

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

В.Ф. Мышкин, Е.В. Беспала*, А.О. Павлюк*, Ю.Р. Беспала, И.Ю. Новоселов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*

**АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов»*

636000, Россия, г. Северск, ул. Автодорога 13, зд. 179а



Облученный графит уран-графитовых реакторов, являющийся радиоактивным отходом, образуется в процессе вывода из эксплуатации ядерных реакторов. В работе приведены результаты моделирования, выполненные для оценки возможности и основных параметров метода электрохимической дезактивации для обработки облученных графитовых деталей. Такая обработка позволяет снижать активность за счет удаления радионуклидов из наиболее загрязненного поверхностного слоя. Графит предлагается использовать в качестве анода при электрохимической дезактивации от радиоактивных металлов. Метод позволяет дезактивировать графитовые отходы в виде втулок и колец без существенного увеличения объема вторичных радиоактивных отходов.

Сформулирована одномерная математическая модель процесса электрохимической дезактивации, описывающая процессы окисления радионуклидов металлов, находящихся в поверхностном слое облученного реакторного графита, диффузии и электромиграции ионов радионуклидов от анода к катоду. Приведены результаты расчета скорости удаления радиоактивного цезия с поверхности облученного ядерного графита в зависимости от напряжения на аноде и температуры внутри электролитической ячейки. Показано, что максимальная скорость дезактивации достигается при минимальном межэлектродном расстоянии, температуре, близкой к температуре кипения электролита, и максимально возможном напряжении. В частности, при $L = 0,5$ см, $T = 90^\circ\text{C}$, $E = 10$ В расчетное время удаления ^{137}Cs составляет 0,6 мин.

После экспериментального подтверждения результатов расчета разработанная модель может быть использована для определения эффективности существующих технологических систем по электрохимической дезактивации металлических РАО при использовании различных вариантов конструкций анодов из облученного графита.

Ключевые слова: облученный графит, электрохимическая дезактивация, вывод из эксплуатации, выщелачивание.

ВВЕДЕНИЕ

По данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) на сегодня накоплено около 250 000 тонн графитовых радиоактивных отходов (РАО) [1, 2]. К ним относятся облученный графит действующих и остановленных уран-графитовых ядерных реакторов, а также графитовые элементы, находящиеся в хранилищах [3]. Ожидается, что в будущем количество графитовых РАО будет расти вплоть до полной остановки всех ядерных реакторов с графитовым замедлителем. Поэтому разработка методов переработки или дезактивации облученного графита является актуальной задачей, которая может позволить снизить себестоимость захоронения РАО.

При сравнении технологий в качестве критерия, определяющего стоимость захоронения облученного графита, возможно использование совокупности величины удельной активности радионуклидов и скорости их выщелачивания [4]. Поэтому требуется обработка графитовых РАО для удаления радионуклидов, обладающих наименьшей энергией связи со структурой графита. Существуют методы, направленные на решение этой задачи, к которым традиционно относят пиролитическую обработку [5, 6], сжигание в окислительной среде [7, 8], плазменную переработку [9], окисление в расплаве солей [10, 11], комбинированную реагентную дезактивацию [12]. Основным их недостатком является образование радиоактивных газообразных соединений, захоронение которых представляет большую трудность, чем твердых графитовых РАО.

В качестве одного из возможных вариантов дезактивации графитовых РАО целесообразно рассмотреть метод электрохимической дезактивации. Этот метод используется при дезактивации радиоактивного графита, образующегося в процессе вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов. К настоящему времени разработаны и опробованы технические подходы по удалению с поверхности графита радиоактивных металлов в электрохимической ячейке [13]. Результаты экспериментов подтверждают возможность применения графита в качестве анода [14]. По сравнению с металлическим, на графитовом аноде оксидная пленка не образуется и его электрическое сопротивление не изменяется в процессе электролиза. С точки зрения утилизации графитовых РАО, можно отнести к преимуществу быстрый износ графита в процессе электролиза. Как отмечается, значительная часть загрязнения в графите сосредоточена в поверхностном слое [5], который в первую очередь будет подвержен разрушению, что увеличивает активность электролита. Электрохимический метод позволит избежать образования дополнительного объема вторичных радиоактивных отходов и обеспечить переработку графита в виде втулок или колец.

При использовании электрохимического метода дезактивации РАО практически не образуются газообразные соединения, содержащие радиоактивные изотопы. Это связано с тем, что удаление радионуклидов (^{55}Fe , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm) происходит за счет их перехода в раствор в ионной форме [15], а также из-за осыпания графитовой массы в раствор [16]. Образующиеся ионы радионуклидов могут быть удалены из жидкости химическим путем без образования газов. Для определения оптимальных режимов и зависимостей на первом этапе целесообразно проводить математическое моделирование процесса электрохимической дезактивации облученного графита.

Целью работы является разработка математической модели процесса удаления с поверхности графитовых РАО радионуклидов электрохимическим методом и определение параметров, влияющих на степень дезактивации графита.

Для проведения подтверждающих экспериментальных исследований при разработке модели в качестве основного нуклида был выбран ^{137}Cs , который в отличие от ^{14}C или других трудноопределимых нуклидов может быть относительно легко и с высокой точностью измерен с помощью гамма-спектрометрического оборудования [17].

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА

В отличие от подходов, принятых для дезактивации грунтов и илов [18], обработку облученного ядерного графита целесообразно проводить не путем погружения в электролитическую ячейку между электродами, а использовать графит в качестве материала электродов. Известно, что в электролизной ячейке разрушается графитовый анод. При этом возможно электрохимическое травление и механическое разрушение графита [14]. Химическое разрушение графита происходит при взаимодействии углерода с атомарным кислородом, образующимся при электролизе воды [14].

