

На правах рукописи



ПЕШКОВ Алексей Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДНО-СОЛЕВОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ,
ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАДИОАКТИВНОГО
РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА В СОЛЕВОЙ ПЕЧИ**

Специальность 05.16.07 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования Уральском институте Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий

Научный руководитель доктор технических наук, доцент, Почетный работник науки и техники РФ
Барбин Николай Михайлович

Официальные оппоненты: Михайлов Геннадий Георгиевич, д.т.н., профессор, заслуженный деятель РФ, ФГБОУ ВПО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», заведующий кафедрой физической химии факультета материаловедения и металлургических технологий

Ташлыков Олег Леонидович, к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры «Атомные станции и возобновляемые источники энергии»

Ведущая организация Предприятие госкорпорации «Росатом» АО «Институт реакторных материалов»

Защита состоится «25» ноября 2016 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время использование части уран-графитовых реакторов первого поколения энергетического и промышленного назначения остановлено и необходимо решение проблемы вывода их из эксплуатации (ВЭ) [1]. Эксплуатация некоторых уран-графитовых реакторов сопровождалась инцидентами, связанными с нарушениями герметичности тепловыделяющих элементов и сборок, а также с просыпями ядерного топлива (ОЯТ) в графитовую кладку, с выходом теплоносителя и с вымыванием топлива в кладку. При этом возникает проблема отделения ядерных материалов (ЯМ) и радиоактивных веществ (РВ) от графита или другого углеродсодержащего материала, с последующей изоляцией и утилизацией. В этой связи совершенствование технологий переработки реакторного графита, учитывая уже накопленное его количество, и любая возможность интенсификации процессов, направленных на уменьшение его объема, является на сегодняшний день крайне важной и **актуальной** задачей.

Степень разработанности темы исследования. Существенный вклад в изучение проблемы переработки радиоактивного реакторного графита внесли А. А. Цыганов, В. И. Хвостов [2], А. А. Роменков, М. А. Туктаров, В. П. Пышкин [3]. В работах этих исследователей отражены проблемы утилизации и характер взаимодействия графита с оксидами металлов, основанный на процессах восстановления металлов углеродом. Фундаментальный вклад в изучение механизма и кинетики восстановления окислов металлов внесли Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, В. Ф. Балакириев [4], переработки вторичного сырья в расплавах – Н. А. Ватолин, Г. Ф. Казанцев, Н. М. Барбин [5], А. Г. Морачевский [6, 7, 8]. В значительной части эти исследования охватывают окислительные процессы, не учитывая влияние оксидно-солевой среды на температурные режимы и поведение радионуклидов.

В качестве **объекта исследования** в рамках предлагаемой темы диссертационной работы рассматривается процесс окисления реакторного

графита ядерных энергетических установок, выведенных из эксплуатации, с использованием солевых печей.

Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики процессов, протекающих в реакторном графите при сжигании в расплаве солей.

Целью работы рассматриваемой темы является установление влияния количественного и качественного состава оксидно-солевой среды на процесс переработки реакторного графита методом окисления в расплаве солей.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- проанализировать характеристики облученного реакторного графита ядерных энергетических установок, выведенных из эксплуатации, и способов, используемых для утилизации;

- установить влияние оксидов и карбонатов на термические, гравиметрические и кинетические характеристики процессов, протекающих при окислении реакторного графита;

- исследовать поведение радионуклидов, содержащихся в облученном реакторном графите, при его нагревании в оксидно-солевых средах;

- предложить технологическую схему переработки облученного реакторного графита и определить состав и стоимость реагентов переработки предложенным способом.

Научная новизна:

- установлена целесообразность использования в качестве окислителя четырехвалентных оксидов свинца и олова в расплавах солей Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , которые обеспечивают снижение температуры взаимодействия облученного реакторного графита с оксидами;

- установлены закономерности механизма реакции на основе кинетических уравнений;

- установлено (на основе термодинамического моделирования) фазовое состояние отдельных радионуклидов в различных температурных

интервалах, при нагреве облученного реакторного графита в солевых расплавах;

– предложена технологическая схема переработки облученного реакторного графита в солевой печи;

– определены состав и стоимость реагентов для переработки реакторного графита окислением в солевой печи.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе результатов термодинамического моделирования разработана методика теоретического (доэкспериментального) исследования температурных режимов, фазового и элементного состава облученного графита при его сжигании (окислении). Разработана методика экспериментального изучения термических, гравиметрических и кинетических характеристик процессов, протекающих при нагревании реакторного графита. Полученные результаты и анализ экспериментальных данных позволяют оценить температурные и гравиметрические параметры, определить тепловые характеристики установок для сжигания (окисления) облученного графита, достоверно моделировать процессы в них. Показаны и экспериментально подтверждены возможности улучшения технологии переработки облученного графита за счет использования в солевой среде Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 в качестве окислителей оксидов свинца и олова.

