

На правах рукописи



ШАВАЛЕЕВ Марат Рамилевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА
С ОКСИДНО-КАРБОНАТНЫМИ СИСТЕМАМИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

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

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

Официальные оппоненты Михайлов Геннадий Георгиевич,
заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой материаловедения и
физикохимии материалов Факультета
материаловедения и металлургических
технологий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский
государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

Гончаров Олег Юрьевич,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник, ученый секретарь Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Физико-технический институт
Уральского отделения Российской Академии
наук»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Защита состоится «06» октября 2017 года, в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.00.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией и авторефератом 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 www.imet-uran.ru.
Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время наблюдается массовое техническое «устаревание» урано-графитовых энергоблоков атомных электростанций (АЭС) и вопрос о безопасной утилизации радиоактивных отходов (РАО) встает все острее.

Некоторые типы реакторов первого и второго поколения предусматривают наличие в качестве замедлителя и отражателя графит, который со временем накапливает радионуклиды и сам становится источником радиации, что создает дополнительные трудности при эксплуатации реактора и безопасной утилизации графитовой кладки.

Общее количество облученного графита в мире, по оценкам специалистов, составляет около 230–250 тыс. тонн.

Наиболее перспективным способом утилизации является беспламенное сжигание графита в расплаве солей и оксида свинца, что позволяет значительно сократить его объём и массу. Но использование оксида свинца значительно ухудшает экологическую обстановку за счет получения в конечном результате легкоплавких высокотоксичных элементов и его соединений, которые могут попасть в окружающую среду, и относительно высокой температурой переработки.

В связи с этим диссертационная работа, посвященная проблеме совершенствования способа переработки радиоактивного графита и созданию рациональной системы его окисления в солях, представляется весьма актуальной.

С целью совершенствования технологии переработки реакторного графита нами исследовалась возможность применения оксидов CuO и NiO . Кроме того, для уменьшения рабочей температуры конгломерата расплавов проанализирована возможность применения тройной системы солей.

Параллельно нами были изучены физико-химические процессы, протекающие при нагревании реакторного графита в атмосфере азота, моделирующие нештатные ситуации, сопровождаемые повышением температуры реакторного пространства (без его разрушения).

Степень разработанности темы исследования. Фундаментальный вклад в изучении механизма и кинетики восстановления оксидов металлов внесли Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, В. Ф. Балакириев, а исследованием переработки вторичного сырья в расплавах – Н. А. Ватолин, Г. Ф. Казанцев, Н. М. Барбин, А. Г. Морачевский.

Проблемой переработки радиоактивного реакторного графита остановленных уран-графитовых реакторов занимались А. А. Цыганов, В. И. Хвостов, А. А. Роменков, М. А. Туктаров и В. П. Пышкин предложили способ переработки в солевых печах.

В качестве **объекта исследования** в рамках предлагаемой темы диссертационной работы рассматривается реакторный графит.

Цель диссертационной работы: исследование термодинамики и кинетики взаимодействий реакторного графита с оксидно-карбонатными системами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Обзор и анализ существующих способов утилизации и переработки реакторного графита, выбор методик исследований, определение химического состава рассматриваемых систем.

2. Изучение физико-химических процессов при нагревании реакторного графита методом термодинамического моделирования и сопоставление полученных результатов с данными практических экспериментов окисления нерадиоактивного графита в рассматриваемых системах.

3. Обоснование рациональных систем переработки реакторного графита на основе полученных результатов термодинамических,

термогравиметрических и кинетических исследований физико-химических процессов с целью совершенствования технологии его переработки.

4. Конкретизация алгоритмов переработки реакторного графита в расплаве солей и в электродуговых печах.

Научная новизна:

1. Расширен состав оксидов применяемых для переработки реакторного графита в расплавах солей.

2. Получены новые данные о протекающих физико-химических процессах, образующихся химических соединениях, температурных интервалах перехода радионуклидов, входящих в состав реакторного графита, из конденсированной фазы в газообразную при нагревании рассматриваемых систем.

3. Получены новые результаты влияния оксидов меди и никеля, бинарной ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) и тройной ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$) систем карбонатов, атмосферы аргона, азота и воздуха на процесс переработки радиоактивного графита в расплаве солей.

4. Получены новые сведения о степени превращения (окисления) углерода в анализируемых системах.

5. Предложен новый способ переработки реакторного графита в электродуговых печах в атмосфере азота.

6. Разработан алгоритм, предложены конструкции печей для предлагаемых нами способов переработки реакторного графита в расплаве солей и в электродуговых печах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов нагревания различных систем с реакторным графитом позволяет разработать и предложить к внедрению рекомендации по рациональному составу системы переработки реакторного графита с меньшей рабочей температурой печи и заменой оксида свинца первого

класса опасности (по классификации ГОСТ 12.1.007 «ССБТ. Вредные вещества») на оксиды металлов второго класса опасности (CuO, NiO). Рассмотрено воздействие бинарной и тройной систем карбонатов на смещение в область меньших температур процессов взаимодействия оксидов и углерода.