Механическое разрушение обусловлено протеканием химических процессов в порах графитового анода. Например, выделение кислорода в порах графита приводит к окислению углерода, расширению сети пор и механическому осыпанию электрода в раствор [14]. При этом также происходит окисление радионуклидов или их соединений, находящихся на внешней поверхности пор, выделяющимся на аноде атомарным кислородом.

Растворение загрязнителей, находящихся на поверхности анода, протекает с образованием ионов металлов через промежуточные реакции [19].

Суммарная скорость поверхностной дезактивации зависит от плотности электрического тока, доли площади поверхности, покрываемой загрязнителями, и величинами скорости растворения каждого нуклида. При этом в начальный момент времени в раствор преимущественно будут переходить более электроотрицательные компоненты, создавая зону пространственной концентрации заряда (диффузионная зона), которая ограничивает диффузию и миграцию ионов (рис. 1). Также необходимо учитывать химическую активность радионуклидов по отношению к воде. Например, щелочные металлы активно реагируют с водой с образованием щелочи в растворе.

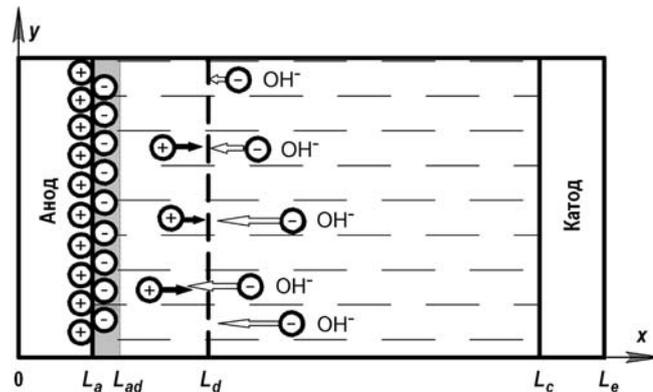


Рис. 1. Схема электрохимической дезактивации графитовых РАО

В классической модели электродных процессов выделяют диффузионный слой (слой Гуи-Чемпена) ($L_d - L_{ad}$), в котором содержатся противоионы [20]. Формирование диффузионного слоя связано с тем, что протекают два конкурирующих процесса: движение ионов к поверхности электрода за счет сил электростатического взаимодействия (электромиграции в электрическом поле) и отток ионов из области высоких концентраций в результате диффузии. При этом описанный слой примыкает к адсорбированному слою (слой Гельмгольца) ($L_{ad} - L_a$). Совместно слои Гуи-Чемпена и Гельмгольца образуют двойной электрический слой ($L_d - L_a$).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ

При разработке математической модели процесса электрохимической дезактивации графитовых РАО считали, что анод выполнен из облученного ядерного графита, в кото-

ром на поверхности пор содержатся радионуклиды ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr , U, Pu (см. рис. 1). Между электродами находится раствор, обладающий слабой электропроводностью и полностью заполняющий электролитическую ячейку. В момент времени t_0 между электродами создается разность потенциалов. На поверхности графитовых электродов наблюдается электролиз воды, а также протекают электрохимические процессы. При этом углерод окисляется атомарным кислородом, вследствие чего происходит вскрытие закрытых пор, в которых содержится радиоактивный загрязнитель. Атомарный кислород взаимодействует с радионуклидами, находящимися на поверхности пор облученного графита, в результате чего образуются их оксиды, которые в дальнейшем диффундируют в пространстве между электродами. В этом случае процесс изменения удельной концентрации i -го радионуклида в растворе будет описываться уравнением [21]

$$\partial(\xi c_i) / \partial t = R_i - \partial N_i / \partial x, \quad (1)$$

где c_i – удельная концентрация i -го радионуклида в электролитической ячейке; ξ – коэффициент, отражающий долю радиоактивного загрязнителя, находящегося на поверхности пор облученного ядерного графита; N_i – поток i -го вида частиц внутри электрохимической ячейки; R_i – скорость образования (уничтожения) i -го вида частиц за счет химических реакций в пространстве между электродами; t – время; x – координата.

Выражение в левой части уравнения (1) описывает скорость образования i -го вида частиц из радиоактивных загрязнителей, находящихся на внешней поверхности пор облученного ядерного графита, в электролитической ячейке в результате электрохимических процессов [21]. Первое слагаемое в правой части описывает скорость образования (уничтожения) i -го вида частиц за счет химических реакций, а второе – результирующий поток частиц. При этом поток i -го вида частиц внутри электрохимической ячейки рассчитывается из уравнения [21, 22]

$$N_i = -D_i \partial c_i / \partial x - z_i \mu_i F c_i \partial \varphi / \partial x + c_i v, \quad (2)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го вида частиц; z_i – электрический заряд; F – постоянная Фарадея; φ – электрический потенциал; μ_i – подвижность i -го вида частиц; v – скорость конвективного движения раствора.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2) описывает процесс диффузии (закон Фика), второе – процесс электромиграции, а третье – конвективный поток. Пренебрегая конвективными потоками в электролитической ячейке и образованием ионов в результате химических реакций в межэлектродном пространстве ($R_i = 0$) и подставляя (2) в (1), получим уравнение изменения удельной активности i -го радионуклида в ячейке

$$\frac{\partial(\xi c_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i \mu_i F c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0. \quad (3)$$

При этом в межэлектродном пространстве электролитической ячейки выполняется закон сохранения электрического заряда. Считалось, что в рассматриваемом процессе не происходит пассивации анода.

