

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ U, Cl, Pu, Be, Ni, Am ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

**Н.М. Барбин\*\*\*, И.А. Сидаш\*\*, Д.И. Терентьев\*\*, С.Г. Алексеев\*\*\***

*\* Уральский государственный аграрный университет  
620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42*

*\*\* Уральский институт ГПС МЧС России  
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22*

*\*\*\*Уральский федеральный университет  
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*

**Р**

Представлены результаты термодинамического моделирования поведения радионуклидов U, Cl, Pu, Be, Ni, Am при нагреве радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа в широком температурном диапазоне.

Целью исследований является оценка равновесного состава газовой и конденсированных фаз в условиях вероятной запроектной аварии или при переработке реакторного графита. С учетом распространенности графита в качестве материала как выведенных из эксплуатации, так и перспективных реакторов образование такой высокотемпературной системы не исключается. Получение подобной информации о составе ее фаз экспериментальными методами может быть затруднено по многим причинам, что делает предпочтительным использование методов полного термического анализа для изучения равновесного поведения этой системы.

Термодинамическое моделирование равновесного состояния данной системы выполнено с использованием компьютерного программного комплекса TERRA с привлечением методологии модели идеальных растворов продуктов взаимодействия для оценки равновесного состава образующихся фаз. В расчете использовались наборы термодинамических свойств индивидуальных веществ из баз данных ИВТАН-ТЕРМО и HSC.

Установлено, что в изучаемой высокотемпературной системе радионуклиды U, Cl, Pu, Be, Ni, Am и графит присутствуют в конденсированном состоянии только в нижних или средних температурных интервалах, а при дальнейшем повышении равновесных температур способны образовывать газовые формы. Выявлен набор основных реакций с участием вышеуказанных радионуклидов, приведены температурные диапазоны их реализации, рассчитаны их константы равновесия. Углекислый газ в верхней области равновесных температур не следует рассматривать как инертный по отношению к графиту и тем более радионуклидам.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, термические процессы, константа равновесия, радионуклиды, радиоактивный графит, нагревание, углекислый газ.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Атомная энергетика является основной отраслью энергетики, которая занимает третье место после угольной энергетики и гидроэнергетики. Приблизительно 17% всего произведенного электричества принадлежит атомным электростанциям [1].

С 2005 г. ведутся разработки по созданию газоохлаждаемого реактора (VHTR). Российская Федерация является одной из 14-ти стран, ведущей разработки в рамках Международной программы GEN-IV [2]. Замедлителем в газовых реакторах служит графит [2]. Перспективным газовым теплоносителем является углекислый газ. Он недорог, характеризуется повышенными по сравнению с другими газами плотностью и объемной теплоемкостью [3].

В ходе эксплуатации реакторов могут возникнуть нештатные ситуации, развитие которых может привести к росту температуры в активной зоне реактора [4,5].

Для успешного управления запроектными авариями на АЭС необходим комплекс мероприятий, основанный на знаниях физико-химических процессов, которые происходят в реакторе при нештатной ситуации [4]. Данная работа посвящена анализу физико-химических взаимодействий реакторного графита с примесями радионуклидов и газовой фазой при возможной запроектной аварии, вызванной повышением температуры в активной зоне.

В ядерной энергетике России имеются 11 энергоблоков с реактором РБМК-1000, четыре энергоблока с реакторами ЭГП-6 и два остановленных реактора АМБ-100 и АМБ-200 Белоярской АЭС. Кроме того, остановлены 10 из 13-ти промышленных уран-графитовых реакторов России. Активная зона и отражатель реактора РБМК-1000 содержат 1850 т ядерно-чистого графита, реактора ЭГП-6 – 700 т, реакторов АМБ-100 и АМБ-200 – по 1025 т, промышленных реакторов – по 1300 т. Следовательно, в обозримом будущем (даже при условии продления срока службы энергоблоков) необходимо иметь надежные способы обращения с десятками тысяч тонн облученного графита [6].

Вывод из эксплуатации уран-графитовых реакторов представляет собой комплекс сложных задач, связанных с выбором оптимальных способов и методов обращения с радиоактивным графитом [3].

Одним из способов снижения радиоактивности графита является его высокотемпературная термическая обработка в различных средах. Под действием температуры часть радионуклидов переходит в газообразное состояние и удаляется из системы [6].

Окисление радиоактивного графита газообразными газифицирующими агентами, такими как воздух, кислород, углекислый газ, водяной пар и их смеси, испытывается в лабораторных масштабах. Компьютерное моделирование процесса переработки реакторного графита нагреванием в углекислом газе позволяет предварительно оценить поведение радиоактивных элементов.

Таким образом, термодинамическое моделирование равновесного высокотемпературного поведения изучаемой системы позволяет получить информацию об аспектах вероятной запроектной аварии на газоохлаждаемом ядерном реакторе и оценить некоторые возможности переработки радиоактивного графита ядерных реакторов.

Целью работы является определение равновесного состава газовой фазы при взаимодействии радиоактивного графита с углекислым газом в широком температурном диапазоне.

Задача работы состоит в проведении термодинамического моделирования рас-

сматриваемой системы и определении констант равновесия основных реакций, протекающих при нагреве радиоактивного графита, содержащего радионуклиды U, Cl, Pu, Be, Ni, Am.