Предложен принципиально новый способ переработки реакторного графита, ограничивающий переход ^{14}C в газовую фазу.

Методология и методы исследования. Расчеты по термодинамическому моделированию проводились в программе Terra с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО.

Термический анализ процессов, протекающих при нагреве, проводили в печи шахтного типа с использованием в качестве датчиков температуры хромель-алюмелевые термопары в соответствии с ГОСТ Р 8.585-2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования».

Термогравиметрический анализ проводился на муфельной печи SNOL 30/1100 путем определения изменения массы до и после нагрева системы при заданных температурах и временных интервалах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического моделирования нагревания реакторного графита в различных системах.

2. Термический анализ взаимодействия углерода и оксида металла в различных комбинациях с оценкой влияния бинарной и тройной смеси карбонатов на рабочую температуру процесса переработки.

3. Результаты степени окисления углерода в расплавах солей методом термогравиметрии.

4. Технология переработки реакторного графита в расплаве солей с обоснованием рационального состава компонентов оксидно-карбонатной системы.

Достоверность и обоснованность основных выводов подтверждается тем, что результаты, полученные в данной работе, лежат в рамках фундаментальных физико-химических представлений о процессах в исследуемых системах, а также согласованием экспериментальных и теоретических результатов, сопоставленных с результатами исследований других авторов. В лабораторных экспериментах использованы хорошо апробированные методы физико-химических исследований, обеспечивающих получение достоверных данных. При обработке экспериментальных данных использованы современные компьютерные методики.

Проведенные в работе статистические расчеты показывают, что полученные результаты входят в 95%-й доверительный интервал.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертации представлены и обсуждены на Неделях науки «Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности» (Екатеринбург, 2013 и 2014) и «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации» (Екатеринбург, 2013 и 2014), Трудах Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2014), на 9-м семинаре СО РАН УрО РАН, посвященном памяти академика Ф. А. Кузнецова (Новосибирск, 2014), XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14) (Казань, 2014), 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

(Троицк, 2014), XIV Российской конференции «Строения и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2015).

Личный вклад автора. Изложенные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: анализ литературных данных, лабораторные эксперименты, термодинамическое моделирование, обобщение, анализ и интерпретация результатов, подготовка материалов к опубликованию.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Основной материал изложен на 172 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков, 27 таблиц, два приложения, библиографический список, включающий 112 источников.

Автор выражает благодарность заслуженному деятелю науки, академику РАН, доктору географических наук М. П. Далькову за ценные советы и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении освещена суть проблемы по теме диссертации, обоснована актуальность работы и необходимость проведения исследований. Сформулированы цель, основные задачи исследований, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе охарактеризовано применение графита в атомных энергетических установках как одного из вида твердых радиоактивных отходов, представлен аналитический обзор существующих способов переработки реакторного графита.

Проведенный литературный обзор показал, что наиболее перспективным способом переработки реакторного графита является его окисление в расплаве солей. Однако этот способ имеет ряд ключевых недостатков, а именно использование высокотоксичного монооксида свинца для окисления углерода и относительно высокий рабочий температурный режим (около 900 °С).

Свинец и его оксиды имеют высокую упругость паров и при температуре 750 °С и выше активно переходят в газообразную фазу, образуя летучую золу (ЛЗ). Вклад Pb и Zn в экологическую опасность ЛЗ на металлургических комбинатах составляет 84–98 %. В связи с этим нами предлагается заменить PbO на умеренно токсичные CuO, NiO с меньшей упругостью паров, что позволит улучшить экологическую обстановку на перерабатывающем предприятии.

Нами рассмотрены два оксида CuO и NiO в связи с тем, что процессы их восстановления принципиально отличаются между собой, так, например, NiO восстанавливается одностадийно с поглощением энергии (эндотермически), тогда как CuO – экзотермически в две стадии с образованием промежуточного Cu₂O.

Применение же тройной системы карбонатов позволяет нам снизить температурный режим установки с одновременным уменьшением энергозатратности данного способа переработки.

Во второй главе проведен анализ компьютерного термодинамического моделирования (ТДМ) нагревания реакторного графита в различных системах, что позволило установить температуру полного окисления углерода и оценить влияние системы на данный процесс. Параллельно нами проанализировано поведение радионуклидов при различных температурах, определены образуемые соединения в конденсированной и газообразной фазах.