Методология и методы диссертационного исследования. В основу решения поставленных задач положены существующие стандартные методы термодинамического моделирования с использованием термодинамически-диаграммного анализа, которые успешно используются для изучения неорганических веществ при высоких температурах в металлургии и материаловедении. Определена методика определения фазового и элементного состава облученного реакторного графита, дающая возможность моделирования протекающих процессов при его нагревании в различных атмосферах (средах). Для исследования процесса окисления реакторного графита применяли метод термического анализа с последующим численным

дифференцированием по времени кривых нагрева, который позволяет определить температуры процессов, происходящих в системе. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью корреляционного и регрессивного анализа в пакете MS Excel.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты экспериментального исследования термических процессов, протекающих при окислении реакторного графита в бинарных и тройных системах Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 с использованием оксидов свинца и олова;

– результаты гравиметрического и кинетического анализов процессов, протекающих при окислении реакторного графита в солевой среде с использованием оксидов свинца и олова;

– положительное использование карбонатов Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 в технологии окисления реакторного графита;

– предложенная схема переработки облученного реакторного графита и стоимость.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертационной работы обсуждены на II и III Всероссийской конференции «Безопасность критических инфраструктур и территорий» (Екатеринбург, 2008 г. и 2009 г.), III Межведомственной научно-практической конференции «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в РФ» (Екатеринбург, 2009 г.), II Международном форуме «Чистая вода – 2010» (Москва, 2010 г.), Международном конгрессе «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 2012 г.), X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (г. Самара, 2013 г.), Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2013 г.), Неделе науки «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в

Российской Федерации» (Екатеринбург, 2013 г.), Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015 г.).

Личный вклад автора заключается в формулировании цели и задач исследования, личном участии в исследовании фазовых равновесий в оксидно-солевых системах с использованием термодинамически-диаграммного анализа, в подготовке и проведении лабораторных исследований по совершенствованию технологии переработки реакторного графита, обработке результатов экспериментов, их обобщении и анализе, подготовке научных публикаций.

Публикации. По теме исследования имеется 18 публикаций, в том числе 3 – в журналах, имеющих аккредитацию ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и приложения. Материал изложен на 136 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков, 17 таблиц, библиографический список из 109 источников, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **введении** обоснована актуальность исследования.

В **первой главе** проведен литературный обзор. Рассмотрены общие характеристики реакторного графита ядерных энергетических установок атомных электростанций (далее – АЭС), выведенных из эксплуатации, проанализированы существующие способы утилизации и переработки радиоактивного графита, рассмотрены способы уменьшения объема радиоактивного графита сжиганием (пламенное и беспламенное), в том числе

в солевых расплавах. Опубликованные литературные данные по этим вопросам носят ограниченный характер.

Процесс окисления графита оксидами свинца и олова в расплавах Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 рассмотрен во **второй главе**.

Для исследования применяли метод термического анализа с последующим численным дифференцированием по времени кривых нагрева, который позволяет определить температуры процессов, происходящих в системе.

Полученные при нагревании реперных (эталонных) составов Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , оксида свинца и олова результаты достаточно хорошо согласуются со справочными данными и результатами, известными по работам других авторов. Это позволило нам сделать вывод о достоверности получаемых результатов.

При нагреве солевых составов без углерода и оксидов свинца или олова полученные результаты в основном характеризуются процессами плавления солей. Температурные режимы хорошо согласуются со справочными данными.

При нагреве четырехвалентного оксида свинца наблюдали термическую неустойчивость и его разложение при нагревании.

При нагревании смеси $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$ условно можно выделить четыре диапазона, характеризующих процесс нагрева системы (рис. 1). Твердофазная реакция взаимодействия PbO_2 с углеродом протекает при температурах от 405 до 418 °С. Этот диапазон достаточно хорошо согласуется с результатами, описанными при исследовании процесса восстановления оксида свинца (IV) углеродом в твердой фазе (380-410 °С).

Анализ экспериментальных данных показал, что при температуре 685 °С начинается интенсивное плавление исследуемой смеси с поглощением тепла, которое продолжается до температуры 724 °С.

На термограмме экзотермический эффект в области 810-832 °С связан с протеканием процесса взаимодействия углерода с оксидом свинца в расплаве

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. В промышленности для переработки окисленных отходов свинца при температуре 850 ± 40 °С используется солевая электрическая печь.

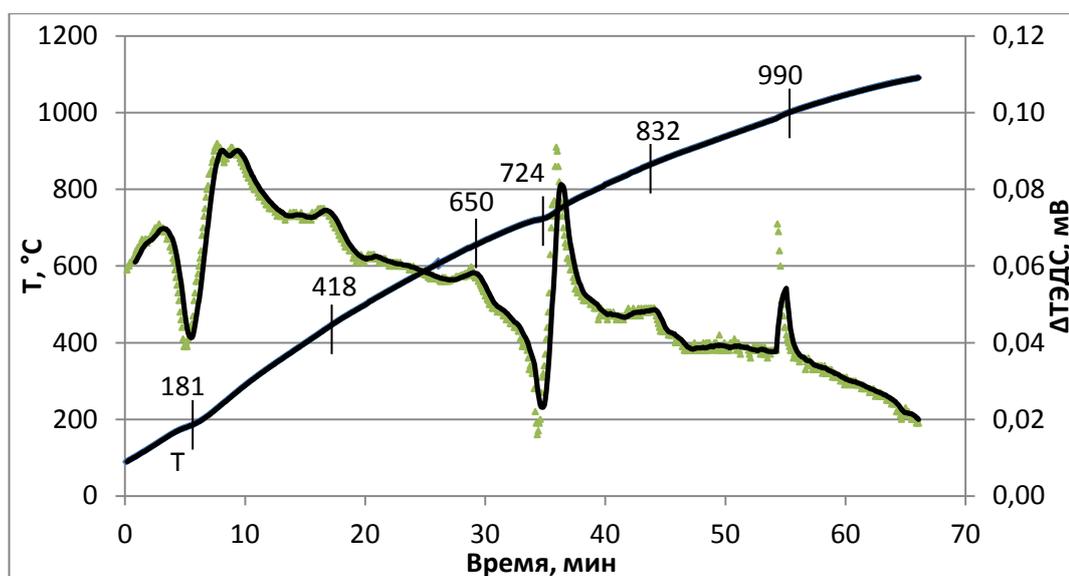


Рис. 1. Термограмма нагрева $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$

При температуре 980 °С начинается химическая реакция между С и карбонатным расплавом, сопровождающаяся выделением тепла. При этом образуются СО, пары оксидов и металлов. В расплаве накапливаются оксиды натрия и калия. При извлечении ячейки из печи, после завершения измерений, в атмосфере воздуха наблюдалось пламенное горение.