Ранее [7] было проведено термодинамическое моделирование поведения Ca, Sr и Cs при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Изучение равновесного состава системы было выполнено методом термодинамического моделирования. Данный метод представляет собой совокупность приемов, процедур, условий и допущений, которая позволяет рассчитать состав модельной равновесной системы, максимально возможно приближенной к равновесному составу реальной системы [8]. Критерием наступления равновесного состояния в системе считается условие достижения экстремума ее характеристической функции – минимума энергии Гиббса или максимума энтропии системы (для закрытых систем) в указанных условиях. Термодинамическое моделирование реализовано при помощи компьютерной программы полного термодинамического анализа и базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ. В данном случае расчет был выполнен с помощью программного комплекса TERRA [9, 10] с использованием базы данных ИВТАНТЕРМО, расширенной за счет информации из базы данных HSC5. Термодинамическое моделирование поведения радиоактивного графита при нагревании в различных средах приведено в [11 – 16].

В программном комплексе TERRA расчет равновесного состава основан на составлении функции Лагранжа энтропии компонентов всех фаз системы и нахождении ее максимума численными методами [17]

$$S = \sum_{g=1}^G \left[ S_g^0(T) - R \ln \frac{RT}{V} n_g \right] n_g + \sum_{c=1}^C S_c^0(T) n_c + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R \left[ S_{rx}^0(T) - R \ln w_{rx} \right] n_{rx} \Rightarrow S_{\max}, \quad (1)$$

где  $n_g, n_c, n_{rx}, S_g^0, S_c^0, S_{rx}^0$  – число молей и стандартная энтропия (при температуре  $T$ , К и давлении 0.1 МПа) в газах  $g$ , конденсатах  $c$  и в растворах  $rx$ , Дж/(моль·кг);  $G, C, X$  – количество газообразных компонентов, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе соответственно, моль;  $w_{rx}$  – мольная доля компонента в растворе, мол. дол.;  $R$  – универсальная газовая постоянная 8.314 Дж/(моль·К);  $V$  – удельный объем, м<sup>3</sup>/кг.

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии налагаются следующие ограничения [17].

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U = \sum_{g=1}^G U_g(T) n_g - \sum_{c=1}^C U_c(T) n_c - \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R U_{rx}(T) n_{rx} = \text{const}, \quad (2)$$

где  $U_g, U_c, U_{rx}$  – мольная внутренняя энергия компонентов газовой фазы, конденсированных компонентов и компонентов конденсированных растворов, включающих в себя энтальпию образования

$$U = \int_{T_0}^T C_{V\xi} dT + \Delta_f H^0(T_0), \quad (3)$$

где  $\xi = g, c, rx$ ;  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме;  $T_0$  – термодинамическая температура при стандартных условиях;  $\Delta_f H^0(T_0)$  – энтальпия при  $T_0$ .

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_j + \sum_{g=1}^G v_{jg} n_g + \sum_{c=1}^C v_{jc} n_c + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R v_{jrx} b_{rx} = 0, \quad (4)$$

где  $b_j$  – мольное содержание  $j$ -го химического элемента в системе;  $v_{jg}$ ,  $v_{jc}$ ,  $v_{jrx}$  – число атомов  $j$ -го элемента в газовых, конденсированных компонентах системы и в растворах соответственно.

3. Закон сохранения заряда

$$\sum_{k=1}^K q_{ek} n_k = 0, \quad (5)$$

где  $q_{ek}$  – кратность ионизации  $k$ -го элемента (для электронного газа  $q_{ek} = -1$ ).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов

$$pV - RT \sum_{k=1}^K n_k = 0, \quad (6)$$

где  $p$  – давление, Па.

В вычислительном процессе программного комплекса TERRA используется метод последовательных приближений Ньютона, обеспечивающий высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Таблица 1

**Радионуклиды в графите**

Радионуклид	Тип соединения
$^{238}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$	$\text{UO}$ , $\text{UO}_2(\text{конд.})$ , $\text{UO}_2$ , $\text{U}_3\text{O}_5(\text{конд.})$ , $\text{UO}_3$ , $\text{CaUO}_4(\text{конд.})$ , $\text{UO}^+$ , $\text{UO}_2^+$ , $\text{UO}_3^+$
$^{36}\text{Cl}$	$\text{NiCl}_2(\text{конд.})$ , $\text{EuOCl}(\text{конд.})$ , $\text{EuCl}_2(\text{конд.})$ , $\text{PuOCl}(\text{конд.})$ , $\text{CaCl}_2(\text{конд.})$ , $\text{SrCl}_2(\text{конд.})$ , $\text{Cl}$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{ClO}$ , $\text{ClO}_2$ , $\text{ClCO}$ , $\text{NiCl}$ , $\text{NiCl}_2$ , $\text{EuCl}_3$ , $\text{BeCl}$ , $\text{BeCl}_2$ , $\text{CaCl}$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{SrCl}$ , $\text{SrCl}_2$ , $\text{CsCl}$ , $\text{Cl}^+$ , $\text{CaCl}^+$ , $\text{SrCl}^+$
$^{59}\text{Ni}$	$\text{Ni}_3\text{C}(\text{конд.})$ , $\text{NiCO}_3(\text{конд.})$ , $\text{Ni}$ , $\text{NiO}_2(\text{конд.})$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiCl}$ , $\text{NiCl}_2(\text{конд.})$ , $\text{NiCl}_2$ , $\text{Ni}^+$
$^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{242}\text{Pu}$	$\text{Pu}$ , $\text{PuO}$ , $\text{PuO}(\text{конд.})$ , $\text{PuO}_2(\text{конд.})$ , $\text{PuOCl}(\text{конд.})$ , $\text{PuO}_2$ , $\text{Pu}_2\text{O}_3(\text{конд.})$ , $\text{PuO}^+$
$^{10}\text{Be}$	$\text{Be}$ , $\text{BeO}(\text{конд.})$ , $\text{BeO}$ , $\text{Be}_2\text{O}$ , $\text{Be}_2\text{O}_2$ , $\text{Be}_3\text{O}_3$ , $\text{Be}_4\text{O}_4$ , $\text{BeCl}$ , $\text{BeCl}_2$ , $\text{BeCO}_3(\text{конд.})$ , $\text{Be}^+$
$^{241}\text{Am}$ , $^{243}\text{Am}$	$\text{Am}$ , $\text{Am}_2\text{O}_3(\text{конд.})$ , $\text{Am}_2\text{O}_3(\text{конд.})$