В процессе электролиза происходит послойное разрушение поверхностных слоев графита. Выход радионуклидов из объема электрода на его поверхность происходит в результате разрушения поверхности электрода. Часть радионуклидов может оставаться в объеме дисперсных частиц – продуктов разрушения электрода. Предполагалось, что на левой границе расчетной области (на границе анод-раствор) происходят электрохимические реакции за бесконечно малый промежуток времени, а катод заземлен. В результате образовывается ион металла (радиоактивного загрязнителя). В этом случае граничные условия для уравнения (3) примут вид [23]

$$c_i \Big|_{x=L_0} = c_{0,i} \quad (4)$$

$$N_i|_{x=Lc} = -c_i k_s \exp[z_i F(E - E_0)/(RT)], \quad (5)$$

$$\varphi|_{x=L_a} = E, \quad (6)$$

$$\varphi|_{x=Lc} = 0, \quad (7)$$

где $c_{0,i}$ – исходная удельная концентрация i -го радионуклида на поверхности графитового анода; E – значение потенциала электрода; E_0 – стандартный потенциал; k_s – скорость чисто химического выщелачивания i -го радионуклида.

Ток в электролитической ячейке обеспечивается ионами, возникающими на границе электрод-раствор. Скорость электрохимического процесса определяется уравнением Батлера-Фольмера [24]

$$j_i = j_{i,0} \{ \exp[\beta F \eta_i / (RT)] - \exp[-(1 - \beta) F \eta_i / (RT)] \}, \quad (8)$$

где $j_{i,0}$ – плотность тока обмена; β – коэффициент переноса; η_i – перенапряжение, которое может быть рассчитано как разность между электродным потенциалом E и равновесным потенциалом $E_{i,eq}$, определяемым из уравнения Нернста

$$\eta_i = E - E_{i,eq} \quad (9)$$

$$E_{i,eq} = E_0 + RT \ln(c_i / c_i^0) / (z_i F), \quad (10)$$

E_0 – стандартный электродный потенциал; c_i – активность окисленного i -го радионуклида; c_i^0 – активность восстановленного i -го радионуклида.

Удельная активность загрязнителя, которая определялась экспериментально спектрометрическими методами, на поверхности облученного графита (при $x = L_a$) в начальный момент времени t_0 составляла $c_{i,0}$. Потенциал анода E поддерживался постоянным. Плотность тока обмена j_0 в уравнении (8) без учета поправки Фрумкина определяли по формуле

$$j_{i,0} = z_i F k_s c_{0,i}. \quad (11)$$

Расчет проводился для радионуклида ^{137}Cs , большая часть которого находится на поверхности облученного графита. Решение уравнения (3) проводилось методом конечно-разностных элементов. Полученные разностные аналоги уравнения решались локально-одномерным методом, где использовался метод прогонки с неявной четырехточечной схемой.

Использовались следующие числовые значения параметров, входящих в уравнения (3) – (10): $\xi = 0,23$; $z = 1$; $D = 2,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с [25]; $\beta = 0,5$; $E_0 = -2,92$ В [26]; $M = 0,137$ кг/моль; $T_{1/2} = 30,2$ г.; $c_0 = 1,58 \cdot 10^{-6}$ г.; $R = 8,31$ Дж/(моль·К); $F = 96485$ Кл/моль.

Моделирование проводилось для металлического цезия, что обусловлено выбором в качестве объекта исследований облученного ядерного графита, извлеченного из кладки промышленного уран-графитового реактора (ПУГР). В некоторых реакторах данного типа в качестве ядерного топлива использовался металлический уран, который проникал в кладку реактора при обезвоживании технологического канала и плавлении оболочки твэла [27, 28]. В процессе эксплуатации ПУГР вследствие облучения нейтронами просыпей ядерного топлива происходило накопление продуктов деления, активации и актиноидов в инертной среде. Это объясняется продувкой кладки реактора газообразным азотом или азотно-гелиевой смесью, в результате чего часть радионуклидов не взаимодействовала с окислителями. Схожие выводы представлены в работе [29]. Кроме того, металлический цезий может находиться внутри закрытых пор и не взаимодействовать с воздухом при извлечении (или демонтаже) элементов графитовой кладки.

Стоит отметить, что пористость реакторного графита изменяется в процессе облучения из-за деформации кристаллической решетки, т.е. происходит разупорядочение структуры материала [30, 31]. Общая пористость графита марки ГР-76 при облучении в реак-

торе меняется с 23,7 – 27,0% до 22,1 – 24,6%. При этом количество открытых пор уменьшается с 19,1 – 22,5% до 15,2 – 19,5%, а закрытых – увеличивается с 3,6 – 5,5% до 5,1 – 6,9%. Для зарубежного графита общая пористость изменяется от 20 до 18% [32, 33]. Этим объясняется выбор численного значения коэффициента ξ в уравнении (3).