Результаты ТДМ при нагревании системы реакторный графит в атмосфере азота, моделирующее повышение температуры в реакторном пространстве при разгоне реактора, приведены в таблице 1. В данной системе окислителем выступает азот, который, взаимодействуя с углеродом, образует летучие соединения CN, C₂N (для данной системы азот при высоких температурах не является инертным).

Таблица 1 – Распределение элементов в промоделированных температурных диапазонах при нагреве реакторного графита в атмосфере азота

Элемент	Температурный диапазон фазового распределения, К (в виде какого соединения присутствует элемент)		
	только конденсированная фаза	переходный интервал (в системе присутствуют две фазы)	только газообразная фаза (пары)
Углерод-14	2273 < (C)	2273–3573	> 3573 (CN, C, C ₂ , C ₃ , C ₂ N)
Уран	2373 < (UC, UCl ₃ , UCl ₄ , U ₂ C ₃ , UC ₂)	2373–2873	> 2873 (U, U ⁺)
Плутоний	1673 < (PuCl ₃ , PuC ₂ , PuC)	1673–2573	> 2573 (Pu, Pu ⁺)
Америций	1373 < (Am)	1373–2573	> 2573 (Am)
Европий	1473 < (EuCl ₂)	1473–1873	> 1873 (Eu, Eu ⁺)
Стронций	973 < (SrCl ₂)	973–1373	> 1373 (SrCl ₂ , Sr, Sr ⁺ , SrCl)
Цезий	673 < (CsCl)	673–973	> 973 (CsCl, Cs ⁺)
Никель	1273 < (Ni, Ni ₃ C)	1273–1473	> 1473 (Ni, NiCl, Ni ⁺)
Хлор	773 < (UCl ₃ , CaCl ₂)	773–1273	> 1273 (UCl ₄ , UCl ₃ , Cl, CaCl ₂ , BeCl ₂)
Бериллий	873 < (Be ₃ N ₂)	873–1073	> 1073 (BeCl ₂ , BeC ₂ , Be)
Кальций	973 < (CaCl ₂)	973–1373	> 1373 (CaCl ₂ , CaC, Ca, Ca ⁺)

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод, что при относительно невысоких температурах цезий, хлор, бериллий, кальций и стронций частично переходят в летучие соединения. Данные газы будут присутствовать в системе охлаждения АЭС и в случае её разгерметизации могут быть вынесены в окружающую среду.

В соответствии с полученными нами данными с помощью метода ТДМ записаны протекающие химические реакции при нагревании рассматриваемой системы и рассчитаны константы равновесия этих реакций.

На основании данного расчета нами предложен новый способ переработки реакторного графита в электродуговых печах, исключающий возможность перехода углерода в газообразные соединения с одновременной возгонкой радионуклидов и удаления их из печи.

Для определения более рациональных систем переработки беспламенным сжиганием реакторного графита с меньшим температурным режимом в работе рассмотрены различные комбинации оксидно-карбонатных систем, которые значительно уменьшают температуру окисления углерода. В соответствии с этим проведены расчеты ТДМ систем: реакторный графит-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃; реакторный графит-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃; реакторный графит-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃; реакторный графит-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃ – в различных атмосферах: азот, аргон, воздух.

Результаты показывают, что:

- добавление бинарной системы карбонатов (Na₂CO₃-K₂CO₃) позволяет окислить углерод в указанных инертных атмосферах при 1173 К, а в атмосфере воздуха при 1073 К;
- применение тройной системы карбонатов (Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃) позволяет снизить температуру окисления углерода в инертных атмосферах до 1073 К, а в атмосфере воздуха до 873 К;

- при температурах окисления углерода 873–1073 К часть радионуклидов (Cs, Cl) переходит в газообразные соединения.

В третьей главе представлены результаты практических экспериментов по изучению взаимодействия NiO и CuO с углеродом.

На рисунке 1 представлены термограммы нагревания систем для анализа взаимодействия MeO-C в трех вариациях: без карбонатов; с бинарной смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$; с тройной смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

