

УДК 678.046.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Карнаухов А.А., Черкашина Н.И.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: yrndo@mail.ru

Авторами показана необходимость создания транспортных контейнеров отработанного ядерного топлива (ОЯТ), обладающих высокими эксплуатационными, нейтроно- и гамма-защитными свойствами. Рассмотрены научно-технические основы создания высокоэффективных композиционных материалов для транспортных контейнеров. Достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный гадолиний с высокой концентрацией атомов гадолиния в олигомерном объеме. Проведенные исследования позволили разработать научные основы модифицирования структуры и свойств полимерных композитов, предусматривающие направленное регулирование их надмолекулярной структуры путем введения пластифицирующих и модифицирующих добавок. Это позволит заметно улучшить технологические и эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе органосилоксановых наполнителей.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, транспортные контейнеры, полимерная матрица, органосиликанат гадолиния

BURIAL OF RADIOACTIVE WASTE WITH USE OF IRON ORE MINERAL RAW MATERIALS

Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Karnauhov A.A., Cherkashina N.I.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: yrndo@mail.ru

Authors showed need of creation of the transport containers of the fulfilled nuclear fuel (FNF) possessing high operational, neutron and gamma and protective properties. Scientific and technical basics of creation of highly effective composite materials for transport containers are covered. Possibility of synthesis high-disperse hydrophobic the metalloorganosiloxanovykh of powders which siloxanovy chain contains chemically connected gadolinium with high concentration of atoms of gadolinium in oligomerny volume is reached. The conducted researches allowed to develop the scientific bases of modifying of structure and properties of polymeric composites providing the directed regulation of their supramolecular structure by introduction of the plasticizing and modifying additives. It the organosiloxanovykh of fillers will allow to improve considerably technical and operational characteristics on composite materials on a basis.

Keywords: the fulfilled nuclear fuel, transport containers, polymeric matrix, organosilikanat gadolinium

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) – неизбежный побочный продукт производства атомной энергии. Усредненный состав ОЯТ тепловых реакторов – 94-95% урана, около 1% плутония и 4-5% осколочных продуктов деления, радиоактивность которых составляет до 99% активности всех материалов атомной энергетики и промышленности. Присутствие делящихся нуклидов урана и плутония требует исключения риска самопроизвольной цепной ядерной реакции при обращении с ОЯТ, что фундаментально отличает отработавшее топливо от радиоактивных отходов, образующихся в ядерно-оружейной и гражданских сферах применения энергии атома.

Высокие уровни γ - и нейтронного излучения ОЯТ требуют надежных барьеров для защиты персонала и населения от опасных дозовых нагрузок, а количество токсичных радионуклидов, содержащихся в одной тонне отработавшего топлива, способно «отравить» миллиарды кубоме-

тров чистой воды. При выводе из эксплуатации и комплексной утилизации атомных подводных лодок (АПЛ), образуется значительное количество радиоактивных отходов, являющихся источником риска для человека и биосферы. Только на плавающей технической базе (ПТБ) «Лепс», используемой для хранения ОЯТ ледоколов «Ленин», «Арктика», «Сибирь», в результате накопления долгоживущих α - и β -активных радиотоксичных радионуклидов полная активность основных α - и β -излучателей составляет от 20 до 45 тыс. Ки на тонну ОЯТ. Количество отработавшего ядерного топлива как при эксплуатации транспортных ядерных энергетических установок, так и реакторов АЭС постоянно растет, что требует крупных затрат на строительство новых хранилищ, транспортных контейнеров и перерабатывающих комплексов.

Для решения проблемы отработавшего ядерного топлива в России, с уче-

том сложившейся ситуации, технических и экономических возможностей, а также международного опыта наиболее эффективно долговременное хранение ОЯТ в контейнерах. Выполнение всех условий долговременного хранения ОЯТ с максимальной гарантией безопасности возможно на основе технологии хранения ОЯТ в хранилищах контейнерного типа с использованием контейнеров двухцелевого назначения (для хранения и транспортирования). При этом необходима разработка транспортных контейнеров обладающих высокими эксплуатационными, нейтроно- и гамма-защитными свойствами с учетом протекающих нейтронно-физических процессов в ОЯТ. Долговременный срок хранения должен быть обеспечен надежностью конструкции контейнера и использованием материалов, позволяющих хранить ОЯТ в течение до 100 и более лет, исключая возможность контакта с биосферой [1–12].