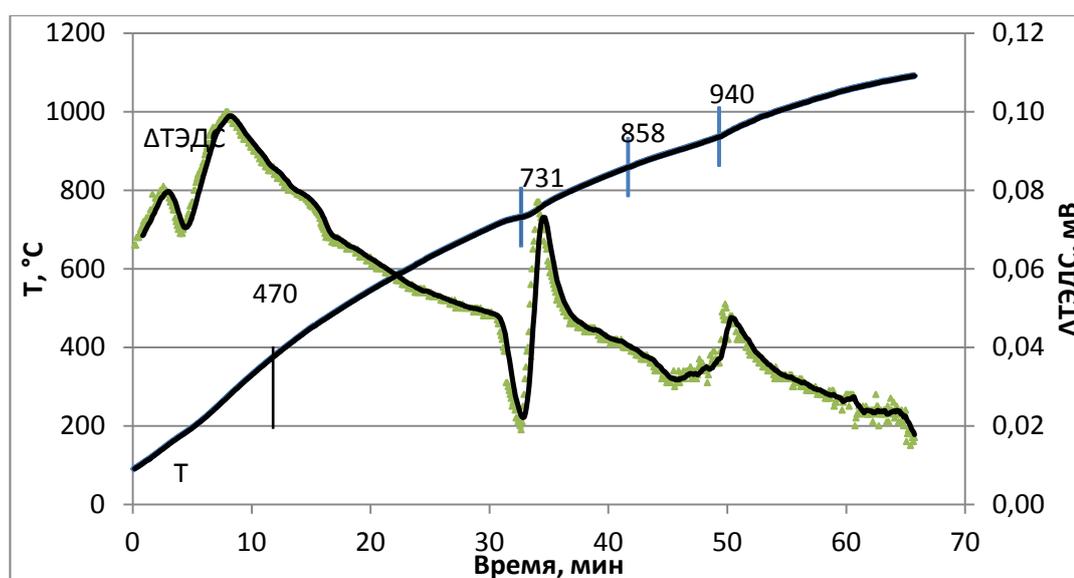


Рис. 2. Термограмма нагрева $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2$

При нагревании смеси $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ (рис. 2) на термограмме экзотермический эффект при температуре 800-858 °С связан с протеканием процесса взаимодействия углерода с оксидом олова в расплаве $Na_2CO_3-K_2CO_3$. При температуре 700 °С наблюдается плавление исследуемой смеси с поглощением тепла, которое продолжается до температуры 731 °С.

Химическая реакция между углеродом и карбонатами начинается при температуре 900 °С, сопровождается выделением тепла. При этом, по данным термодинамического моделирования, образуются CO , пары оксидов и металлов. В расплаве накапливаются оксиды натрия и калия.

На рис. 3 представлена термограмма нагрева смеси $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$. При температуре 450 °С наблюдается плавление исследуемой смеси с поглощением тепла, которое продолжается 165 с до температуры 473 °С.

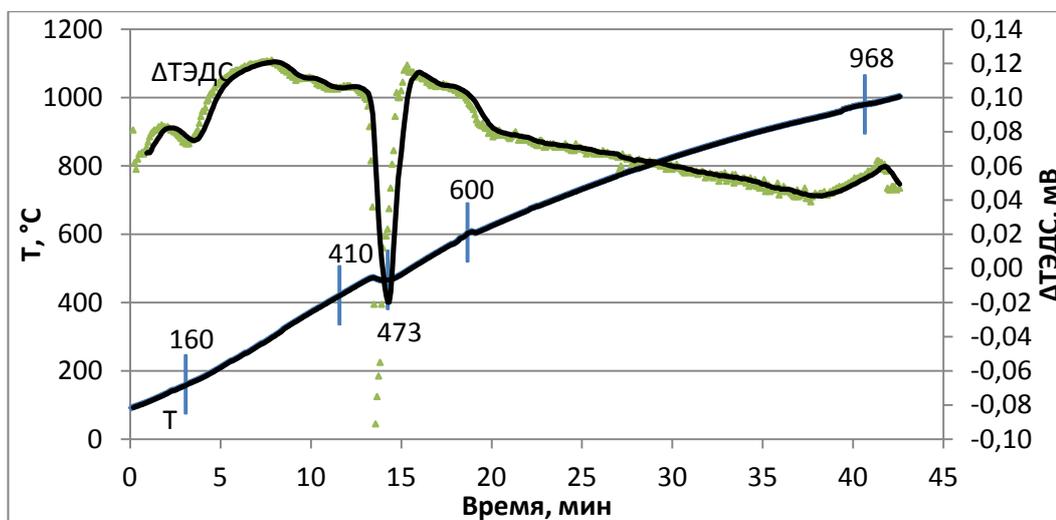


Рис. 3. Термограмма нагрева $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$

В интервале 572-600 °С экзотермический эффект обусловлен взаимодействием оксида свинца с углеродом в расплаве солей. И при температуре 907 °С – химическая реакция между углеродом и карбонатами, сопровождающаяся выделением тепла. На термограмме она видна как экзотермический эффект (907-968 °С).