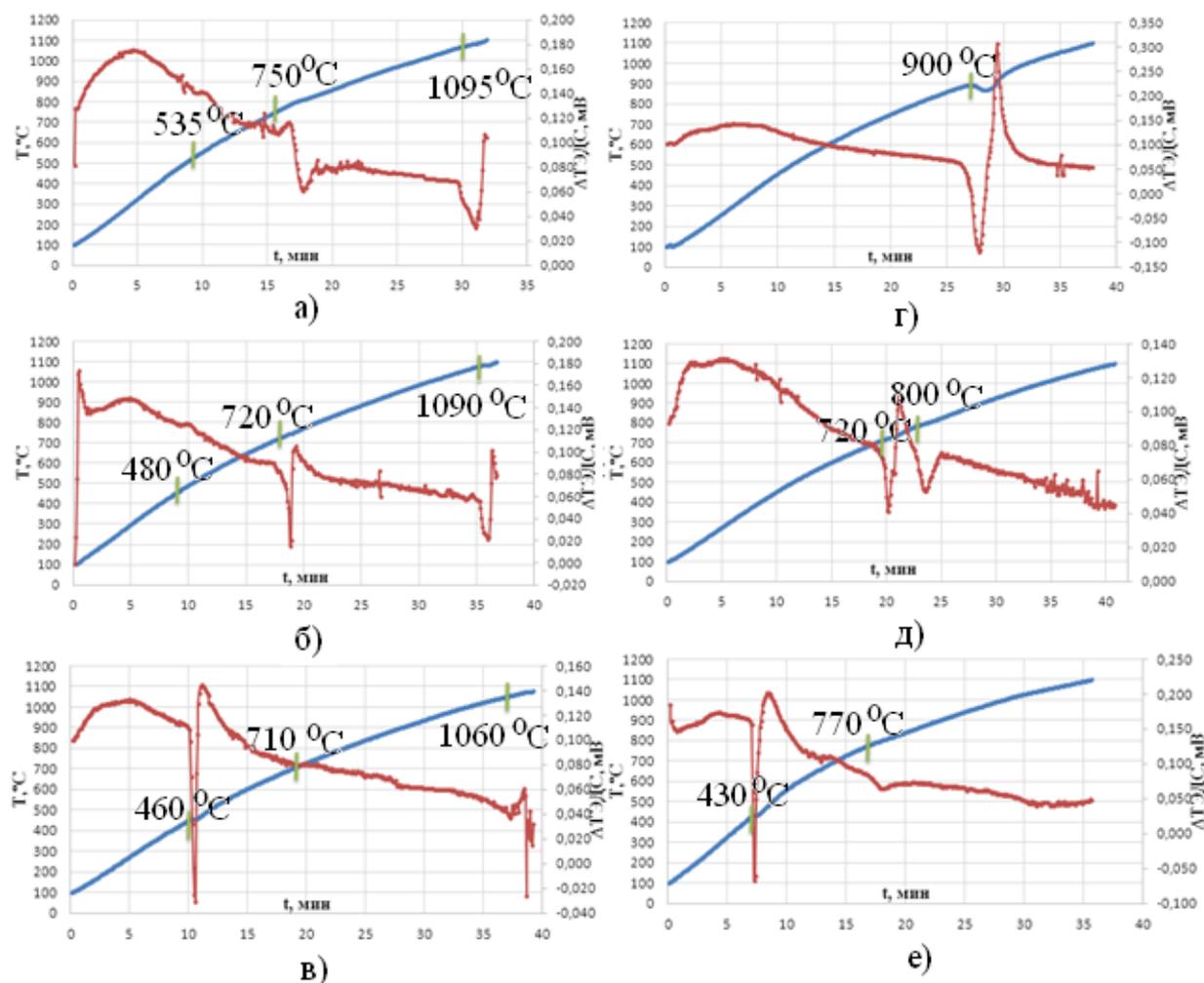


Рисунок 1. Термограмма нагревания систем:

- а) CuO-C; б) CuO-C- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$; в) CuO-C- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$;
- г) NiO-C; д) NiO-C- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$; е) NiO-C- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

(синяя линия – изменение температуры ($^\circ\text{C}$) от времени нагрева (мин);

красная линия – изменение $\Delta T_{\text{ДС}}$ (мВ) от времени нагрева (мин))

Добавление бинарной системы карбонатов к оксиду меди позволяет снизить температуру в среднем на 30 °С (от 750 до 720 °С), а тройных карбонатов на 40 °С (от 750 до 710 °С). А для оксида никеля при добавлении бинарной системы карбонатов температура уменьшается в среднем на 100 °С (от 900 до 800 °С), а с тройными карбонатами на 130 °С (от 900 до 770 °С), что благоприятно влияет на уменьшение температурного режима переработки реакторного графита в части меньшей энергозатратности.

Проведенные статистические расчеты показывают, что полученные температурные диапазоны входят в 95%-й доверительный интервал с данными других авторов.

На основании термограмм нами были определены значения энтальпии протекающих процессов. Полученные величины сравнивались с теоретическими значениями, и оценивалась их относительная погрешность.

В четвертой главе методом термогравиметрического анализа определены значения степени окисления углерода при нагревании в рассматриваемых системах (рисунок 2).