Радиоактивные элементы, присутствующие в реакторном графите, и их химические соединения, термодинамические свойства которых были учтены при термодинамическом моделировании, приведены в табл. 1. Химические свойства стабильных нерадиоактивных элементов не отличаются от поведения их радиоактивных изотопов [18].

Численный эксперимент проводился в атмосфере углекислого газа при начальном давлении одна атмосфера. Равновесная температура изменялась от 373 до 3273 К с шагом 100 К.

Время изменения фазового состояния, газообмен с окружающей средой и скорость протекания реакций в рамках метода термодинамического моделирования не рассматриваются.

В расчете учитывалась возможность образования конденсированного оксидно-солевого раствора, энтальпии смешения возможных участников которого принимались нулевыми (в соответствии с методологией идеального раствора продуктов взаимодействия) [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате компьютерного моделирования было изучено распределение урана, хлора, плутония, бериллия, никеля, америция и европия по равновесным фазам.

В равновесной системе помимо газовой имеются две конденсированных фазы – углеродная (графит) и оксидно-солевой раствор. Углеродная фаза существует в температурном интервале 373 – 973 К, а оксидно-солевой раствор – в интервале от 373 до 3073 К.

Причиной исчезновения углеродной фазы при 973 К следует считать взаимодействие с атмосферой  $\text{CO}_2$  с образованием соответствующих количеств газообразного  $\text{CO}$ .

