

ОТЗЫВ

официального оппонента **Хомякова Анатолия Павловича**
на диссертацию **Кобелева Антона Михайловича**
«Комбинированный способ переработки реакторного графита
в водяном паре и оксидно-солевых расплавах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая
проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

1. Актуальность темы диссертации

Графит получил широкое применение в атомной промышленности и ядерной энергетике. Он используется в реакторах в качестве замедлителя, конструкционного материала активной зоны, а также вмещающей матрицы ядерного топлива. Основным потенциальным «источником» радиоактивно-загрязненного графита являются уран-графитовые реакторы атомных электростанций.

Наибольшее количество облученного графита находится в Великобритании – 86 тыс. т, России – 60 тыс. т, США – 55 тыс. т, Франции – 23 тыс. т. Меньшее количество на Украине – 5,7 тыс.т, в Литве – 3,8 тыс.т, Испании – 3,7 тыс. т, Северной Корее – 3,5 тыс.т, Италии – 3 тыс.т, Японии – 3 тыс.т, Бельгии – 2,5 тыс.т, Германии – 2 тыс.т. Общее количество накопленного во всем мире облученного графита составляет около 250 тыс. тонн.

Обращение с облученным графитом, в том числе его кондиционирование для целей захоронения является одной из основных задач, стоящих перед атомной отраслью.

Решение вопроса по захоронению, усугубляется наличием в составе графитовых изделий долгоживущих радионуклидов, высокой пожароопасностью графита, а также наличием в облученном графите запасенной энергии Вигнера.

Автор рассматривает широкий спектр технологий переработки реакторного графита, включая высокотемпературное окисление, переработку в расплаве солей, плазмификацию, переработку в парах воды и др.

Автором установлено, что способ окисления реакторного графита в расплаве солей и его газификация в водяном паре являются наиболее перспективными.

Для существенного уменьшения объема высокоактивных отходов, содержащих делящиеся материалы, применяют способ переработки методом окисления в расплаве солей. Расплав удерживает большую часть радионуклидов, включая просыпи отработавшего ядерного топлива. Однако недостатком данного способа является высокая температура переработки реакторного графита. Радиоактивный графит также окисляют перегретым паром или газами, содержащими водяной пар с дальнейшим образованием горючих газов, которые не находят полезного применения.

Для совершенствования способа переработки окисления в расплаве солей (уменьшение рабочей температуры переработки с заменой оксида свинца первого класса опасности на оксиды меди и никеля второго класса опасности) и удешевления технологии переработки реакторного графита, автором предложено применение комбинированного способа, а именно: переработка внешнего наиболее радиоактивного слоя графитовых блоков в оксидно-солевых расплавах и газогенераторная переработка в парах воды менее радиоактивной внутренней части графитовых блоков с получением электрической энергии.

В связи с этим диссертационная работа Кобелева А. М., направленная на совершенствование существующих способов переработки реакторного графита уран-графитовых реакторов, является современной, весьма перспективной, и имеет значимое научное и практическое значение.

Целью работы является создание комбинированного способа переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.

Для достижения поставленной цели соискателем сформулированы следующие задачи:

1) провести обзор и анализ существующих способов переработки реакторного графита, выбрать методики исследований и исследуемые системы;

2) провести термодинамический анализ термических процессов для следующих систем: реакторный графит (С) – пары воды, $\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ ($\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$) – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона);

3) провести термический и термогравиметрический анализ процесса взаимодействия реакторного графита с оксидно-солевыми расплавами;

4) на основе полученных результатов обосновать применение комбинированного способа переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.

2. Анализ содержания диссертации

Структура и краткое содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка, включающего 132 наименования, 11 приложений. Диссертация изложена на 264 страницах машинописного текста.

Во введении обосновывается актуальность работы. Сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, апробация работы, а также сведения о структуре и объеме диссертации.

В первой главе приводятся: сведения об использовании реакторного графита в работе атомных электростанций, характеристики промышленных и энергетических уран-графитовых реакторов России, данные о суммарном количестве накопленного облученного реакторного графита в России и во всем мире, проблемы захоронения реакторного графита, источники загрязнения и радиационное состояние реакторного графита, опасность радиоактивного изотопа углерода в окружающей среде и факторы загрязнения, существующие способы переработки реакторного графита.

Для совершенствования и удешевления технологии переработки реакторного графита, рассмотрены возможности применения комбинированного способа, а именно: переработка внешнего наиболее радиоактивного слоя графитовых блоков в оксидно-солевых расплавах и газогенераторная переработка в парах воды менее радиоактивной внутренней части графитовых блоков с получением электрической энергии.

В качестве реакционной среды для окисления радиоактивного графита в расплаве были предложены следующие оксидно-солевые системы: $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$. Для газогенераторной переработки радиоактивного графита выбраны пары воды.

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу нагревания графита в разных средах. Автор анализирует результаты термодинамического моделирования термических процессов при нагреве радиоактивного графита в различных системах в интервалах температур от 373 до 3273 К с целью установления состава конденсированной, газо-конденсированной и газовой фаз.