Расчет степени дезактивации графитовых РАО проводился при следующих значениях параметров: потенциал анода E – 3, 7, 10 и 20 В; расстояние между электродами $L = (L_c - L_a)$ – 0,5, 1,0, 5,0 и 10,0 см; температура внутри электролитической ячейки T – 25, 40, 70 и 90°C.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет проводился при различных значениях напряжения на аноде E при $L = 1$ см; $T = 25^\circ\text{C}$; $k_s = 1,16 \cdot 10^{-8}$ кг/(м²·с). Скорость выщелачивания k_s i -го радионуклида из облученного реакторного графита без электрического поля определяли экспериментально. Предполагалось, что все остальные параметры остаются постоянными во времени. Предполагалось также, что в процессе электролиза образуется атомарный кислород в прианодном слое, который разрушает (за счет окисления) поверхность электрода. Это приводит к вскрытию закрытых пор, содержащих металлический цезий. Удаление радионуклида ^{137}Cs с поверхности анода, выполненного из облученного графита, обусловлено взаимодействием металлического цезия с атомарным кислородом и водой, а также диффузией и электромиграцией. При этом в данной работе рассматриваются только электрохимические процессы. Результаты расчета изменения удельной активности A радионуклида ^{137}Cs в прианодной области представлены на рис. 2. Величина удельной активности A рассчитывалась через период полураспада радиоактивного изотопа по известному соотношению. Видно, что с увеличением напряжения на аноде происходит повышение скорости перехода ионов металла с поверхности облученного ядерного графита в раствор.

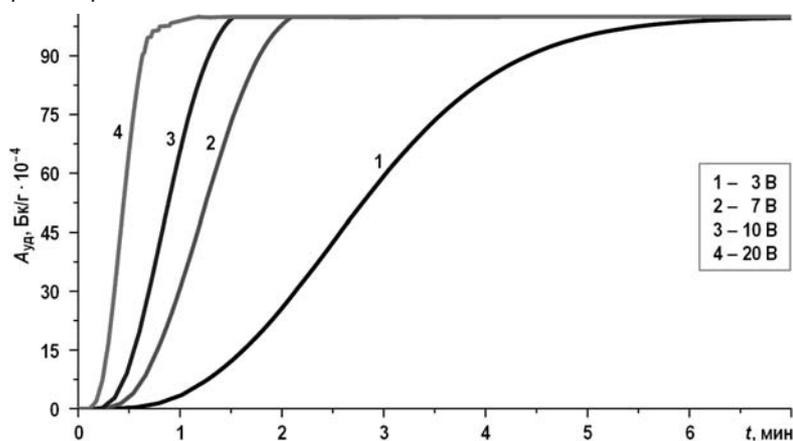


Рис. 2. Изменение удельной активности радионуклида ^{137}Cs в прианодной области в зависимости от напряжения на аноде при $L = 1$ см; $T = 25^\circ\text{C}$; $k_s = 1,16 \cdot 10^{-8}$ кг/(м²·с)

Таким образом, при изменении напряжения на аноде с 3 до 20 В удельная активность ^{137}Cs в прианодной области в течение 1 мин изменяется с $0,09 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^6$ Бк/г, т.е. скорость выхода радионуклида увеличивается примерно в 11 раз.

Повышение скорости выхода радионуклида из графита в раствор с увеличением напряжения приводит к изменению профиля концентрации в межэлектродном пространстве (рис. 3). Неравномерное распределение иона ^{137}Cs по длине электролитической ячейки вызвано неравномерным распределением потенциала вдоль направления движения иона. Образование двойного электрического слоя в прианодной области огра-

ничивает количество ионов ^{137}Cs , покидающих эту область в единицу времени. В эксперименте, как правило, наблюдается еще большее уменьшение скорости миграции ионов к катоду, обусловленное сольватацией ионов и пассивацией электродов. Однако при напряжении на аноде 10 В через 350 с после начала процесса наблюдается выравнивание концентрации ионов ^{137}Cs по всей длине электролитической ячейки. Аналогичные зависимости были получены при различных значениях L и T .

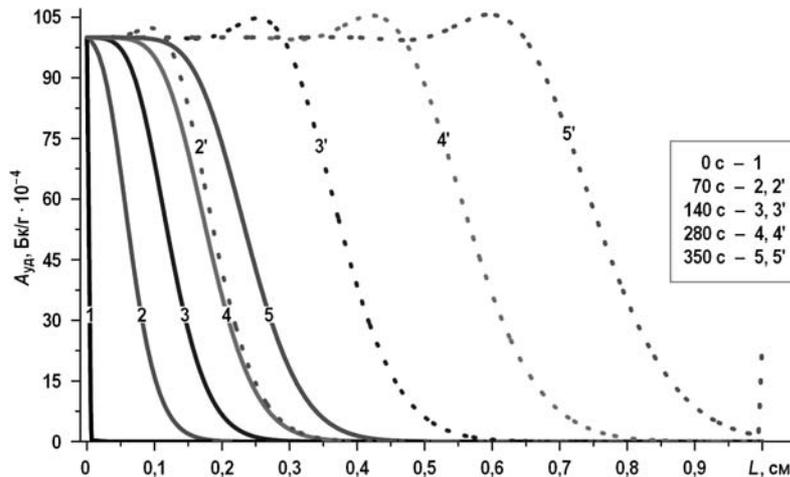


Рис. 3. Изменение профиля удельной активности радионуклида ^{137}Cs вдоль электролитической ячейки при напряжении на аноде 3 В (сплошные линии) и 10 В (штриховые линии)

Целесообразно определить время полной очистки (дезактивации) облученного графита от выбранного радионуклида в зависимости от величин L и T . Физический смысл этой величины – время, за которое рассматриваемый радионуклид с поверхности облученного графитового образца практически весь переходит в электролитическую ячейку. Эффективность дезактивации α определяли по формуле

$$\alpha = (A_k/A_0) \cdot 100\%, \quad (12)$$

где A_k – удельная активность радионуклида после дезактивации ($A_k \leq A_0$).