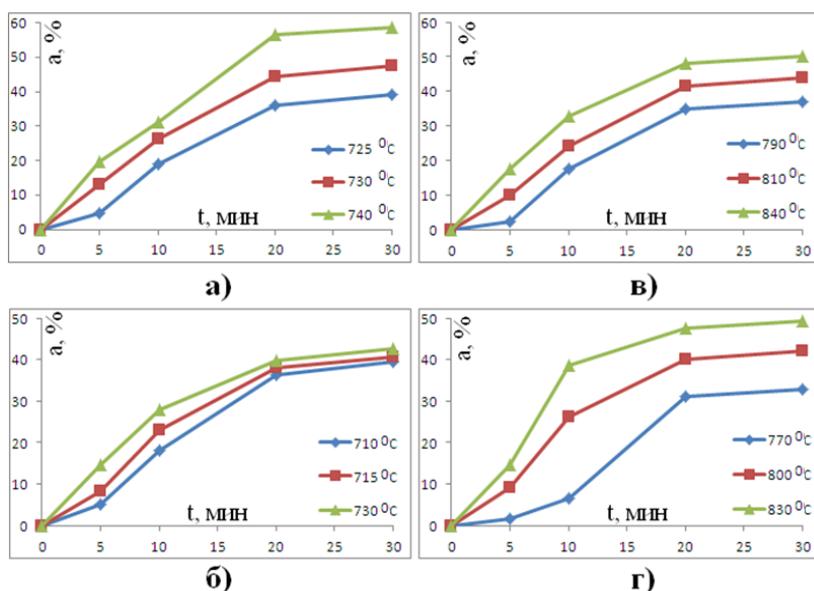


Рисунок 2 – Степень окисления графита в системах:
а) C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃; б) C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃;
в) C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃; г) C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃

Для оценки зависимости изменения степени окисления от продолжительности нагрева нами были построены графики изменения скорости степени окисления от продолжительности нагрева (рисунок 3).

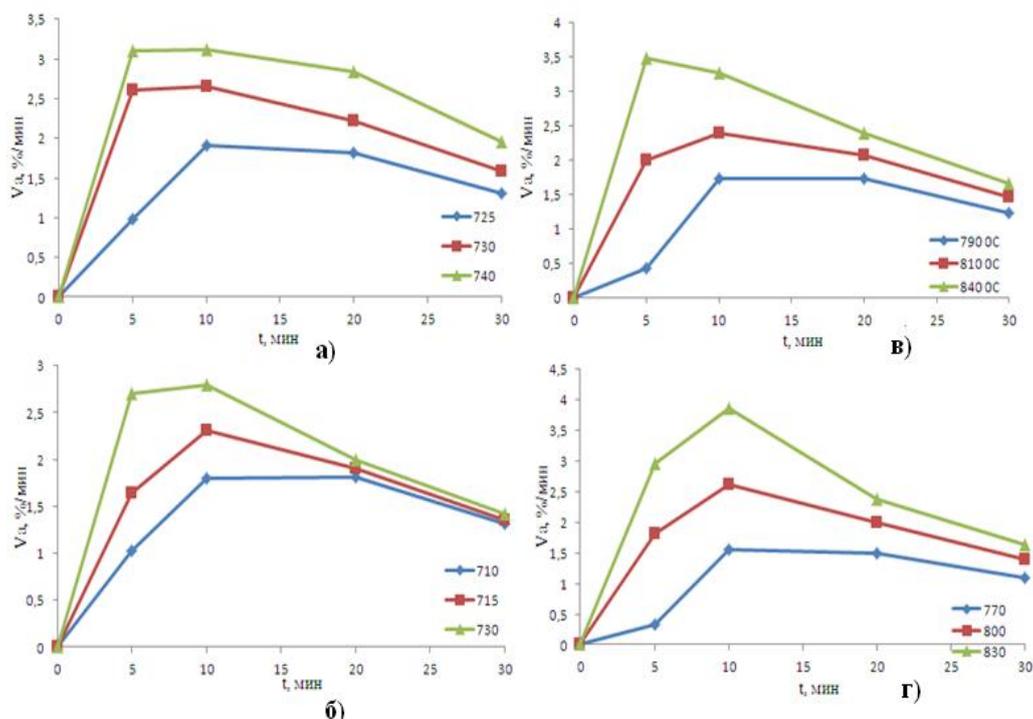


Рисунок 3 – Изменение скорости степени окисления от продолжительности нагрева в системах:

а) C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃; б) C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃;

в) C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃; г) C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃

Из графиков (рисунки 2, 3) видно, что:

- скорость окисления графита возрастает до временного интервала 10 мин и в этой точке наблюдается наиболее интенсивное протекание процесса взаимодействия углерода с расплавом. По мере дальнейшего роста времени выдержки образца скорость постепенно уменьшается. С увеличением времени нагрева системы от 20 до 30 мин прирастание степени окисления незначительное (менее 5 %). В связи с этим время переработки методом беспламенного сжигания следует принимать не более 20–30 минут, более продолжительная выдержка нецелесообразна;

- использование тройной смеси солей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, по сравнению с использованием бинарной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, различно влияет на рассматриваемые системы. Так, при использовании в качестве окислителя углерода NiO , температурный режим можно снизить на $\approx 20^\circ\text{C}$, что приведет к уменьшению степени окисления всего на 1–2 %. При применении CuO температурный интервал переработки снизится на $\approx 5\text{-}10^\circ\text{C}$ и сопровождается значительным уменьшением степени окисления 7–16 %, что нецелесообразно.