Расчет проводился для двух способов: нагревание реакторного графита в парах воды в диапазоне температур от 373 до 3273 К, моделирующее газогенераторную переработку графитовых блоков; нагревание реакторного графита в оксидно-солевых системах в различных атмосферах в интервале температур от 373 до 3273 К, моделирующее переработку внешнего наиболее радиоактивного слоя графитовых блоков.

Определена температура полного окисления углерода – 873 К. При нагревании до данной температуры хлор переходит в летучее состояние – хлороводород, цезий в газообразный хлорид цезия. В качестве окислителя углерода выступают пары воды с образованием газообразных CH_4 , CO , CO_2 .

Проведенное термодинамическое моделирование (система радиоактивный графит – пары воды) показало, что радионуклиды, исходно находящиеся в графитсодержащей системе в виде примесей, при нагреве склонны переходить в газовую фазу. Это может быть объяснено взаимодействием графита и оксидной конденсированной фазы с парами воды в исследованном диапазоне температур, что приводит к увеличению неустойчивости конденсированных фаз и переходу их компонентов в газовую фазу.

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

Для определения более рациональных систем переработки реакторного графита с меньшим температурным режимом и меньшей токсичностью, в работе рассмотрены различные комбинации оксидно-солевых систем: $\text{CuO} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$.

Результаты термодинамического моделирования показывают, что: добавление оксидно-солевых систем позволяет снизить температуру окисления углерода на 300-400 К; переход радионуклида Cl в парообразный HCl происходит при больших температурах: для двойной системы солей – 1073 К; для четверной системы солей – 1673-2073 К; переход радионуклида Cs в парообразный CsCl происходит при больших температурах: для двойной системы солей – 873 К; для четверной системы солей – 973 К.

В третьей главе автором представлены: анализ работ по восстановлению оксидов меди и никеля углеродом, описание экспериментальной установки термического анализа, результаты экспериментов по взаимодействию смесей $\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$.

Нагревание исследуемых веществ осуществлялось в закрытой шахтной печи с вертикальной загрузкой при температуре от 373 до 1373 К, в атмосфере воздуха, при нормальном атмосферном давлении.

Данные экспериментов регистрировались при помощи контрольно-измерительного комплекса.

Определено, что добавление двойной смеси солей к оксиду меди позволяет снизить температуру в среднем на 111 К, а четверной смеси солей на 174 К. Для оксида никеля при добавлении двойной системы солей температура уменьшается в среднем на 33 К, а четверной системы солей на 84 К, что благоприятно влияет на уменьшение температурного режима переработки реакторного графита в части меньшего уноса радионуклидов и меньшей энергозатратности.

На основании термограмм были определены значения энтальпий протекающих процессов.

В четвертой главе автором представлены результаты экспериментов по исследованию окисления графита в системах $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ при помощи метода термогравиметрии. Эксперименты проводились в закрытой муфельной печи с горизонтальной загрузкой.

Термогравиметрическое исследование процесса окисления графита в оксидно-солевых системах показало, что при увеличении температуры системы и продолжительности ее нагрева, окисление графита увеличивается.

При температуре 1021 К наблюдается максимальное окисление графита

для системы $\text{CuO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$.

При температуре 1171 К наблюдается максимальное окисление графита для системы $\text{NiO} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$.

Взаимодействие оксидов меди и никеля с графитом проявляется наиболее интенсивно во временном интервале от 5 до 20 минут. При увеличении продолжительности нагрева систем до 30 минут прирост окисления составляет от 3 до 6 %. Таким образом продолжительность окисления графита должна составлять не более 30 минут.

Исследование механизма протекаемых реакций осуществлялось при помощи формально-кинетических моделей зависимости окисления от времени.

Определено, что взаимодействие углерода с вышеприведенными системами описывается уравнением замедляющего типа – трехмерной диффузией.

В пятой главе автором представлены предлагаемые способы переработки реакторного графита. На основе результатов экспериментальных данных и литературного обзора, автором предложена технологическая схема переработки реакторного графита, состоящая из двух частей.

Приведена схема солевой установки по переработке реакторного графита. В качестве прототипа использовалась печь ОРС (окисление в расплаве солей).

Представлена схема газогенераторной установки по переработке реакторного графита. В качестве прототипа использовался газогенератор с прямой схемой газификации сырья на основе электронагрева.

Разработано программное обеспечение «ГРАФИТ-ГАЗ».

Рассчитано общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита предложенными способами.

Произведен расчет тепловых эффектов для реакций газогенерации.

Проведена технико-экономическая оценка производства электрической энергии газотурбинной и газопоршневой установками при использовании генераторного газа.

В заключении сформулированы основные выводы, сделанные на основе анализа результатов работы, намечены перспективы дальнейших исследований по данной тематике.

3. Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

Содержание диссертации соответствует специальности 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации (технические науки) по пунктам:

п.1. Моделирование нейтронно-физических, химических, тепловых, гидравлических и механических процессов, создание программных комплексов, обеспечивающих расчетное обоснование облика и безопасного

функционирования объектов ядерной техники;

п.3. Разработка методов расчета технологических процессов в объектах ядерной техники с целью оптимизации их характеристик, повышения надежности оборудования и систем;

п.6. Разработка методов обоснования безопасности и экологической приемлемости технологий и объектов ядерной техники.

4. Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

Изложенный в автореферате материал, полно отражает основное содержание диссертации.

5. Методы исследования

Расчет равновесного состава фаз и параметров равновесия исследуемых систем проводился при помощи программы TERRA с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО и HSC. Термический анализ процессов, протекающих при нагреве, проводился в нагревательной печи шахтного типа с использованием контрольно-измерительного комплекса. Контрольно-измерительный комплекс состоял из следующего оборудования: модуль аналого-цифрового и цифро-аналогового преобразователя сигнала (ZET220); персональный компьютер со специальным программным обеспечением; хромель-алюмелевые термопары (ГОСТ Р 8.585 –2001); лабораторные весы METLER TOLEDO. Термогравиметрический анализ проводился в закрытой муфельной печи с горизонтальной загрузкой (SNOL 30/1100).

6. Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов

Обоснованность научных положений и достоверность полученных результатов определяются применением фундаментальных подходов и методов, ранее применявшихся в аналогичных исследованиях, задачи поставлены корректно. Результаты не противоречат исследованиям, выполненными другими авторами. Таким образом, достоверность результатов и выводов диссертационного исследования обоснованы в достаточной степени, что подтверждается успешной апробацией полученных автором результатов на 11-ти всероссийских и международных конференциях, семинарах.

7. Новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертантом впервые:

1. Расширен состав оксидно-солевых систем, применяемых для переработки реакторного графита;
2. Получены новые данные об образующихся химических соединениях, о температурных интервалах фазовых состояний радионуклидов

- присутствующих в реакторном графите для следующих систем: $\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ ($\text{CuO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{NiO} - \text{C} - \text{NaCl} - \text{KCl}$) – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона);
3. Получены новые данные об образующихся химических соединениях, о температурных интервалах фазовых состояний радионуклидов присутствующих в реакторном графите для системы: реакторный графит – пары воды;
 4. Получены новые сведения о влиянии анализируемых оксидно-солевых систем на температурный режим переработки реакторного графита.
 5. Получены новые данные об окислении и о скорости окисления графита в рассматриваемых оксидно-солевых системах;
 6. Разработан комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах, разработана технологическая схема и конструкции установок.

8. Отличие выполненных исследований от других работ

Диссертационная работа Кобелева Антона Михайловича отличается от других работ, выполненных по данной тематике, применением оксидно-солевых систем, обеспечивающих меньший температурный режим переработки реакторного графита, меньшую токсичность, меньшие финансовые затраты. Исследовано поведение радионуклидов при нагревании радиоактивного графита для рассматриваемых систем в диапазоне температур от 373 до 3273 К. Разработана технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом в водяном паре и оксидно-солевых расплавах. Разработаны схемы солевой и газогенераторной установок для переработки реакторного графита.

9. Личный вклад автора

Основные результаты, обладающие научной новизной, представленные в диссертационной работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора в работах, опубликованных в соавторстве, является преобладающим.

10. Опубликованность основных результатов диссертационной работы

По материалам диссертационной работы опубликовано 27 научных работ, включая 10 статей в журналах, входящих в перечень, определенный ВАК и Аттестационным советом УрФУ, из них 9 публикаций входят в международные базы данных Scopus и Web of Science.

11. Соответствие диссертации критериям Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ

Диссертационная работа Кобелева Антона Михайловича отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней ФГАОУ ВО

«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»:

- п.9. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой автором предложено новое научно обоснованное решение задачи уменьшения объемов накопленного радиоактивного графита уран-графитовых реакторов при помощи комбинированного способа переработки в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.
- п. 10 Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.
- п. 11 Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования.

12.Замечания

1. Могут ли образовываться диоксины в рассматриваемых системах?
2. В воздухе, кроме кислорода есть большая часть азота, аргон, и криптон. Как поведет себя азот при высоких температурах?
3. Было бы важно сравнить результаты термодинамических расчетов с экспериментальными данными, которые должны присутствовать в литературе.
4. На стр.24 приведена некорректная ссылка, в предпоследнем абзаце описывается способ переработки реакторного графита, а ссылка приводится на постановление Правительства Российской Федерации №1069 от 19.10.2012.
5. Поясните присутствие в реакторном графите урана, плутония, америция и других радионуклидов.
6. Каким образом выбирались исследуемые температурные точки при проведении термогравиметрического эксперимента?

Однако, высказанные замечания не снижают научную и практическую значимость диссертационной работы. Поставленные в ней задачи – решены полностью, а цели – достигнуты.

13.Общее заключение

В целом, диссертационная работа «Комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах» Кобелева Антона Михайловича по своей актуальности, новизне и практической значимости вносит значительный вклад в разработку новых научно-обоснованных технических решений по переработке реакторного графита уран-графитовых АЭС, является законченным научным исследованием, соответствует специальности 05.14.03 – Ядерные