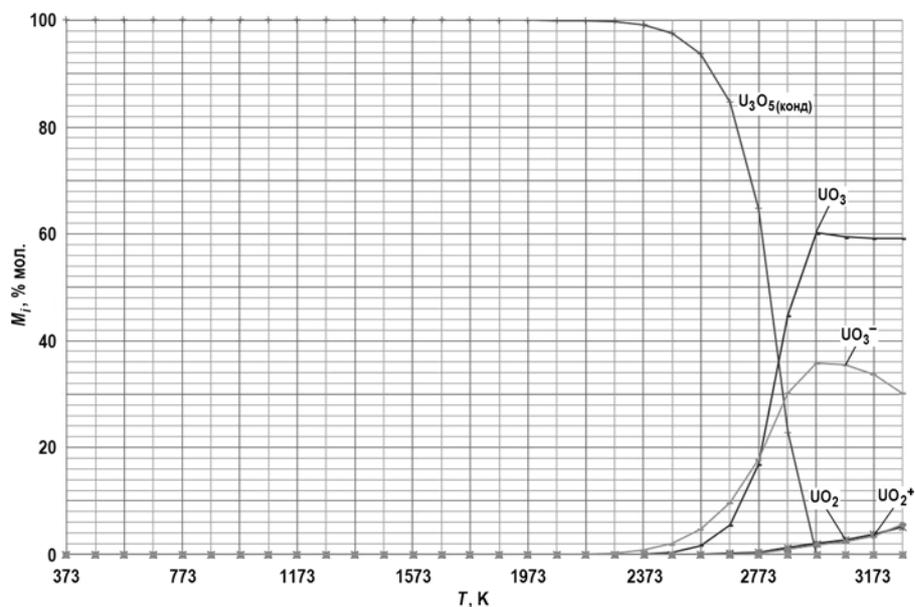


Рис. 1. Распределение урана по фазам

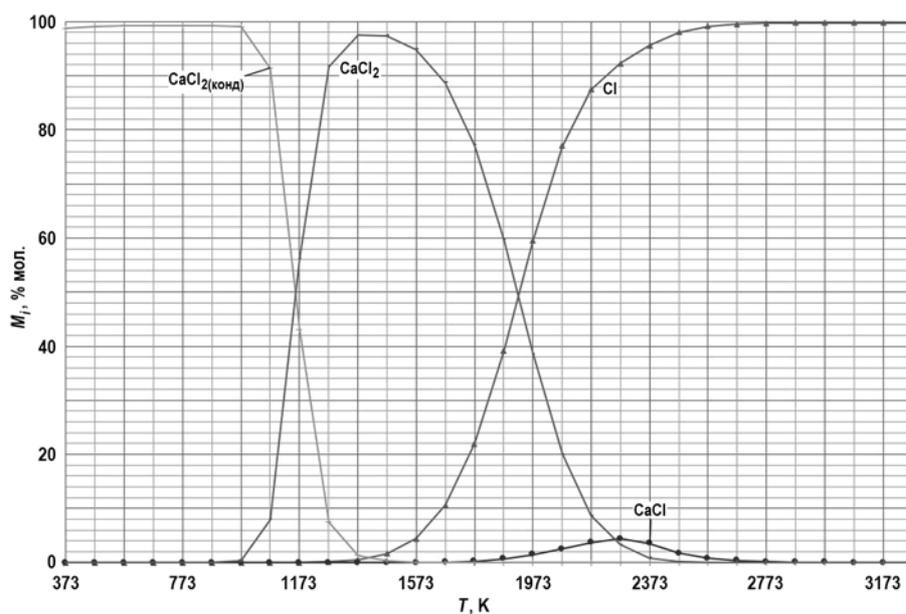


Рис. 2. Распределение хлора по фазам

**Процессы, протекающие в системе**

Наименование группы	№	Реакция	Температурный интервал, К
Химическая реакция, протекающая между конденсированным веществом и газом (паром)	1	$U_3O_5(конд.) + 4CO_2 = 3UO_3 + 4CO$	2173 – 2973
	2	$U_3O_5(конд.) + 4CO_2 = 3UO_3^- + 4CO^+ + CO$	2173 – 2973
	3	$2NiCl_2(конд.) + 2CO_2 = 2NiO(конд.) + 2ClCO$	2073 – 2473
	4	$Ni_3C(конд.) + CO_2 + 6Cl = 3NiCl_2 + 2CO$	2073 – 2373
	5	$NiCl_2 + CO = NiCl + ClCO$	1273 – 1473
	6	$2AmO_2(конд.) + CO = Am_2O_3(конд.) + CO_2$	1073 – 2573
Термическое испарение конденсированных веществ	7	$CaCl_2(конд.) = CaCl_2$	973 – 1373
	8	$PuO_2(конд.) = PuO_2$	1773 – 2573
	9	$BeO(конд.) = BeO$	2173 – 2873
	10	$SrCl_2(конд.) = SrCl_2$	1173 – 1573
Термическая диссоциация в паровой фазе	11	$CaCl_2 = Cl_2 + Ca$	1373 – 2473
	12	$CaCl_2 = CaCl + Cl$	1573 – 2273
	13	$CaCl = Cl + Ca$	2273 – 2973
	14	$NiCl_2 = Ni + Cl_2$	1273 – 1773
	15	$PuO_2 = PuO + O$	2573 – 3273
	16	$BeO = Be + O$	2873 – 3273
Термическая ионизация в паровой фазе	17	$PuO_2 = PuO^+ + O^-$	2573 – 3273
Термическое разложение твердых веществ	18	$PuO_2(конд.) = PuO + O$	1973 – 2773
	19	$BeO(конд.) = Be + O$	973 – 1573
	20	$Am_2O_3(конд.) = 2Am + 3O$	2573 – 2873
	21	$AmO_2(конд.) = Am + O_2$	2373 – 2873
	22	$NiO(конд.) = Ni + O$	1073 – 1873
Химические реакции в паровой фазе	23	$NiCl_2 + CO = NiCl + ClCO$	1273 – 1473

Распределение урана по равновесным фазам представлено на рис. 1. В интервале температур 373 – 2273 К 100% урана системы находится в виде  $U_3O_5(конд.)$ . Дальнейшее увеличение температуры до 3273 К приводит к уменьшению  $U_3O_5(конд.)$ , появлению и росту паров  $UO_3$  (~60% мол.),  $UO_2$  (~5% мол.) и ионов  $UO_3^-$  (~30% мол.),  $UO_2^+$  (~5% мол.).

Распределение хлора по фазам демонстрируется на рис. 2. В температурном интервале от 373 до 873 К основная часть хлора системы (~100% мол.) находится в виде  $CaCl_2(конд.)$ . Дальнейшее увеличение температуры до 1373 К приводит к увеличению количества паров  $CaCl_2$  (~97% мол.). Эти изменения в равновесном составе фаз соответствуют реакции 7 (табл. 2). Увеличение температуры до 2273 К приводит к увеличению количества паров  $CaCl$  (~4% мол.), атомарного  $Cl$  (~93% мол.) и уменьшению количества паров  $CaCl_2$  (~3% мол.). Дальнейшее увеличение температуры до 3273 К приводит к тому, что весь хлор системы в виде атомарного  $Cl$  (~100% мол.) находится в составе газовой фазы.

Распределение плутония по фазам изображено на рис. 3. При температуре до 1873 К весь плутоний находится в виде  $PuO_2(конд.)$ . Увеличение температуры до 2673 К приводит к появлению и увеличению содержания парообразного  $PuO_2$  до 100% от общего количества плутония в системе в результате протекания реакции 8 (см. табл. 2). При температуре выше 2673 К весь плутоний находится в составе газовой фазы в виде паров

$\text{PuO}_2$  (~94% мол.),  $\text{PuO}$  (~4% мол.) и ионизированного  $\text{PuO}^+$  (~4% мол.).