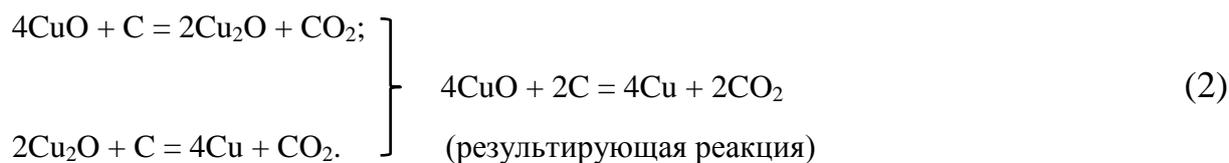
Проведенный расчет максимальной теоретической степени окисления для рассматриваемых систем не противоречит полученным опытным значениям.

Кроме того, максимальная теоретическая степень окисления совместно с тепловыми эффектами твердофазных реакций (рассчитанными в главе 3) позволяют определить схемы окисления углерода при взаимодействии с NiO и CuO .

Для системы C-NiO окисление углерода протекает по реакции:



Для системы C-CuO углерод окисляется по схеме:



Проведенный анализ указанных выше процессов с использованием кинетических уравнений позволяет сделать вывод, что взаимодействие углерода с расплавом солей и оксидом металла описывается диффузионным механизмом в трехмерной диффузии (рисунок 4). Таким образом, скорость процесса определяется скоростью подвода к этой границе компонента углерода или отвода получаемых продуктов (диффузионный контроль).

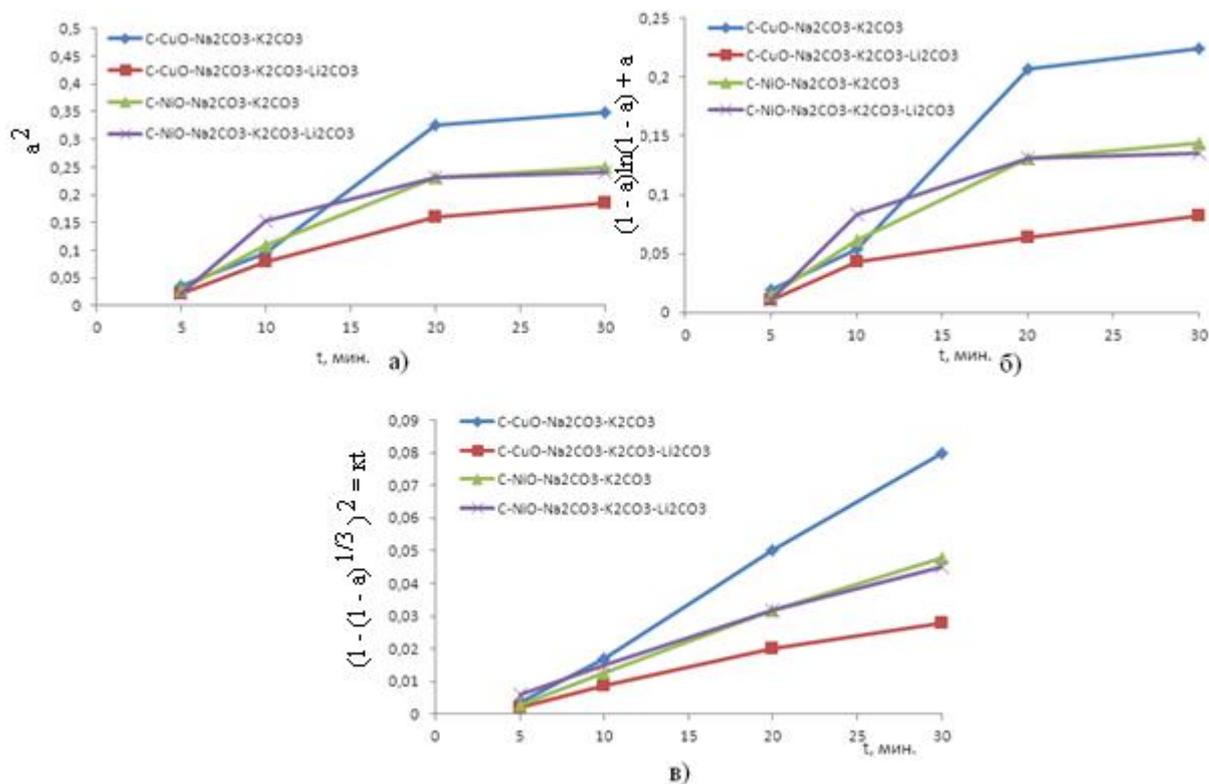


Рисунок 4 – Кинетика протекания взаимодействия углерода и расплава солей с использованием уравнения замедляющегося типа:

- а) одномерная диффузия; б) двумерная диффузия;
- в) трехмерная диффузия

По полученным данным степени окисления углерода и использовании уравнения Аррениуса, нами определена энергия активации взаимодействия MeO-C для рассматриваемых систем (таблица 2).