На рис. 4 представлена термограмма нагрева смеси C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-SnO₂.

На термограмме экзотермический эффект при температуре 615-660 °С связан с протеканием процесса взаимодействия углерода с оксидом олова в расплаве Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃. И при температуре 898 °С начинается химическая реакция между углеродом и карбонатами, сопровождающаяся выделением тепла. На термограмме она видна как экзотермический эффект (898-936 °С).

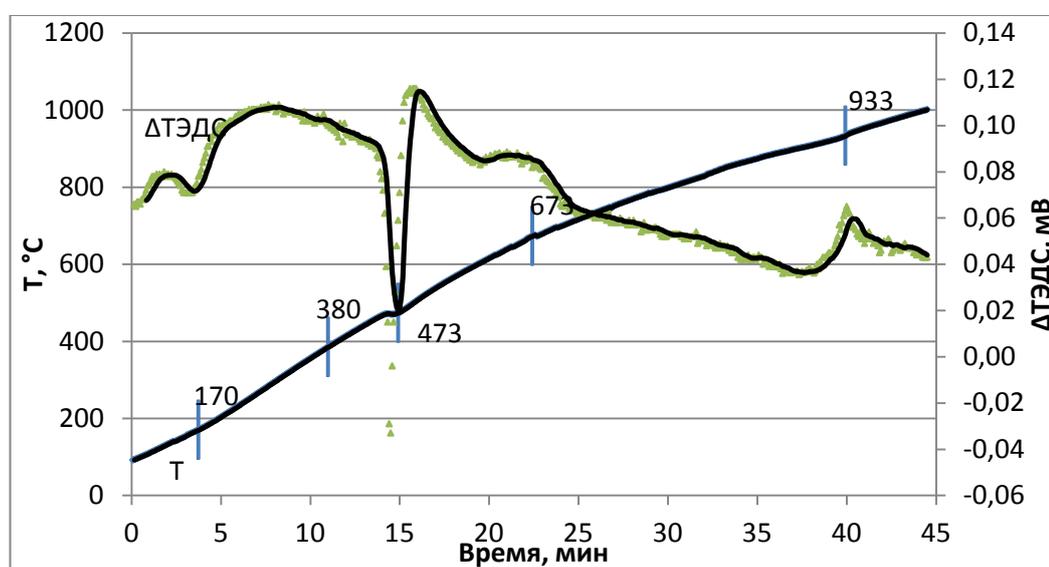


Рис. 4. Термограмма нагрева C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃- SnO₂

С целью подбора составов солевых расплавов для переработки радиоактивного графита был проведен сравнительный анализ температур процессов.

Температура плавления Na₂CO₃ составляет 858 °С, K₂CO₃ – 900 °С. При смешивании и нагреве температура плавления смеси Na₂CO₃ и K₂CO₃ составляет 724,7 °С. Для тройной смеси карбонатов Li₂CO₃, Na₂CO₃ и K₂CO₃ – 438,5 °С. Установили, что процессы плавления солевой смеси зависят от её качественного состава. Так, при нагреве реакторного графита в исследуемых составах, по температуре плавления результаты распределились следующим образом: в системе Na₂CO₃-K₂CO₃-PbO₂(20 %) – 724 °С;

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2(20\%)$ – 731 °С; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2(20\%)$ – 473 °С; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2(20\%)$ – 473 °С. Наиболее значительно температура меняется при добавлении карбоната лития: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2(20\%)$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2(20\%)$. Температура процесса взаимодействия углерода с оксидами свинца и олова в расплаве солей, при добавлении карбоната лития, смещается влево: с 832 до 600 °С для $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$ и с 858 до 673 °С для $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2$.

Результаты экспериментов укладываются в доверительный интервал, в котором находятся средние значения рассматриваемой совокупности с 95%-м уровнем вероятности.

Теплота процесса, выделяемая и поглощаемая, определялась как площадь фигуры, вписанной в фрагмент термограммы с точками на границах начала эффекта и воображаемой прямой, в точке максимального отклонения кривой от этой линии и вертикальной линии до пересечения с воображаемой прямой. Вторая половина площади рассматривалась нами как эффект выравнивания температур печи и исследуемого состава и при расчёте не учитывалась. За эталонные составы нами приняты Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 .

Для исследуемых систем при взаимодействии оксидов с углеродом в расплаве солей процесс носит экзотермический характер и составляет от 45 до 57 кДж/моль.

Установление зависимости степени превращения и скорости процесса взаимодействия графита с оксидами свинца и олова в расплаве солей от качественного состава смеси и температурного режима провели с использованием гравиметрического анализа.