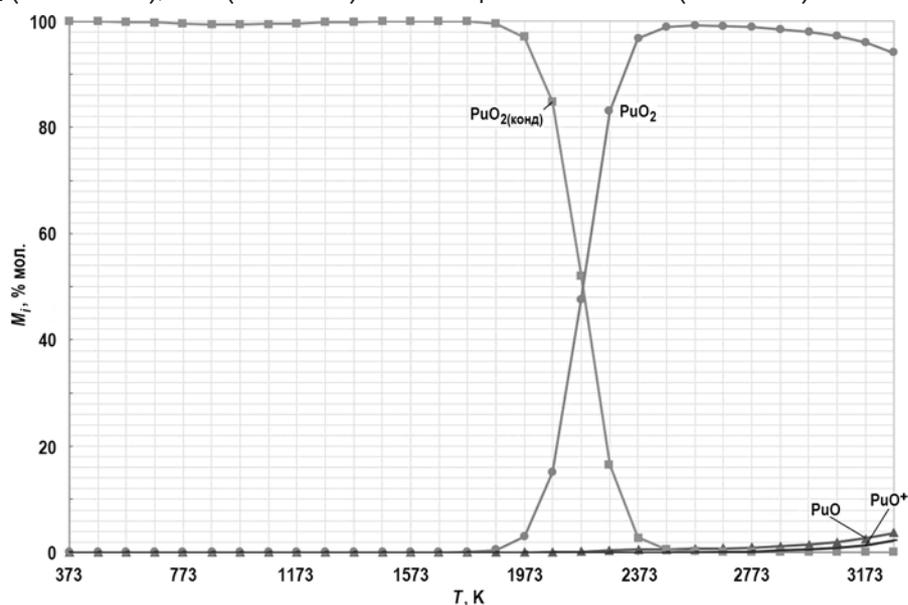


Рис. 3. Распределение плутония по фазам

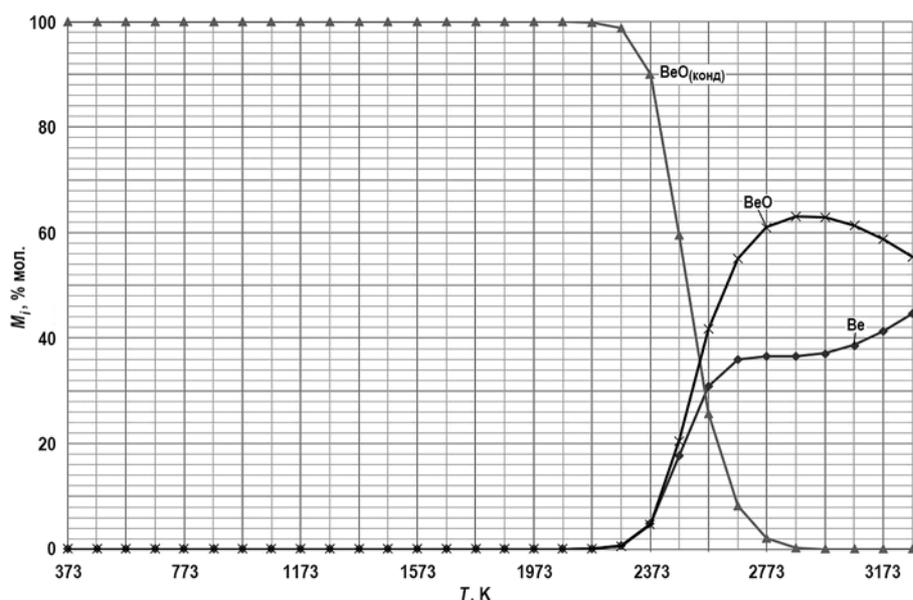


Рис. 4. Распределение бериллия по фазам

Распределение бериллия по фазам представлено на рис. 4. При температуре до 2273 К весь бериллий находится в виде  $\text{BeO}_{(\text{конд})}$ . При дальнейшем увеличении температуры до 2873 К  $\text{BeO}_{(\text{конд})}$  уменьшается до 0%, появляются пары  $\text{BeO}$  (~63% мол.) и  $\text{Be}$  (~37% мол.). Дальнейшее увеличение температуры до 3273 К сопровождается уменьшением  $\text{BeO}$  до 55% и увеличением  $\text{Be}$  до 45%.

Распределение никеля по фазам показано на рис. 5. В интервале температур от 373 до 673 К происходит уменьшение  $\text{NiCl}_{2(\text{конд})}$  и увеличение  $\text{NiO}_{(\text{конд})}$  (~100% мол.). Увеличение температуры до 973 К приводит к увеличению количества  $\text{Ni}_3\text{Cl}_{(\text{конд})}$  (~17% мол.) и уменьшению количества,  $\text{NiO}_{(\text{конд})}$  (~83% мол.). Увеличение темпера-

туры до 1273 К приводит к увеличению количества паров  $\text{NiCl}_2$  (~22% мол.),  $\text{NiCl}$  (~4% мол.) и уменьшению количества  $\text{NiO}_{(\text{конд})}$  (~73% мол.),  $\text{Ni}_3\text{Cl}_{(\text{конд})}$  (~1% мол.). Увеличение температуры до 1473 К приводит к увеличению количества паров  $\text{NiCl}$  (~23% мол.), атомарного  $\text{Ni}$  (~29% мол.) и уменьшению количества  $\text{NiO}_{(\text{конд})}$  (~35% мол.), паров  $\text{NiCl}_2$  (~13% мол.) При увеличении температуры до 2173 К происходит уменьшение количества  $\text{NiO}_{(\text{конд})}$ ,  $\text{NiCl}_{2(\text{конд})}$ , паров  $\text{NiCl}$  и увеличение пара  $\text{Ni}$  (~100% мол.). В интервале от 2173 до 3273 К никель присутствует в виде паров  $\text{Ni}$  (~97% мол.) и  $\text{NiO}$  (~3% мол.).