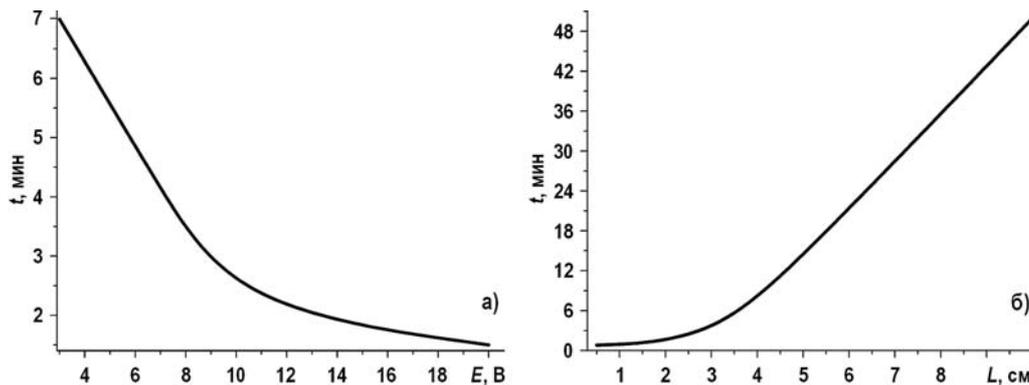


Рис. 4. Зависимость скорости дезактивации облученного графита: а) – от потенциала на аноде; б) – от межэлектродного расстояния

На рисунке 4 представлены зависимости времени дезактивации облученного ядерного графита (по ^{137}Cs) от потенциала на аноде и от межэлектродного расстояния. Из рисунка 4а видно, что при напряжении 3 В происходит практически полное удаление рассматриваемого радионуклида ($\alpha = 100\%$) за 7 мин, а при напряжении 20 В – за 1,5 мин. Таким образом, скорость дезактивации увеличивается приблизительно в 4,7 раза.

На скорость дезактивации облученного ядерного графита влияет также межэлектродное расстояние L . Как видно из рис. 4б, при $L = 10$ см время удаления ^{137}Cs составляет 50 мин, а при сокращении L до 0,5 см происходит уменьшение времени дезактивации в 62,5 раза – примерно до 0,8 мин. Это обусловлено изменением электрического потенциала вдоль электролитической ячейки (уравнение (3)), величина которого влияет на скорость отвода окисленного радиоактивного загрязнителя из прианодной области. При уменьшении межэлектродного зазора увеличивается уровень остаточного загрязнения графитовых электродов за счет контакта с более концентрированным раствором радионуклида.

В меньшей степени на эффективность дезактивации влияет температура внутри электролитической ячейки. Так при $T = 25^\circ\text{C}$, $L = 1$ см, $k_s = 1,16 \cdot 10^{-8}$ кг/(м²·с) и $E = 10$ В время удаления ^{137}Cs составляет 1,56 мин, а при $T = 90^\circ\text{C}$ – 1,51 мин. Эффективность дезактивации увеличивается примерно лишь в 1,03 раза. Это обусловлено прямой зависимостью скорости электрохимической реакции от температуры (согласно закону Аррениуса). Возможность уменьшения времени дезактивации ограничивается температурой кипения электролита. Следует также учитывать, что при достижении электролитом температуры кипения происходит отклонение от экспоненциальной зависимости времени полной очистки облученного графита от температуры. Это связано с более интенсивным образованием пузырьков и возникновением конвективных потоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена математическая модель, описывающая процесс электрохимической дезактивации пористого облученного графита промышленных уран-графитовых ядерных реакторов. Показано, что на эффективность и время дезактивации влияют напряжение на электродах, расстояние между катодом и анодом и температура в электролитической ячейке.

Рассчитаны параметры процесса электрохимической дезактивации поверхности облученного графита при удалении радионуклида ^{137}Cs . Показано, что максимальная скорость дезактивации достигается при минимальном межэлектродном расстоянии, температуре, близкой к температуре кипения электролита, и максимально возможном напряжении. Так при $L = 0,5$ см, $T = 90^\circ\text{C}$, $E = 10$ В расчетное время удаления ^{137}Cs составляет 0,6 мин.

После экспериментального подтверждения результатов расчета разработанная модель может быть использована для определения эффективности существующих технологических систем по электрохимической дезактивации металлических РАО при использовании различных вариантов конструкций анодов из облученного графита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00246 а.

Литература

1. Wickham A., Steinmetz H.-J., O'Sullivan P., Ojovan M.I. Updating irradiated graphite disposal: Project 'GRAPA' and the international decommissioning network // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – Vol. 171. – PP. 34-40.
2. Processing of Irradiated Graphite to meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a coordinated research project / IAEA TECDOC No. 1790. Электронный ресурс: <https://www-pub.iaea.org/books/IAEAbooks/10978/Processing-of-Irradiated-Graphite-to-Meet-Acceptance-Criteria-for-Waste-Disposal> (дата обращения: 14.03.2018).
3. Изместьев А.М., Павлюк А.О., Котляревский С.Г. Опыт ОАО «ОДЦ УТР» в решении проблемы РАО непроектных хранилищ. // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. – 2013. – № 3-4. – С. 84-87.
4. Pavlyuk A. O., Kotlyarevskiy S. G., Bepala E. V., Volkova A. G., Zakharova E. V. Analysis of capability of reducing potential hazard of radioactive waste under thermal treatment. //

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2017. – Vol. 328. – No. 8. – PP. 24-32.

5. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Зубарев В.Н. Радиоактивное загрязнение отработавшего реакторного графита. // Атомная энергия. – 2014. – Т. 117. – Вып. 3. – С. 156-159.

6. Blondel A., Moncoffre N., Toulhoat N., Bererd N., Sibermann G., Sainsot P., Rouzaud J.-N., Deldicque D. New advances on the thermal behaviour of chlorine in nuclear graphite. // Carbon. – 2014. – Vol. 73. – PP. 413-420.