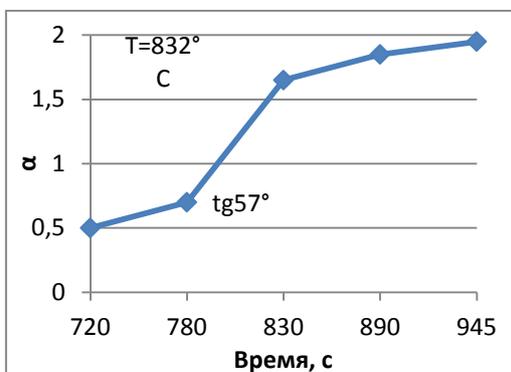
В **третьей главе** рассмотрен гравиметрический анализ процесса окисления графита расплавами Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 с оксидами свинца и олова.

Для проведения гравиметрического анализа использовалась та же установка, что и при экспериментальном исследовании.

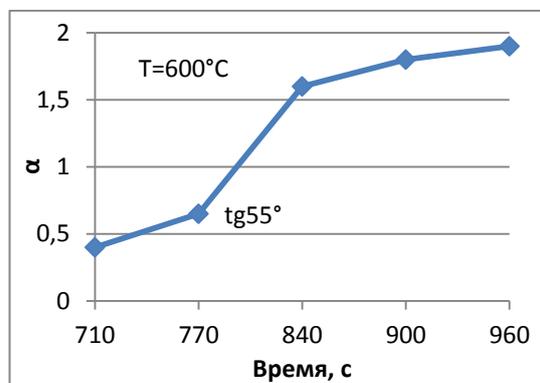
Оценку потери массы производили по степени превращения α :

$$\alpha = \frac{\sum m_1 - \sum m_2}{\sum m_1} \cdot 100\% .$$

Для наглядности представления полученных результатов построили графики (рис. 5 и рис. 6).

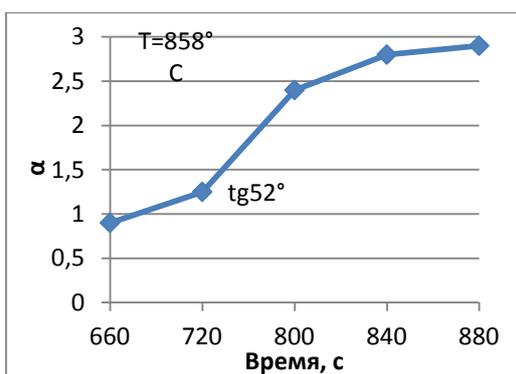


а)

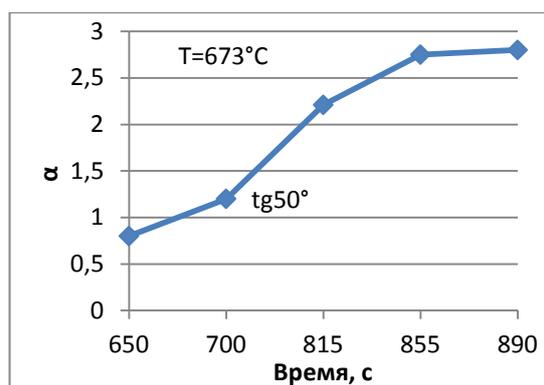


б)

Рис. 5. Распределение степени превращения во времени при постоянной температуре C-Na₂CO₃-K₂CO₃-PbO₂ (а) и C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-PbO₂ (б)



а)



б)

Рис. 6. Распределение степени превращения во времени при постоянной температуре C-Na₂CO₃-K₂CO₃-SnO₂ (а) и C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-SnO₂ (б)

Гравиметрический анализ исследуемых составов показал, что добавление в систему карбоната лития приводит к незначительному снижению скорости изменения степени превращения: для системы C-Na₂CO₃-K₂CO₃-PbO₂ – 1,54 с⁻¹; C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-PbO₂ – 1,43 с⁻¹; C-Na₂CO₃-K₂CO₃-SnO₂ – 1,28 с⁻¹; C-Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃-SnO₂ – 1,19 с⁻¹.

Снижение скорости обусловлено изменением в сторону уменьшения температурных режимов.

Исследование экспериментальных значений степени превращения с помощью моделей кинетики показало, что механизмы реакции взаимодействия графита с оксидом металла носят ярко выраженный диффузионный характер и наиболее точно описываются уравнением диффузии. Скорость процесса определяется скоростью подвода к этой границе компонента и (или) отвода продуктов (диффузионный контроль).

Термодинамическому анализу процесса взаимодействия радиоактивного графита с конденсированной фазой (расплавом) солей при нагреве посвящена **четвертая глава** диссертации.

Исследования проводили методом термодинамического моделирования, которое успешно используется для изучения неорганических веществ при высоких температурах в металлургии и материаловедении, в физике. Расчеты выполнены с использованием программной системы ТЕРРА. В реакторном графите в виде оксидов, гидроксидов и других соединений могут присутствовать: ^{10}Be , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{59}Ni , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{134}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu и ^{152}Eu , ^{238}U , ^{236}U и ^{235}U , ^{241}Am и ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu .

Исходные системы для моделирования окисления радиоактивного графита состоят из газовой и конденсированной фаз. Газовая фаза содержит кислород и азот. Конденсированная фаза представляет собой радиоактивный графит.

В качестве рабочих составов выбраны радиоактивный графит, радиоактивный графит во взаимодействии с $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2$.

Установили, что окисление без добавления солей способствует образованию радионуклидов преимущественно в газовой фазе в соединениях с хлором (ScCl , CaCl , SrCl , BeCl , NiCl , NiCl_2 , UCl_4 , PuCl_4).