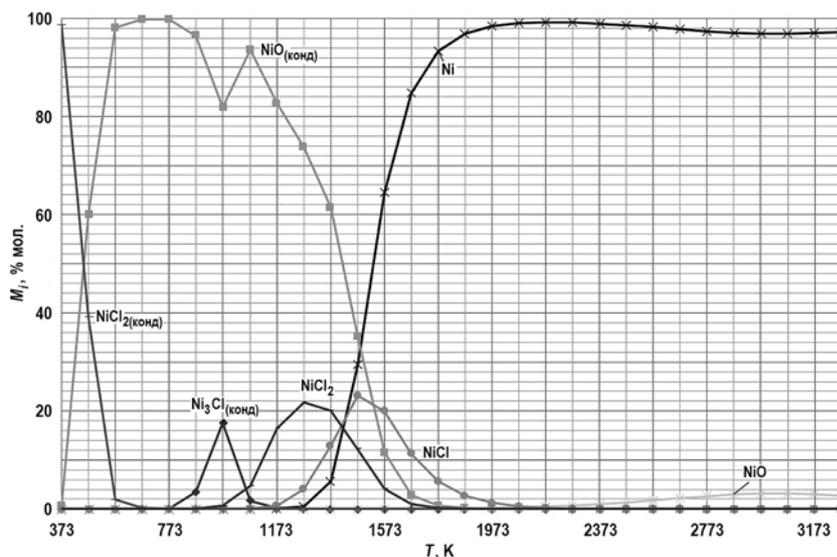


Рис. 5. Распределение никеля по фазам

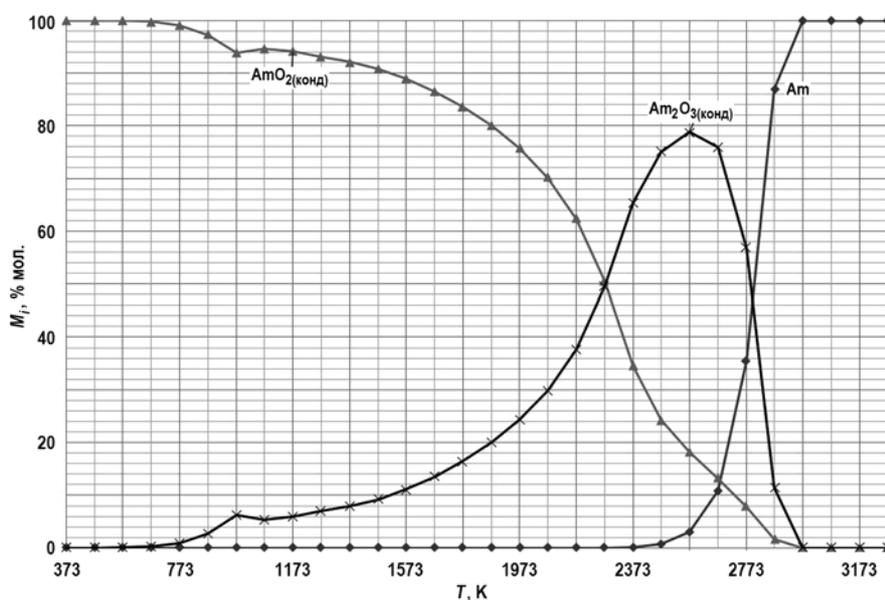


Рис. 6. Распределение америция по фазам

Распределение америция по фазам изображено на рис. 6. При температуре до 800 К весь америций находится в виде  $\text{AmO}_{2(\text{конд})}$ . Дальнейшее увеличение температуры до 2673 К приводит к уменьшению  $\text{AmO}_{2(\text{конд})}$  (~18%), увеличению

$\text{Am}_2\text{O}_3(\text{конд})$  (~ 78%) и появления паров Am (~6%). При увеличении температуры до 3073 К возрастают пары Am до 100%, уменьшается  $\text{Am}_2\text{O}_3(\text{конд})$  и  $\text{AmO}_2(\text{конд})$ . В интервале температур от 3073 до 3273 К весь америций находится в виде паробразного Am.

Таблица 3

**Коэффициенты констант равновесия**

Реакция	Интервал температур	$\alpha$	$b$	$\Delta\alpha$	$\Delta b$
1	2173 – 2973	47.1	$-2.5 \cdot 10^5$	1.6	$4.2 \cdot 10^3$
2	2173 – 2973	55.2	$-5.6 \cdot 10^5$	1.6	$4.1 \cdot 10^3$
3	2073 – 2473	-55.9	$-2.3 \cdot 10^4$	5.8	$2.8 \cdot 10^3$
4	2073 – 2373	-10.4	$1.05 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	62.2
5	1273–1473	1.68	$-4.2 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	3.53
6	1073–2573	10.34	$-8.2 \cdot 10^3$	0.64	$1.06 \cdot 10^3$
7	973 – 1373	-55.9	$-2.3 \cdot 10^4$	5.8	$2.8 \cdot 10^3$
8	1773 – 2573	19.7	$-7.1 \cdot 10^4$	$9.3 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^2$
9	2173 – 2873	19.63	$-8.6 \cdot 10^4$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	94.33
10	1173 – 1573	15.07	$-3.4 \cdot 10^4$	0.12	167.4
11	1373 – 2473	24.8	$-1.1 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	12.8
12	1573 – 2273	14.1	$-6.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	21.7
13	2273 – 2973	10.9	$-4.9 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	12.6
14	1273 – 1773	12.9	$-6 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	16.7
15	2573 – 3273	16.2	$-7.2 \cdot 10^4$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	15.7
16	2873 – 3273	13.06	$-5.2 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	66.04
17	2573 – 3273	14.98	$-1.2 \cdot 10^5$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	8.71
18	1973 – 2773	35.2	$-1.4 \cdot 10^5$	1.7	$4.1 \cdot 10^2$
19	973 – 1573	33.07	$-1.4 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^2$
20	2573 – 2873	74.9	$-3.5 \cdot 10^5$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	$2.15 \cdot 10^2$
21	2373 – 2873	40.1	$-1.6 \cdot 10^5$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^2$
22	1073 – 1873	35.02	$-1.1 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^{-2}$	72.3
23	1273 – 1473	1.68	$-4.2 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	3.53

На основании полученных температурных зависимостей распределения радионуклидов по фазам и численных результатов моделирования был записан минимальный набор основных реакций (см. табл. 2).

