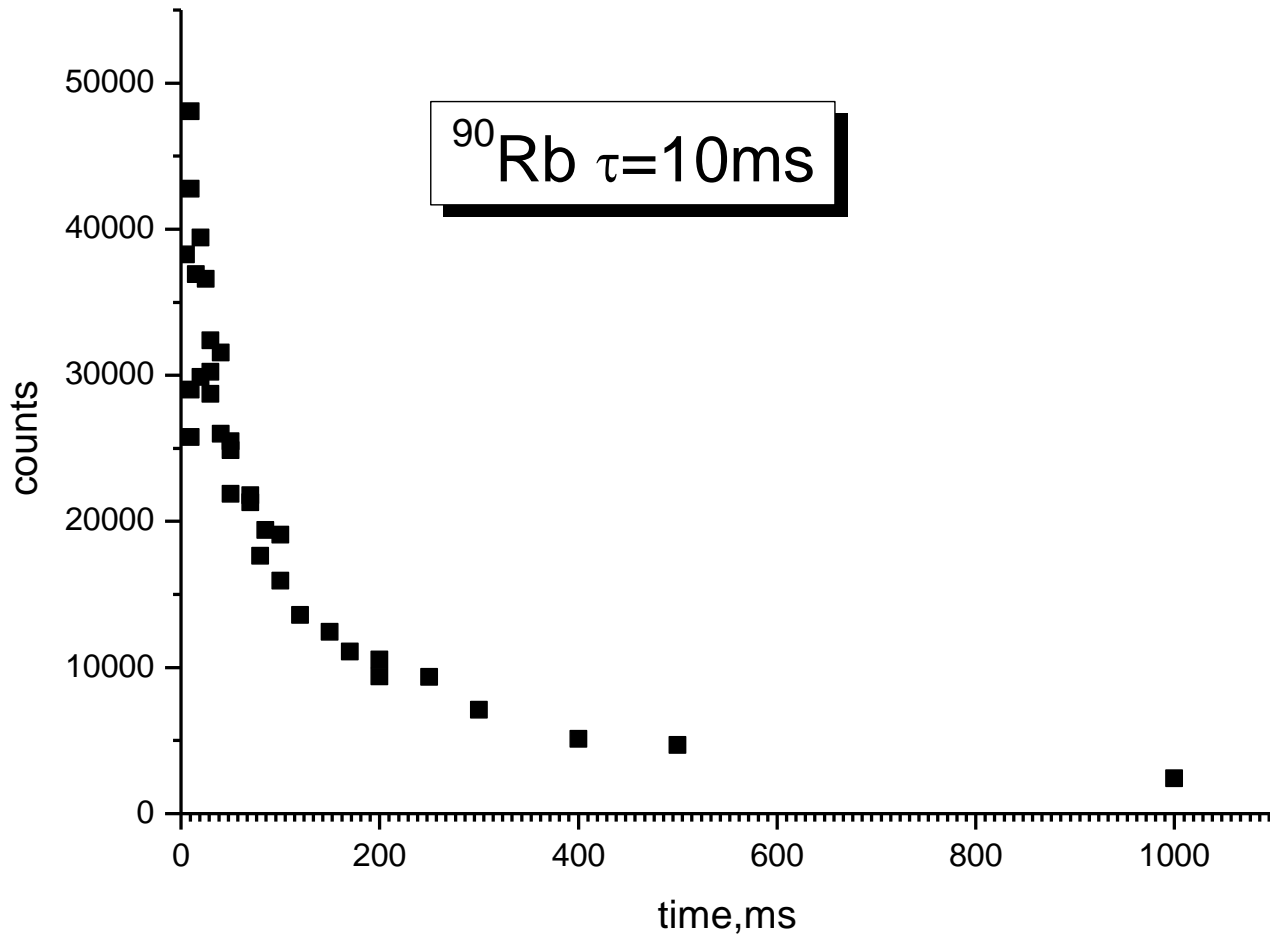
7. В МЕДИЦИНЕ (ТЕРАПИЯ В ОНКОЛОГИИ)

Мишени UСх, ThСх, TbСх, GdСх, LaСх, ZrСх, CmСх –

получение короткоживущих радионуклидов на масс-сепараторе
в режиме on-line в широком диапазоне масс.



1. Скорость выделения рубидия ($Rb-90, T_{1/2}=4,3\text{мин.}$) из мишени ThСх 2100 С (Isolde, 1994)



ТВЭЛ'ы для высокотемпературного реактора.