7. Kashcheev V.A., Ustinov O.A., Yakunin S.A., Zagumennov V.S., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bospala E.V. Technology and facility for incinerating irradiated reactor graphite. // Atomic Energy. – 2017. – Vol. 122. – No. 4. – PP. 252-256.

8. Vulpius D., Baginski K., Kraus B., Thomauske B. Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite. // Nuclear Engineering and Design. – 2013. – Vol. 265. – PP. 294-309.

9. Bospala E.V., Myshkin V.F., Pavlyuk A.O., Novoselov I. Yu. Heat and mass transfer in cesium evaporation from graphite surface in argon. // Atomic Energy. – 2017. – Vol. 122. – No. 6. – PP. 400-405.

10. Роментов А., Туктаров М. Беспламенное сжигание РАО в расплаве солей. // Безопасность окружающей среды. – 2006. – № 3. – С. 1-5.

11. Karlina O., Ojovan M., Pavlova G., Klimov V. Thermodynamic modeling and experimental tests of irradiated graphite molten salt decontamination. // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2013. – Vol. 1518. – PP. 103-108.

12. Похитонов Ю.А., Киришин М.Ю. Способ переработки отходов реакторного графита. / Патент РФ, 2624270, МПК G21F9/28. Заявл. 24.02.2016; опубл. 03.07.2017.

13. Бойко В.И., Колпаков Г.Н., Колпакова Н.А., Комаров Е.А., Кузов В.А., Хвостов В.И. Способ электролитической дезактивации металлических отходов. / Патент РФ, 2328050, МПК G21F9/28. Заявл. 10.01.2006; опубл. 27.06.2008.

14. Колпаков Г.Н., Колпакова Н.А., Кузов В.А., Хвостов В.И. Очистка лома нержавеющей стали от радиоактивных загрязнений электролитическим методом. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 74-77.

15. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. – М.: ИздАТ. – 1994. – 336 с.

16. Фрумкин А.Н., Багоцкий Б.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. – М.: Изд. МГУ. – 1952. – 320 с.

17. Bushuev A.V., Verzilov Yu. M., Zubarev V.N. Experimental determination of the spent graphite radioactive contamination at plutonium-production reactors of the Siberian group of chemical enterprises (Tomsk-7) // Nuclear Technology. – 2002. – Vol. 140. – No. 1. – PP. 693-704.

18. Paillat T., Moreau E., Grimaud P.O., Touchard G. Electrokinetic phenomena in porous media applied to soil decontamination // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2000. – Vol. 7. – No. 5. – PP. 693-704.

19. Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solution // Corrosion. – 1996. – Vol. 52. – No. 4. – PP. 280-294.

20. Frumkin A., Polianovskaya N., Bagotskaya I., Grigoryev N. Electrocatalysis and electrode surface properties // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1971. – Vol. 33. – No. 2. – PP. 319-328.

21. Nordsveen M., Nestic S., Nyborg R., Stangeland A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 1: Theory and verification // Corrosion. – 2003. – Vol. 59. – No. 4. – PP. 443-456.

22. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. / Учебник. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». – 2008. – 424 с.

23. Немов В.А. Моделирование диффузионно-контролируемого массопереноса в системе электрод-раствор при потенциостатической поляризации межфазной поверхности. Общие и частные краевые условия // Вестник ТОГУ. – 2014. – № 1(32). – С. 27-36.

24. Bazant M.Z., Chu K.T., Bayly B.J. Current-voltage relations for electrochemical thin films. // Journal of Applied Mathematics. – 2005. – Vol. 65. – No. 5. – PP. 1463-1484.

25. Носов А.В., Крылов А.Л., Киселев В.П., Казаков С.В. Моделирование миграции радио-

- нуклидов в поверхностных водах. / Под ред. Р.В. Арутюняна. – М.: Наука. – 2010. – 253 с.
26. *Плющев В.Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия. – 1970. – 407 с.
27. *Pavliuk A.O., Zagummenov V.S., Kotlyarevskiy S.G., Bespala E.V.* Thermodynamic Simulation of Equilibrium Composition of Reaction Products at Dehydration of a Technological Channel in a Uranium-Graphite Reactor. // *Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 65. – No 1. – PP. 51-56.
28. *Reed B.C.* The history and science of the Manhattan Project. – Berlin. Alma: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2014. – 451 p.
29. *Новоселов И.Ю., Макаревич С.В., Давыдов Е.Ю.* Оценка состояния радиоактивных микропримесей в облученном графите уран-графитовых ядерных реакторов. / *Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*, Томск, 13-16 сентября. – 2016. – С. 465-468.
30. *Гончаров В.В., Бурдаков Н.С., Виргильев Ю.С., Карпунин В.И., Платонов П.А.* Действие облучения на графит ядерных реакторов. – М.: Атомиздат, 1978. – 272 с.
31. *Mileeva Z., Ross D.K., King S.M.* A study of the porosity of nuclear graphite using small-angle neutron scattering. // *Carbon*. – 2013. – Vol. 64. – PP. 20-26.
32. *Snead L.L., Contescu C.I., Byun T.S., Porter W.* Thermophysical property and pore structure evolution in stressed and non-stressed neutron irradiated IG-110 nuclear graphite. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 476. – PP. 102-109.
33. *Marsden B.J., Haverty M., Bodel W., Hall G.N., Jones A.N., Mummery P.M., Treifi M.* Dimensional change, irradiation creep and thermal/mechanical property changes in nuclear graphite. // *International Materials Reviews*. – 2016. – PP. 1-28.