Константы равновесия реакций, представленных в табл. 2, определяли, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз. Константы представлены в аналитической форме:

$$\ln K_i = \alpha_i + b_i(1/T).$$

Коэффициенты  $\alpha_i$ ,  $b_i$  уравнения рассчитаны методом наименьших квадратов и сведены в табл. 3.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты термодинамического моделирования системы радиоактивный графит

- углекислый газ показали, что в диапазоне температур 373 – 1873 К основная часть радионуклидов содержится в оксидно-солевом конденсированном растворе, при этом по мере повышения равновесных температур радионуклиды начинают последовательно переходить в газовую фазу. Увеличение равновесной температуры до 973 К приводит к исчезновению конденсированной фазы углерода, переходу в газовую фазу соединений хлора и никеля, до 2373 – к испарению конденсированных соединений америция и бериллия, до 2073 К – к испарению конденсированных соединений плутония, до 2973 К – к испарению конденсированных соединений урана. Из рассмотренных радионуклидов легче остальных в газовую фазу переходит хлор.

Повышение температуры ведет к уменьшению константы равновесия для реакций 10, 20 и увеличению констант равновесия для остальных реакций.

Таким образом, в области высоких равновесных температур углекислый газ способен активно взаимодействовать не только с примесными радионуклидами, но и с графитом.

### Литература

1. Ключевые результаты деятельности Росатома в 2015 году. Электронный ресурс: <http://www.rosatom.ru/about/> (дата доступа 20.07.2018).
2. GEN-IV International Forum: Электронный ресурс: [https://www.gen-4.org/gif/jcms/c\\_59461/generation-iv-systems](https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_59461/generation-iv-systems) (дата доступа 20.07.2018).
3. Левин В.Е. Ядерная физика и ядерные реакторы. – М.: Атомиздат, 1979. – 288 с.
4. ОПБ-88/97. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности атомных станций. Утверждены постановлением Госатомнадзора России от 14.11.1997 №9. Электронный ресурс: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294848/4294848446.htm/> (дата доступа 20.07.2018).
5. Букринский А.М. Управление запроектными авариями в действующих нормативных документах России // Ядерная и радиационная безопасность. – 2010. – № 1. – С. 16-25.
6. Скачек М. А. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 448 с.
7. Барбин Н.М., Судаев И.А., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Компьютерное моделирование термических процессов с участием радионуклидов кальция, стронция и цезия при нагреве радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2017. – № 1. – С. 73-82.
8. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
9. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с учетом ионных расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 166 с.
10. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
11. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием радионуклидов хлора, кальция, бериллия, никеля, цезия при нагреве радиоактивного графита в парах воды. // Радиохимия. – 2019. – Т. 61. – № 2. – С. 142-147.
12. Барбин Н.М., Колбин Т.С., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Спиридонов М.А. Термодинамическое моделирование нагревания радиоактивного графита в атмосфере аргона. // Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56. – № 5. – С. 751-763.
13. Барбин Н.М., Колбин Т.С., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Кайбичев И.А. Термические и теплофизические свойства системы радиоактивный графит - инертный газ при нагревании. Компьютерный эксперимент. // Инженерно-физический журнал. – 2018. – Т. 91. – № 4. – С. 1139-1149.
14. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием актинидов (U, Am, Pu) при нагреве радиоактивного графита в парах воды // Радиохимия. – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 445-448.

15. Мышкин В.Ф., Хан В.А., Плеханов В.Г., Ижойкин Д.А., Беспала Е.В. Спиновая сепарация изотопов при неполном окислении углерода в низкотемпературной плазме во внешнем магнитном поле // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С. 127-132.

16. Бобраков А.Н., Кудринский А.А., Переславцев А.В., Полканов М.А., Ширяевский В.Л., Артёмов А.В. Термодинамический анализ процессов плазменной переработки низкорadioактивных отходов в шахтных печах // Российский химический журнал. – 2013. – Т. LVII. – № 5. – С. 97-103.

17. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Мусеев Г.К. Применение ЭВМ для термических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 267 с.

18. Баженов В.А., Булдаков Л.А., Василенко И.Я. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. – Л.: Химия, 1990. – 189 с.

Поступила в редакцию 26.07.2018г.

#### Авторы

Барбин Николай Михайлович, заведующий кафедрой, д-р техн. наук

E-mail: NMBarbin@mail.ru

Сидаш Илья Андреевич, старший преподаватель

E-mail: NMBarbin@mail.ru

Терентьев Дмитрий Иванович, доцент, канд. хим. наук

E-mail: svigerepy@mail.ru

Алексеев Сергей Геннадьевич, старший научный сотрудник, канд. хим. наук

E-mail: alexshome@mail.ru

UDC 541.13+11

## COMPUTER-SIMULATED THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF RADIONUCLIDES U, Cl, Pu, Be, Ni, Am WHEN RADIOACTIVE GRAPHITE IS HEATED IN A CARBON DIOXIDE ATMOSPHERE

Barbin N.M.\*\*\*, Sidash I.A.\*\* , Terentyev D.I.\*\* , Alekseev S.G.\*\*\*

\* Ural State Agrarian University

42 Karl Liebknecht str., Yekaterinburg, 620075 Russia

\*\* Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia

22 Mira str., Yekaterinburg, 620062 Russia

\*\*\*Ural Federal University,

19 Mira str., Yekaterinburg, 620062 Russia

#### ABSTRACT

The article examines the computer-simulated thermodynamic behavior of radionuclides U, Cl, Pu, Be, Ni, and Am when radioactive graphite is heated in a carbon dioxide atmosphere over a wide temperature range.