Таблица 2 – Значение энергии активации для систем

№	Система	Энергия активации, кДж/моль			
		5 мин	10 мин	20 мин	30 мин
1	C-CuO-Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	868,08	425,99	225,33	224,44
2	C-CuO-Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃	482,10	200,21	120,02	117,18
3	C-NiO-Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	487,07	176,60	95,01	78,16
4	C-NiO-Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃	274,74	121,60	71,90	59,03

Данные таблицы 2 указывают, что добавление в рассматриваемые системы карбоната лития уменьшает энергию активации, следовательно,

для начала взаимодействия продуктов реакции необходимо преодолеть более низкий энергетический барьер.

Таким образом, по полученным данным термогравиметрического исследования наиболее рациональными системами переработки реакторного графита методом окисления углерода в расплавах солей являются: C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃ и C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃.

В пятой главе конкретизированы алгоритмы процессов переработки реакторного графита методами нагрева в расплаве солей и в электродуговых печах, предложены конструкции печей.

Определен состав окисдно-карбонатных систем, их количество и стоимость для переработки реакторного графита в расплавах солей.

Установлено, что наиболее рациональной системой переработки реакторного графита в расплавах солей является конгломерат C-CuO-Na₂CO₃-K₂CO₃ (по отношению к C-NiO-Na₂CO₃-K₂CO₃-Li₂CO₃) по ряду показателей:

- во-первых, наиболее низкий температурный режим процесса: 740–760 °С;

- во-вторых, наименьшая стоимость реагентов (≈ 6,7 млн руб.) на одну тонну реакторного графита;

- в-третьих, суммарная масса применяемых реагентов меньше на 2 тонны (за счет меньшей загрузки карбонатов) в расчете на один полный этап переработки, что снижает образование вторичных твердых радиоактивных отходов.

В заключении перечислены основные результаты проведенного исследования и сформулированы выводы.

Проведено изучение термодинамики и кинетики взаимодействий реакторного графита при его нагревании (окислении) в различных системах: 1 – в атмосфере азота; 2 – в расплавах солей и оксида меди (II); 3 – в расплавах солей и оксида никеля (II). Предложены рациональные

системы переработки реакторного графита окислением в расплавах солей при меньших температурах, а также принципиально новый способ переработки реакторного графита в высокотемпературных электрических печах, и сделаны следующие выводы:

1. Обзор и анализ существующих способов переработки реакторного графита показал, что наиболее перспективным способом утилизации является окисление графита в расплаве солей.

2. Методом термодинамического моделирования определена температура окисления углерода для каждой из рассматриваемых систем, установлены образуемые соединения радионуклидов в конденсированной и газообразной фазах.

Методом термического анализа определены температурные интервалы взаимодействия оксидов и нерадиоактивного углерода в различных системах и массовых пропорциях. Рассчитаны энтальпии эндотермических и экзотермических процессов, протекающих в системах.

Методом термогравиметрии рассчитана степень окисления углерода в системах: $C-CuO-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2O_3$; $C-CuO-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3$; $C-NiO-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2O_3$; $C-NiO-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2CO_3$ – при различных температурных интервалах. Определено наиболее рациональное время переработки реакторного графита – 20–30 мин.

Получены принципиальные различия во влиянии оксида меди и оксида никеля, бинарной и тройной систем карбонатов на процесс окисления углерода.

Определена энергия активации для рассмотренных систем, и построены кинетические кривые для процесса взаимодействия углерода с оксидно-карбонатным расплавом.

3. Наиболее рациональными системами для переработки реакторного графита являются:

а) для предложенного способа высокотемпературной переработки: реакторный графит – атмосфера азота (с рабочей температурой 2600–2650 °С);

б) для способа окисления в расплаве солей: реакторный графит – система $\text{CuO-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (с температурой переработки 725–740 °С).

4. Конкретизированы алгоритмы процессов переработки реакторного графита методами нагрева в расплаве солей и в электродуговых печах.

Определен состав окисдно-карбонатных систем, их количество и стоимость для переработки реакторного графита в расплавах солей.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Барбин, Н. М. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере азота / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – № 12. – С. 34–44.

2. Барбин, Н. М. Поведение урана и углерода при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Термодинамическое моделирование / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Химия и химическая технология. – 2015. – Том 58, вып. 5. – С. 34–36.