Основные требования:

- 1. Устойчивость до температуры 1000 – 1200°С**
- 2. Радиационная устойчивость (отсутствие «распухания» и изменения состава)**
- 3. Отсутствие газовыделения**
- 4. И др. (плотность, теплопроводность и т.д.)**

2. Микротвелы (прототип)

Основа: UO_2 , PuO_2 , ThO_2

Микросферы из окислов этих элементов диаметром от 0,1 до 1мм, покрытые двумя-тремя слоями углерода и карбида кремния:

1- слой пористого углерода толщиной 25-100микрон;

2- слой плотного углерода толщ. 20-50 микрон

3-слой карбида кремния (непроницаемый для газов),
толщина: 20-50 микрон

4- наружный слой плотного углерода

Получение:

1 –разложение ацетилена (1000-1500°C)

2 –разложение пропилена, метана или их смеси (1200-1500°C)

3- разложение метилтрихлорсилана(1400-1700°C)

2. Твэлы (предложение) Углеродная матрица MeCx (Me - U, Pu, Th)

Термическая устойчивость – не менее 1600°C;

Радиационно устойчива;

Скорость выщелачивания водой продуктов деления – на уровне $10^{-9} - 10^{-11}$ г/см²•сутки;

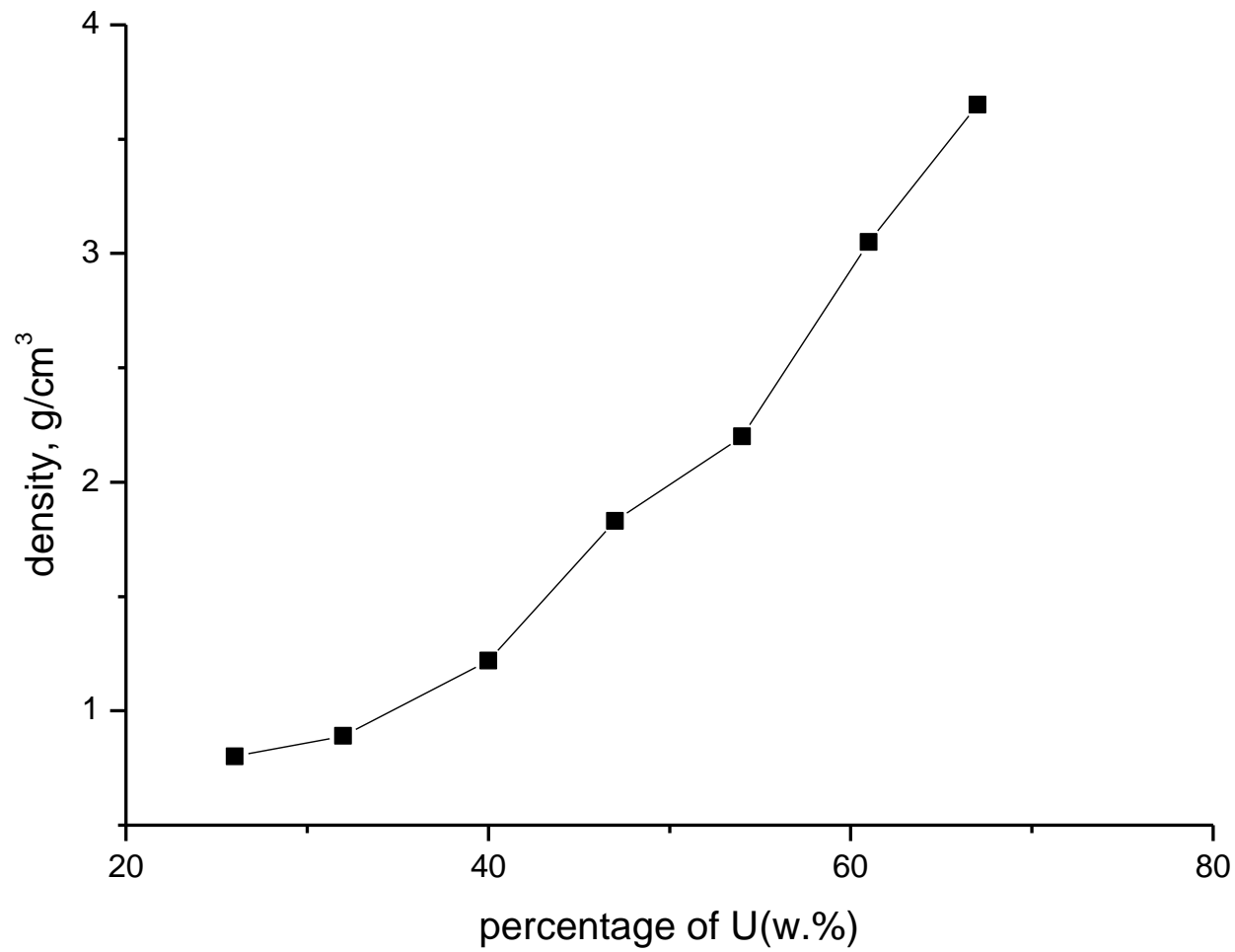
Замедлитель – углерод;

Плотность см. след слайд;

Газовыделение (Xe) – 1-2 % при 20С и не более 40 % при 1000С

Теплопроводность - ?

В качестве прогноза – отсутствие “swelling’a” (распухания и растрескивания из-за выделения газов)



5. Радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РТГ).

Основное применение РТГ находят в космических аппаратах, предназначенных для исследования далёкого космоса, где становится неэффективным использование солнечных батарей.

4.8 кг Pu-238 - 300 Вт

6. Благородные газы в углеродной матрице

**Способ внедрения в углеродную
матрицу тяжёлых благородных
газов, криптона и ксенона**

*В.И.Тихонов. П.Н.Москалёв, «Способ фиксации ксенона
и криптона», авт. свидетельство СССР, 02.10.
1982.*