Поступила в редакцию 21.03.2018 г.

Авторы

Мышкин Вячеслав Федорович, профессор, д-р физ.-мат. наук

E-mail: gos100@tpu.ru.

Беспала Евгений Владимирович, инженер-физик, канд. физ.-мат. наук

E-mail: bespala_evgeny@mail.ru.

Павлюк Александр Олегович, руководитель группы НИОКР, канд. физ.-мат. наук

E-mail: seversknet@rambler.ru.

Беспала Юлия Рашидовна, инженер

E-mail: yrbespala@gmail.com

Новоселов Иван Юрьевич, ассистент

E-mail: inovoselov@tpu.ru.

UDC 537.364

MODELING ELECTROCHEMICAL DEACTIVATION OF THE GRAPHITE SURFACE

Myshkin V.F., Bespala E.V.*, Pavliuk A.O.*, Bespala Yu.R., Novoselov I.Yu.

National Research Tomsk Polytechnic University,

30 Lenin ave., Tomsk, 634050 Russia

* JSC «Pilot and Demonstration Center for Uranium-Graphite Nuclear Reactor Decommissioning»

13 bld., 172a Avtodoroga st., Seversk, 636000 Russia

ABSTRACT

Irradiated graphite of uranium-graphite reactors, which is a radioactive waste, is formed during the decommissioning of nuclear reactors. The paper presents the results

of modeling performed to assess the potential and basic parameters of the electrochemical decontamination method for processing irradiated graphite parts. This treatment makes it possible to reduce activity by removing radionuclides from the most contaminated surface layer. Graphite is proposed to be used as an anode for electrochemical decontamination from radioactive metals. This approach ensures processing a part of graphite waste in the form of bushings or rings without significant additional generation of radioactive waste.

A one-dimensional mathematical model of electrolytic decontamination is proposed, which describes the oxidation processes of metal radionuclides in the surface layer of irradiated reactor graphite, diffusion and electric migration of radionuclide ions from the anode to the cathode. The rate of removing radioactive cesium from irradiated graphite is calculated depending on the anode voltage, the interelectrode gap and the temperature inside the electrolytic cell. The optimal parameters of electrolytic deactivation of irradiated graphite are determined for removing ^{137}Cs radionuclide. It has been shown that it is advisable to carry out the processing at the minimum possible interelectrode gap, the temperature close to the boiling point of the electrolyte and the maximum possible voltage. In particular, at $L = 0.5$ cm, $T = 90^\circ\text{C}$, $E = 10$ V removal rate of ^{137}Cs is 0.6 min. The obtained results could be used in conducting experiments aimed at creating a technology for electrolytic deactivation of irradiated graphite and developing electrolysis units for processing radioactive waste.

After experimental verification of the calculation results, this mathematical model can be used for determining the efficiency of existing technological systems for electrochemical decontamination of metallic radioactive waste using various design options for irradiated graphite anodes.

Key words: irradiated graphite, electrochemical deactivation, decommissioning, leaching.

REFERENCES

1. Wickham A., Steinmetz H.-J., O'Sullivan P., Ojovan M.I. Updating irradiated graphite disposal: Project 'GRAPA' and the international decommissioning network. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017, v. 171, pp. 34–40.
2. Processing of Irradiated Graphite to meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a coordinated research project / IAEA TECDOC No. 1790. Available at: <https://www-pub.iaea.org/books/IAEAbooks/10978/Processing-of-Irradiated-Graphite-to-Meet-Acceptance-Criteria-for-Waste-Disposal> (accessed Mar 14, 2018).
3. Izmesh'ev A.M., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskij S.G. Experience of JSC «PDCUGR» in solving the problem of radioactive waste in non-projected storage facilities. *Bezopasnost' Yadernykh Tehnologij i Okruzhayushej Sredy*. 2013, no. 3-4, pp. 84-87 (in Russian).
4. Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V., Volkova A.G., Zakharova E.V. Analysis of capability of reducing potential hazard of radioactive waste under thermal treatment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. 2017, v. 328, no. 8, pp. 24-32.
5. Bushuev A.V., Kozhin A.F., Zubarev V.N. Radioactive contamination of spent reactor graphite. *Atomnaya energiya*. 2014, v. 117, no. 3, pp. 156-159 (in Russian).
6. Blondel A., Moncoffre N., Toulhoat N., Bererd N., Sibermann G., Sainsot P., Rouzaud J.-N., Deldicque D. New advances on the thermal behaviour of chlorine in nuclear graphite. *Carbon*. 2014, v. 73, pp. 413-420.
7. Kashcheev V.A., Ustinov O.A., Yakunin S.A., Zagumennov V.S., Pavlyuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. Technology and facility for incinerating irradiated reactor graphite. *Atomic Energy*. 2017, v. 122, no. 4, pp. 252-256.
8. Vulpius D., Baginski K., Kraus B., Thomauske B. Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite. *Nuclear Engineering and Design*. 2013, v. 265, pp. 294-309.