Использование солей Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 приводит к тому, что радионуклиды (Sc, Ca, Sr, Be, Ni, Ni, U, Pu, Am) и их соединения находятся в конденсированной фазе и концентрируются в расплаве солей. Температурные режимы у таких смесей близки по величине между собой.

В пятой главе предложена технологическая схема переработки радиоактивного реакторного графита ядерных энергетических установок, с использованием способа окисления в расплавах в солевой печи.

На рис. 7 представлена общая технологическая схема переработки, реализующая данный способ.

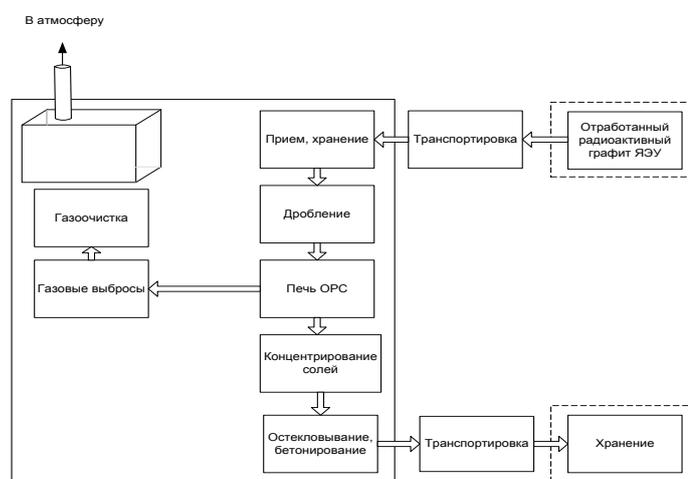


Рис. 7. Общая технологическая схема переработки радиоактивных отходов

Отработанный радиоактивный реакторный графит извлекают из блока реактора и направляют на предприятие по переработке. На предприятии осуществляется дробление и измельчение графитовых кладок до размера 0,9-1,0 мм. После этого полученная фракция графита поступает на переработку в печь окислением в расплаве солей.

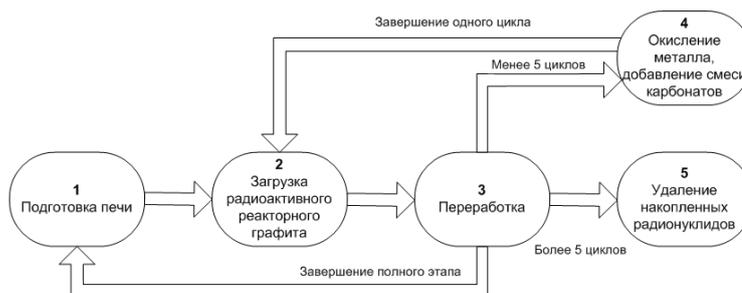


Рис. 8. Технологическая схема полного этапа переработки радиоактивного реакторного графита окислением в солевой печи

Полный этап переработки можно представить в виде технологической схемы (рис. 8), включающей в себя шесть стадий.

На стадии подготовки печи производится загрузка оксидно-карбонатной смеси для выбранных выше систем.

Закладка радиоактивного реакторного графита для всех систем составляет 1000 кг.

Для окисления графита солевая печь разогревается до температур:

- в системе $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – от 810 до 850 °С;
- в системе $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – от 840 до 880 °С;
- в системе $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-PbO_2$ – от 580 до 620 °С;
- в системе $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-SnO_2$ – от 650 до 690 °С.

При использовании оксидно-карбонатной смеси менее пяти циклов, оксид металла может использоваться повторно после предварительного окисления в потоке воздуха до $MeO_2(IV)$. После проведения пяти циклов переработки использованную оксидно-карбонатную смесь, насыщенную радионуклидами в конденсированной фазе, извлекают из печи через сливную систему.

Устройство печи (рис. 9) включает корпус 1, выполненный из огнеупорного материала, например, высокоплотного корунда. Внутренняя часть полости корпуса 1 содержит расплав карбонатов щелочных металлов и оксида свинца и является камерой 2 для окисления радиоактивных углеродсодержащих отходов. Верхняя часть полости корпуса 1 является камерой для сбора газов, выделяющихся из расплава при окислении радиоактивных отходов. В верхней части корпуса 1 установлены приспособление 3 для загрузки радиоактивных углеродсодержащих отходов в камеру 2 и газоотвод 4 для отвода выделяющихся из расплава газов в систему очистки 6. В корпусе 1 выполнен канал 5 для подачи кислородсодержащего газа. Для удаления расплавленной смеси из печи в её нижней части расположена сливная система 7.

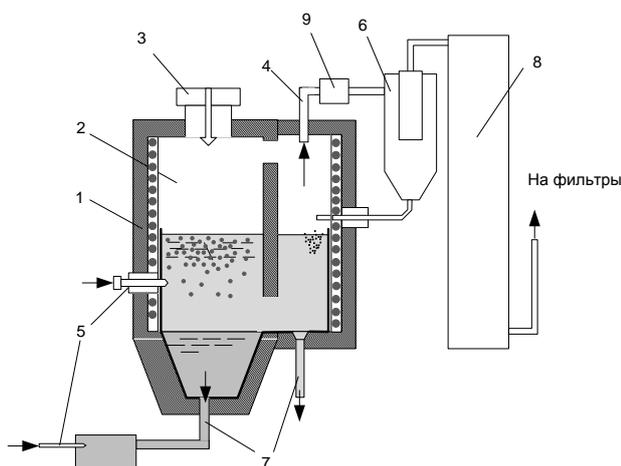


Рис. 9. Принципиальная схема печи ОРС

В камеру 2 загружают карбонаты щелочных металлов и нагревают, при этом для исключения застывания расплава поддерживают рабочую температуру. Повышение температуры расплава повлечет увеличение убыли массы расплава карбоната, а также увеличение выноса радиоактивных веществ из устройства, в котором осуществляют окисление. Соответствующим подбором компонентов карбонатов щелочных металлов возможно получить требуемую температуру плавления расплава. Выбор конкретного состава солевого расплава определяется требуемыми рабочими температурами в расплаве солей.