По принятой Минатомом РФ и ВМФ технологической схеме, транспортировка ОЯТ осуществляется в транспортно-упаковочных контейнерах типа ТК-18 (ТУК-108/1, ТУК-120), включающих в себя два элемента – собственный защитный контейнер (наружная упаковка) и чехол (внутренняя упаковка), изготовленных из нержавеющей стали. Использование стальных контейнеров обусловлено их прочностью и герметичностью. Однако при этом вес одного контейнера составляет 40 т, что ограничивает возможности его транспортировки. Контейнеры типа ТУК, ввиду агрессивности ОЯТ, подвержены химической и радиационной коррозии, снижению прочности при низких температурах, имеют слабые нейтронно-защитные свойства и не обеспечивают достаточного для обслуживающего персонала уровня радиационной безопасности. Кроме того после использования стальные контейнеры сами становятся источниками радиоактивного излучения из-за относительно плохой дезактивации и возникновения в стали вторичного гамма излучения [13–20].

В связи с этим необходима разработка научно-технических основ создания высокопрочного транспортного контейнера, сохраняющего постоянно геометрических

характеристик и герметизации при транспортировании и механических нагрузках; обладающего высокими нейтронно-защитными свойствами внутренней оболочки; обеспечивающего радиационную безопасность при транспортировке и хранении ОЯТ; способного эксплуатироваться в условиях пониженных температур. Кроме того, материал контейнера должен обладать высокой радиационной стойкостью, легко дезактивироваться и не вступать в химическое взаимодействие с агрессивными растворами ОЯТ и дезактивирующих препаратов [21–34].

Решение поставленной задачи может быть реализовано с использованием полимеркомпозиционных систем путем создания транспортного защитного контейнера на основе высоконаполненной химически и радиационно-стойкой полимерной матрицы, заключенной в высокопрочную коррозионностойкую металлическую оболочку.

Цель исследования

Исследовать возможность получения полимерных композиционных материалов на основе высоконаполненной органосиликанатом гадолиния полиалканимидной матрицы с целью улучшения радиационно-защитных и эксплуатационных характеристик транспортных контейнеров.

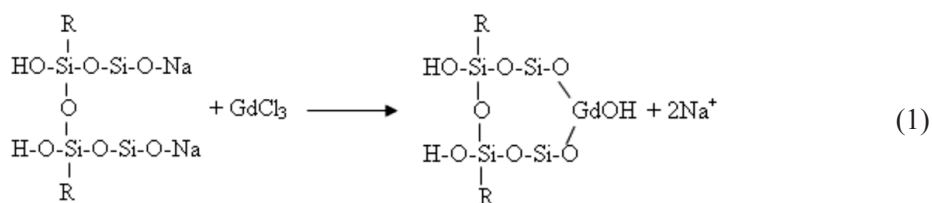
Материалы и методы исследования

Для синтеза металлоолигомера выбран растворимый в воде метилсиликат натрия ($\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R}=\text{CH}_3$) и водный раствор, содержащий ионы Gd^{3+} . В качестве полимерной матрицы использован порошкообразный полиалканимид (ПАИ).

Композиционные материалы получали смешением порошкообразного ПАИ и гадолиниевого металлоолигомера в смесителе, их механоактивацией в струйной мельнице и дальнейшей переработкой методом литья.

Результаты исследования и их обсуждение

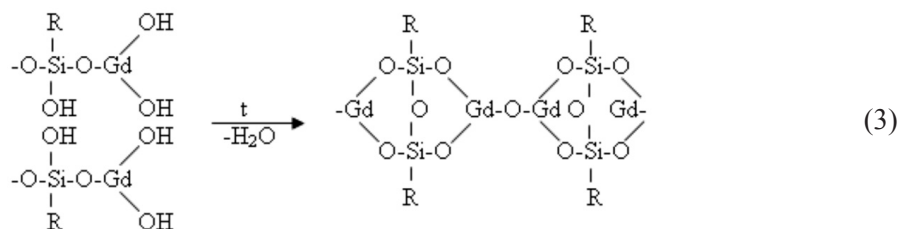
Реакция взаимодействия метилсиликата натрия с ионами гадолиния в водном растворе протекает по механизму замещения ионов натрия в силонолятной группе (Si-ONa) алкилсиликатата натрия на ион гадолиния (схема 1).



Так, как алкилсиликанаты натрия в воде гидролизуются с образованием щелочи, при синтезе полиалкилсиликоната гадолиния возможно образование гидроксида гадолиния, который при температуре 250 °С дегидратирует до оксида гадолиния:



В условиях получения металлоолигомера может иметь место также поликонденсация молекул олигомера по схеме (3):



Элементарный состав и молекулярная масса олигомерного порошка полиметилсиликоната гадолиния

Олигомер	Атомный состав, %мас.					Молекулярная масса
	Si	Gd	O	H	C	
ПМСГ	11,67	65,41	16,67	1,25	5,0	5760

Происходит образование циклических структур, и сшивка олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей.

Таким образом, достигается возможность осуществить направленную модификацию наполнителя в процессе совместного синтеза металлоолигомера и гадолиниевого наполнителя, т.е. получить гидрофобный наполненный (краевой угол смачивания ПМСГ составляет 110–120°) металлоолигомер в гомогенной среде.

Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в таблице. Насыпная плотность ПМСГ составляет 2124 кг/м³, а максимальная плотность при уплотнении достигает 4513 кг/м³.

Разработаны технологические режимы получения радиационно-защитных полимерных композиционных материалов на основе высоконаполненной органосиликанатом гадолиния полиалканимидной матрицы (ПАИ).

Механоактивация порошкообразной смеси (ПАИ-ПМСГ) в мельницах струйного типа обеспечивает аккумуляцию значительных величин внутренних энергий в материалах. В процессе механоактивации бинарной системы (ПАИ-ПМСГ) происходит в значительной степени взаимная компенсация термических эффектов в температурной области около 530 °С. Совместная механодеструкция ПМСГ и ПАИ является эффективным средством получения как высокодисперсной капсулированной системы, в которой дисперсной фазой является ПМСГ,

экранируемой внешней полиалканимидной оболочкой, так и физико-химическим взаимодействием данных фаз за счет образования при механоактивации активных химических центров различной природы.

Заключение

Авторами рассмотрены научно-технические основы создания высокоэффективных композиционных материалов для транспортных контейнеров отработанного ядерного топлива. Достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный гадолиний с высокой концентрацией атомов гадолиния в олигомерном объеме. Проведенные исследования позволили разработать научные основы модифицирования структуры и свойств полимерных композитов, предусматривающие направленное регулирование их надмолекулярной структуры путем введения пластифицирующих и модифицирующих добавок.

Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 11.2034.2014/К и гранта РФФИ, проект № 14-41-08067.

Список литературы

1. Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ястребинская А.В. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высоко-

- энергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
3. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27–29.
4. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Композиционный материал для радиационной защиты // Патент РФ №2470395, 20.12.2010.
5. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 4. – С. 140.
6. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.
7. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48–49.
8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты / Монография. – Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 199 с.
9. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н., Куприева О.В. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 22–28.
10. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
11. Павленко В.И., Ястребинская А.В., Павленко З.В., Ястребинский Р.Н. Высокодисперсные органосвинцесилоксановые наполнители полимерных матриц // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 99–103.
12. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 62–66.
13. Павленко В.И., Липканский В.М., Ястребинский Р.Н. Расчеты процессов прохождения гамма-квантов через полимерный радиационно-защитный композит // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 12–15.
14. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.
15. Павленко В.И., Воронов Д.В., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 40–42.
16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Смоликов А.А., Дегтярев С.В., Воронов Д.В. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47–50.
17. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 48–49.
18. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Исследование тяжелого радиационно-защитного бетона после активации быстрыми нейтронами и гамма-излучением // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 661–665.
19. Павленко В.И., Смоликов А.А., Ястребинский Р.Н., Дегтярев С.В., Панкратьев Ю.В., Орлов Ю.В. Радиационно-защитный бетон для АЭС с РБМК на основе железо-серпентинитовых композиций с цементным связующим // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 66.
20. Павленко В.И., Куприева О.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н. Дефектность кристаллов модифицированного гидроксида титана, подвергнутого термической обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 125–129.
21. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Куприева О.В., Самойлова Ю.М. Радиационно-защитные транспортные контейнеры оработавшего ядерного топлива на основе высоконаполненной полимерной матрицы и железорудного сырья КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 320–330.
22. Соколенко И.В., Ястребинский Р.Н., Крайний А.А., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г. Моделирование прохождения высокоэнергетических электронов в высоконаполненном полимерном композите // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 145–148.
23. Ястребинская А.В., Огрель Л.Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидаевой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.
24. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Коррозионностойкие полимеркомпозиты на основе эпоксидных и полиэфирных олигомеров для строительства // Перспективы развития строительного комплекса. – 2012. – Т. 1. – С. 243–247.
25. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Матюхин П.В. Структурообразование металло-олигомерных водных дисперсий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 121–123.
26. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В., Павленко З.В., Самойлова Ю.М. Конструкционные радиационно-защитные композиционные материалы на основе модифицированных железорудных пород КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 491–499.
27. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.
28. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Четвериков Н.А. Композиционный материал для защиты от гамма-излучения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 17–20.
29. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород. Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – 19 с.
30. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железокислые системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.
31. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Транспортный упаковочный комплект для радиоактивных отходов на основе радиационно-защитной полимерной матрицы / Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 25–31.
32. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Kuprieva O.V., Epifanovskii I.S. Thermoplastic constructional composite material for radiation protection // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Т. 2, № 2. – P. 136–141.
33. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Lipkanski V.M. Simulation of the processes of gamma-radiation transport through shielding containers for radioactive waste // Russian Physics Journal. – 2003. – Т. 46, № 10. – P. 1062–1065.
34. Pavlenko V.I., Yastrebinskij R.N., Degtyarev S.V. Modeling of processes of interaction of high-energy radiations with radiation-protective oxide of iron composites // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2005. – Т. 10, № 1–2. – P. 46–51.