9. Bepala E.V., Myshkin V.F., Pavlyuk A.O., Novoselov I.Yu. Heat and mass transfer in cesium evaporation from graphite surface in argon. *Atomic Energy*. 2017, v. 122, no. 6, pp. 400-405.
10. Romenkov A., Tuktarov M. Flameless combustion of radwaste in molten salts. *Bezopasnost' Okruzhayushej Sredy*. 2006, no. 3, pp. 1-5 (in Russian).
11. Karlina O., Ojovan M., Pavlova G., Klimov V. Thermodynamic modeling and experimental tests of irradiated graphite molten salt decontamination. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2013, v. 1518, pp. 103-108.
12. Pohitonov Yu.A., Kirshin M.Yu. *Method for processing reactor waste graphite*. Patent RU, 2624220, G21F9/28. Available at: <http://www1.fips.ru/ofpstorage/IZPM/2017.07.03/RUNWC1/000/000/002/624/270/%D0%98%D0%97-02624270-00001/document.pdf> (accessed Mar 14, 2018) (in Russian).
13. Bojko V.I., Kolpakov G.N., Kolpakova N.A., Komarov E.A., Kuzov V.A., Hvoslov V.I. *Method of electrolytic decontamination of metallic wastes*. Patent RU, 2328050, G21F9/28 (in Russian).
14. Kolpakov G.N., Kolpakova N.A., Kuzov V.A., Hvoslov V.I. Decontamination of scrap of stainless steel by electrolytic method. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta*. 2009, v. 314, no. 3, pp. 74-77 (in Russian).
15. Zimon A.D., Pikalov V.K. *Decontamination*. Moscow. Izdat Publ., 1994, 336 p. (in Russian).
16. Frumkin A.N., Bagockij B.S., Iofa Z.A., Kabanov B.N. *Kinetics of Electrode Processes*. Moscow. MGU Publ., 1952, 320 p. (in Russian).
17. Bushuev A.V., Verzilov Yu. M., Zubarev V.N. Experimental determination of the spent graphite radioactive contamination at plutonium-production reactors of the Siberian group of chemical enterprises (Tomsk-7). *Nuclear Technology*. 2002, v. 140, no. 1, pp. 693-704.
18. Paillat T., Moreau E., Grimaud P.O., Touchard G. Electrokinetic phenomena in porous media applied to soil decontamination. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2000, v. 7, no. 5, pp. 693-704.
19. Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solution. *Corrosion*. 1996, v. 52, no. 4, pp. 280-294.
20. Frumkin A., Polianovskaya N., Bagotskaya I., Grigoryev N. Electrocatalysis and electrode surface properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1971, v. 33, no. 2, pp. 319-328.
21. Nordsveen M., Nestic S., Nyborg R., Stangeland A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 1: Theory and verification. *Corrosion*. 2003, v. 59, no. 4, pp. 443-456.
22. Lukomskij Yu.Ya., Gamburg Yu.D. *Physicochemical Basis of Electrochemistry*. Dolgoprudnyj. Izdatel'skij Dom «Intelekt» Publ., 2008, 424 p. (in Russian).
23. Nemov V.A. Modeling of diffusion-controlled mass transfer in the electrode-solution system during potentiostatic polarization of the interphase surface. General and private boundary conditions. *Vestnik TOGU*. 2014, no. 1(32), pp. 27-36 (in Russian).
24. Bazant M.Z., Chu K.T., Bayly B.J. Current-voltage relations for electrochemical thin films. *Journal of Applied Mathematics*. 2005, v. 65, no. 5, pp. 1463-1484.
25. Nosov A.V., Krylov A.L., Kiselev V.P., Kazakov S.V. *Modeling of Radionuclide Migration near Surface Water*. Moscow. Nauka Pibl., 2010, 253 p. (in Russian)
26. Plyushev V.E., Stepin B.D. *Chemistry and Technology of Compounds of Lithium, Rubidium and Cesium*. Moscow. Khimiya Publ., 1970, 407 p. (in Russian).
27. Pavliuk A.O., Zagummenov V.S., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. Thermodynamic Simulation of Equilibrium Composition of Reaction Products at Dehydration of a Technological Channel in a Uranium-Graphite Reactor. *Thermal Engineering*. 2018. v. 65, no. 1, pp. 51-56.
28. Reed B.C. *The History and Science of the Manhattan Project*. Berlin. Alma: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, 451 p.

29. Novoselov I.Yu., Makarevich S.V., Davydov E.Yu. Assessment of state of radioactive impurities in irradiated graphite in uranium-graphite nuclear reactor. *Proc. of the V-th International Conference «Radioactivity and radioactive elements in environment», Tomsk, 13-16 September. 2016*, pp. 465-468 (in Russian).

30. Goncharov V.V., Burdakov N.S., Virgiliev Yu.S., Karpuhin V.I., Platonov P.A. *Action of Irradiation on Graphite of Nuclear Reactors*. Moscow. Atomizdat Publ., 1978, 272 p. (in Russian).

31. Mileeva Z., Ross D.K., King S.M. A study of the porosity of nuclear graphite using small-angle neutron scattering. *Carbon*. 2013, v. 64, pp. 20-26.

32. Snead L.L., Contescu C.I., Byun T.S., Porter W. Thermophysical property and pore structure evolution in stressed and non-stressed neutron irradiated IG-110 nuclear graphite. *Journal of Nuclear Materials*. 2016, v. 476, pp. 102-109.

33. Marsden B.J., Haverty M., Bodel W., Hall G.N., Jones A.N., Mummery P.M., Treifi M. Dimensional change, irradiation creep and thermal/mechanical property changes in nuclear graphite. *International Materials Reviews*. 2016, pp. 1-28.

Authors

Myshkin Vyacheslav Fedorovich, Professor, Dr. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: gos100@tpu.ru

Bespala Evgeny Vladimirovich, Engineer-Physicist, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: bespala_evgeny@mail.ru

Pavliuk Alexander Olegovich, Head of R&D Group, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: seversknet@rambler.ru

Bespala Yuliya Rashidovna, Engineer

E-mail: yrbespala@gmail.com

Novoselov Ivan Yurievich, Assistant Lecturer

E-mail: inovoselov@tpu.ru