Рассмотренный способ переработки облученного реакторного графита выведенных из эксплуатации ядерных энергетических установок соответствует существующим технологическим и методологическим подходам переработки радиоактивных отходов. Выбор наиболее оптимальной системы можно произвести по стоимости переработки.

Обоснование состава и стоимости реагентов для переработки графита предлагаемым способом окисления в расплаве солей представлено в **шестой главе**. Наиболее эффективной системой по стоимости переработки (по величине удельной теплоемкости) являются солевые смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ с использованием оксидов свинца и олова (1519,5 и 1525,18 руб./т соответственно).

Стоимости используемых реагентов для переработки радиоактивного реакторного графита методом окисления в расплавах солей, в расчете на одну тонну, значительно не отличаются друг от друга и составляют:

9519,26 тыс. руб./т для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$;

11285,9 тыс. руб./т для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-PbO_2$;

8193,6 тыс. руб./т для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$;

9958,4 тыс. руб./т для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-SnO_2$.

Выводы по работе:

Облученный реакторный графит ядерных энергетических установок, выведенных из эксплуатации, имеет ряд особенностей по величине, изотопному составу радиоактивных загрязнений и их распределения, что не позволяет повторно его использовать в других отраслях экономики, определяет специфичность изоляции (хранения), переработки и утилизации.

Существующие способы переработки в большинстве основаны на изоляции радиоактивного графита от окружающей среды и не способствуют уменьшению объема, за исключением способов, основанных на сжигании.

В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Установлено, что процессы плавления солевой смеси зависят от её качественного состава. Так, при нагреве реакторного графита в исследуемых составах, по температуре плавления результаты распределились следующим образом:

- в системе $Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – 724 °С;
- в системе $Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – 731 °С;
- в системе $Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-PbO_2$ – 473 °С;
- в системе $Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-SnO_2$ – 473 °С.

2. Получили, что наиболее значительно температура меняется при добавлении карбоната лития: $Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-PbO_2$ и $Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3-SnO_2$. Температура процесса взаимодействия углерода с оксидами свинца и олова в расплаве солей, при добавлении карбоната лития,

смещается влево: с 832 до 600 °С для $Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ и с 858 до 673 °С для $Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$.

Для исследуемых систем расчетным путем определили теоретические значения:

– теплоты процесса плавления:

$C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$: $\Delta H=47,635$ (кДж/моль);

$C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$: $\Delta H=49,360$ (кДж/моль);

$C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$: $\Delta H=35,005$ (кДж/моль);

$C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$: $\Delta H=41,620$ (кДж/моль);

– теплоты процесса взаимодействия оксидов с углеродом в расплаве солей:

$C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$: $\Delta H=-57,425$ (кДж/моль);

$C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$: $\Delta H=-47,651$ (кДж/моль);

$C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$: $\Delta H=-45,838$ (кДж/моль);

$C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$: $\Delta H=-45,004$ (кДж/моль).

3. Полученные результаты гравиметрического анализа исследуемых составов показали, что добавление в систему карбоната лития приводит к уменьшению температурных режимов взаимодействия графита с оксидами в расплаве солей:

– для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ до 600 °С;

– для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ до 673 °С.

Одновременно с этим наблюдается и незначительное снижение скорости изменения степени превращения:

– для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – 1,54 с⁻¹;

– для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – 1,43 с⁻¹;

– для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – 1,28 с⁻¹;

– для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – 1,19 с⁻¹.

4. Исследование экспериментальных значений степени превращения с помощью моделей кинетики показало, что механизмы реакции взаимодействия графита с оксидом металла носят ярко выраженный

диффузионный характер и наиболее точно описываются уравнением диффузии. Скорость процесса определяется скоростью подвода к этой границе компонента и (или) отвода продуктов (диффузионный контроль).

5. При окислении радиоактивного реакторного графита в расплавах солей могут образовываться хлориды и оксиды стронция, кальция, цезия, урана, плутония, америция, бериллия.

Установили, что окисление без добавления солей способствует образованию радионуклидов в газовой фазе в соединениях с хлором ($ScCl$, $CaCl$, $SrCl$, $BeCl$, $NiCl$, $NiCl_2$, UCl_4 , $PuCl_4$).

Использование солей Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 приводит к тому, что радионуклиды (Sc , Ca , Sr , Be , Ni , Ni , U , Pu , Am) и их соединения находятся в конденсированной фазе и сорбируются в расплаве солей. Температурные режимы у таких смесей близки по величине между собой.

Оксиды тяжелых металлов (стронция, кальция, цезия, урана, плутония, америция, бериллия) при использовании двойных и тройных карбонатных систем переходят в устойчивую форму MeO (MeO_2) и концентрируются в донной части камеры солевой печи.

6. Предложенный способ переработки облученного реакторного графита выведенных из эксплуатации ядерных энергетических установок соответствует возможностям существующих технологических и методологических подходов переработки радиоактивных отходов.