3. Барбин, Н. М. Компьютерный анализ равновесий в сложной системе $\text{Be-Ni-Ca-Sr-Cs-C-Cl-N}_2$ / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Том 17, № 3. – С. 281–296.

4. Барбин, Н. М. Компьютерное моделирование термодинамических процессов с участием актиноидов при нагреве радиоактивного графита в

атмосфере азота / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Прикладная физика. – 2015. – № 6. – С. 42–47.

5. Барбин, Н.М. Термодинамический анализ физико-химических процессов с участием U, Pu, Am, Eu при нагреве радиоактивного графита в атмосфере азота / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Физика и химия обработки материалов, №5, 2016. – С. 83–89.

6. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование окисления радиоактивного графита в расплавах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CuO}$ / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Расплавы, № 1, 2017. – С. 18–30.

Другие статьи, материалы конференций:

7. Дальков, М. П. Ядерная безопасность АЭС и природно-ресурсный потенциал / М. П. Дальков, Н. М. Барбин, А. В. Пешков, М. Р. Шавалеев // Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности: материалы научно-практической конференции молодых ученых и специалистов (29 ноября 2012 года). В 2 частях. – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2012. – Ч. 1. – С. 31-35.

8. Дальков, М. П. Термодинамическое моделирование поведения цезия и стронция при горении радиоактивного графита / М. П. Дальков, Н. М. Барбин, А. В. Пешков, М. Р. Шавалеев // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации: материалы Недели Науки (27–31 мая 2013 года). – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2013. – С. 64-67.

9. Барбин, Н. М. Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота / Н. М. Барбин, М. П. Дальков, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Актуальные проблемы и инновации в обеспечении безопасности: материалы Недели Науки (декабрь, 2013). – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2014. – С. 175-178.

10. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». – Екатеринбург: УрО РАН, 2014. – С. 332–335.

11. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота [Электронный ресурс] / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Техносферная безопасность: интернет-журнал – 2014. – № 2 (3). – Режим доступа : <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>.

12. Шавалеев, М. Р. Термический анализ процесса переработки радиоактивного графита в расплаве $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, А. В. Пешков // Термодинамика и материаловедение : 9-й семинар СО РАН УрО РАН, посвященный памяти академика Ф. А. Кузнецова. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2014. – С. 76–77.

13. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование поведения урана, цезия и стронция при нагреве радиоактивного графита в среде азота [Текст] / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации: материалы Дней Науки (апрель, 2014). – Екатеринбург: УрИ ГПС МЧС России, 2014. – С.187-191.

14. Шавалеев, М. Р. Расчет термодинамических свойств системы радиоактивный графит – азот при нагревании / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по

теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): в 2 т. – Казань: Отечество, 2014. – С. 206–208.

15. Шавалеев, М. Р. Уменьшение количества радиоактивного графита и степени загрязнения окружающей среды [Электронный ресурс] / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков и др. // Техносферная безопасность: интернет-журнал. – 2014. – № 4 (5). – Режим доступа: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>.

16. Шавалеев, М. Р. Поведение радиоактивного хлора и бериллия при нагревании реакторного графита при помощи термодинамического моделирования / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин // Актуальные проблемы и инновации в обеспечении пожарной безопасности : материалы Дней Науки (1-5 декабря, 2014). В 2-х частях. – Екатеринбург: УрИ ГПС МЧС России, 2015. – Ч. 2. – С. 128–130.

17. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование поведения урана и углерода при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // 9-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сборник тезисов докладов. – Троицк, 2014. – С. 478–480.

18. Шавалеев, М. Р. Переработка радиоактивного графита ядерных энергетических установок, вывод из эксплуатации [Электронный ресурс] / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков и др. // Техносферная безопасность: интернет-журнал – 2015. – № 1 (6). – Режим доступа: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>.

19. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование процессов, протекающих в системе радиоактивный графит+ Na_2CO_3 + K_2CO_3 + CuO в атмосфере азота / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды XIV Российской конференции. – Екатеринбург : УрО РАН, 2015. – С. 226–228.

20. Барбин, Н. М. Экологические последствия разогрева реакторного графита при разгоне реактора / Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Материалы международной научно-практической конференции «Чернобыль – 30 лет», посвященной 30-летию со дня катастрофы на Чернобыльской АЭС. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2016. – С.19–21.

21. Шавалеев М.Р., Барбин Н.М. Термический анализ системы С- Na_2CO_3 - K_2CO_3 - CuO // XV international conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016). – Saint-Peterburg, Volume 1. – 2016. – Pp. 405–408 p.

Подписано в печать 04.07.2017

Тираж 120 экз.

Объем 0,8 учет.-издат. л. Бумага писчая

Редакционно-издательский отдел

ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22