7. Переработку реакторного графита в солевой печи целесообразней производить с использованием тройных солевых смесей с добавлением карбоната лития. Использование тройных смесей незначительно, но удорожает стоимость процесса переработки, в расчете на одну тонну радиоактивного реакторного графита:

- для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – 9519,26 тыс. руб./т;
- для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$ – 11285,9 тыс. руб./т;
- для системы $C-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – 8193,6 тыс. руб./т;
- для системы $C-Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-SnO_2$ – 9958,4 тыс. руб./т.

8. Результаты экспериментов укладываются в доверительный интервал, в котором находятся средние значения рассматриваемой совокупности с 95%-м уровнем вероятности.

Полученные результаты позволили определить характеристики конденсированной фазы, температурные режимы химических превращений, установить характер поведения радиоактивных элементов в разных фазовых состояниях, в зависимости от используемой оксидно-солевой среды.

Таким образом, задачи, поставленные в начале исследования, решены в полном объеме, цель работы достигнута.

В дальнейшем работа планируется в направлении совершенствования методики извлечения, утилизации (захоронения) отходов и очистки газовых выбросов.

Основные публикации по теме диссертации

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Пешков А.В., Алексеев С.Г. Сравнительный термический анализ процессов переработки радиоактивного графита сжиганием в атмосфере воздуха и окислением в солевом расплаве // Расплавы. – 2013. – № 4. – С. 25-35.

2. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Пешков А.В., Алексеев С.Г. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Том № 23. – С. 58-67.

3. Пешков А.В., Барбин Н.М. Тепловые процессы, происходящие при переработке радиоактивного графита в расплаве $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-SnO}_2$ // Естественные и технические науки. – 2015. – № 4. – С. 218-220.

В других изданиях:

4. Барбин Н.М., Пешков А.В., Дальков М.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Оценка поведения радионуклидов при горении радиоактивного графита // Безопасность критических инфраструктур и

территорий: тезисы докладов II Всероссийской конференции и XII школы молодых ученых. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 67.

5. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Пешков А.В., Дальков М.П. Термодинамическое моделирование поведения радиоактивного графита при нагреве в атмосфере воздуха // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в РФ: материалы III Межведомственной научно-практической конференции. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2009. – 4.1 183 с.

6. Пешков А.В., Опарин И.Д., Киселев А.А. Некоторые аспекты пожарной безопасности АЭС // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в РФ: материалы III Межведомственной научно-практической конференции. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2009. – 4.2 183 с.

7. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Пешков А.В., Дальков М.П. Термодинамическое моделирование поведения урана при горении радиоактивного графита // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: материалы III Всероссийской конференции и XIII школы молодых ученых. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – С. 112.

8. Дальков М.П., Пешков А.В., Рыбаков Ю.С. Радиационная и химическая безопасность водных объектов // Тезисы докладов второго международного форума «Чистая вода – 2010». М.: ФГУ ВНИИ ГОЧС, 2010. – С.12-13.

9. Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Пешков А.В. Особенности переработки радиоактивного графита методом сжигания // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: УИПЦ, 2012. – С. 359-361.

10. Barbin N.M., Terentiev D.I., Peshkov A.V., Alekseev S.G. Thermodynamic Modeling of the Radionuclides Behavior in the Process of the Oxidation of Radioactive Graphite in the Oxide – Carbonate Melts // The 12-th

China – Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. China, 2013. – P. 116-119.

11. Пешков А.В., Замятин В.М., Барбин Н.М. Термический анализ процесса переработки радиоактивного графита // Сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – Том 2. – С. 266-269.

12. Пешков А.В., Замятин В.М., Барбин Н.М. Термический анализ процесса переработки радиоактивного графита // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2013. – Вып. 20. – С. 53-59.

13. Барбин Н.М., Пешков А.В., Замятин В.М., Алексеев С.Г. Особенности переработки радиоактивного графита сжиганием в солевом расплаве // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УИПЦ, 2013. – С. 336-338.

14. Дальков М.П., Барбин Н.М., Пешков А.В., Шавалеев М.Р. Термодинамическое моделирование поведения цезия и стронция при горении радиоактивного графита // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации: материалы недели науки. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2013. – С. 64-65.

15. Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Дальков М.П., Пешков А.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Десятник В.Н., Спиридонов М.А. Уменьшение количества радиоактивного графита и степени загрязнения окружающей среды // Техносферная безопасность. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2014. – № 4(5). – С. 50-52.

16. Кобелев А.М., Сидаш И.А., Барбин Н.М., Бородин А.А., Пешков А.В. Автоматизация исследования процесса переработки радиоактивного графита при помощи контрольно-измерительного

комплекса // Техносферная безопасность. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2015. – № 1(6).

17. Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Дальков М.П., Пешков А.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Десятник В.Н., Спиридонов М.А. Переработка радиоактивного графита ядерных энергетических установок, вывод из эксплуатации // Техносферная безопасность. Екатеринбург: УРИГПС МЧС России, 2015. – № 1(6).

18. Пешков А.В., Барбин Н.М. Термический анализ взаимодействия углерода со свинецсодержащей оксидно-карбонатной шихтой // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015.– С. 343-346.

Подписано в печать 20.09.2016

Тираж 100 экз.

Объем 0,86 учет.-изд. л. Бумага писчая

Редакционно-издательский отдел

ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22