The aim of the work is to estimate the equilibrium composition of the gas and condensed phases during a probable beyond design basis accident or reactor graphite reprocessing. Since graphite is a prevalent material of both decommissioned and advanced reactors, the formation of such a high-temperature system is not excluded. Obtaining such information about the composition of its phases by experimental methods can be difficult for many reasons, which makes it preferable to use complete thermal analysis methods to study the equilibrium behavior of this system.

The system thermodynamics in the equilibrium state was simulated by means of

the TERRA computer software package involving the methodology of the model of ideal solutions for interaction products to estimate the equilibrium composition of the resulting phases. The calculations used sets of thermodynamic properties of individual substances from the IVTANTERMO and HSC databases.

It has been established that, in the studied high-temperature system, radionuclides U, Cl, Pu, Be, Ni, and Am as well as graphite are present in the condensed solution only in lower or average temperature ranges and, as equilibrium temperatures further increase, they are able to turn to gas forms. The study made it possible to define a set of basic reactions involving the above-mentioned radionuclides, determine the temperature ranges of their implementation and calculate their equilibrium constants. Carbon dioxide in the upper region of equilibrium temperatures should not be regarded as inert with respect to graphite and especially radionuclides.

**Key words:** thermodynamic simulation, thermal processes, equilibrium constant, radionuclides, radioactive graphite, heating, carbon dioxide.

#### REFERENCES

1. Key Results of Rosatom Activity in 2015. Available at: <http://www.rosatom.ru/about/> (accessed Jul 20, 2018) (in Russian).
2. GEN-IV International Forum: Available at: [https://www.gen-4.org/gif/jcms/c\\_59461/generation-iv-systems](https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_59461/generation-iv-systems) (accessed Jun 20, 2018) (in Russian).
3. Levin V.E. *Nuclear Physics and Nuclear Reactors*. Moscow. Atomizdat Publ., 1979, 288 p. (in Russian).
4. OPB-88/97. Federal Standards and Rules of Use of Atomic Energy. General Provisions of Safety of Nuclear Power Plants. Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294848/4294848446.htm/> (accessed Jul 20, 2018) (in Russian).
5. Bukrinskij A.M. Management of Beyond Design Basis Accidents in the Existing Normative Documents of Russia. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'*. 2010, no. 1, pp. 16-25 (in Russian).
6. Skachek M. A. *Treatment of the Fulfilled Nuclear Fuel and Radioactive Waste of the NPP*. Moscow. MEI Publ., 2007, 448 p. (in Russian).
7. Barbin N.M., Sidash I.A., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Computer modeling of thermal processes with participation of radionuclides of calcium, strontium and caesium when heating radioactive graphite in the atmosphere of carbon dioxide. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2017, no. 1, pp. 73-82 (in Russian).
8. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Thermodynamic Modeling in High-Temperature Inorganic Systems*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1994, 352 p. (in Russian).
9. Moiseev G.K., Vyatkin G.P., Barbin N.M. *Application of Thermodynamic Modeling for Studying of Interaction Taking Into Account Ionic Fusions*. Chelyabinsk. YuUrGU Publ., 2002. 166 p. (in Russian).
10. Belov G.V., Trusov B.G. *Thermodynamic Modeling of Chemically Reacting Systems*. Moscow. MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2013, 96 p. (in Russian).
11. Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Thermodynamic Modeling of Thermal Processes with Participation of Radionuclides of Chlorine, Calcium, Beryllium, Nickel, Caesium when Heating Radioactive Graphite in Water Vapors. *Radiokhimiya*. 2019, v. 61, no. 2, pp. 142-147 (in Russian).
12. Barbin N.M., Kolbin T.S., Terent'ev D.I., Alekseev S.G., Spiridonov M.A. Thermodynamic Modeling of Radioactive Graphite Heating in the Atmosphere of Argon. *Teplotfizika vysokih temperatur*. 2018, v. 56, no. 5, pp. 751-763 (in Russian).
13. Barbin N.M., Kolbin T.S., Terent'ev D.I., Alekseev S.G., Kajbichev I.A. Thermal and Heatphysical Properties of a System Radioactive Graphite - Inert Gas When Heating. Computer Experiment. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal*. 2018, v. 91, no. 4, pp. 1139-1149 (in Russian).

14. Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Thermodynamic modeling of thermal processes with participation of actinides (U, Am, Pu) when heating radioactive graphite in water vapors. *Radiokhimiya*. 2017, v. 59, no. 5, pp. 445-448 (in Russian).

15. Myshkin V.F., Han V.A., Plekhanov V.G., Izhojkin D.A., Bepala E.V. Spin Separation of Isotopes at Incomplete Oxidation of Carbon in Low-Temperature Plasma in External Magnetic Field. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika*. 2014, v. 57, no. 10, pp. 127-132 (in Russian).

16. Bobrakov A.N., Kudrinskij A.A., Pereslavcev A.V., Polkanov M.A., Shiryaevskij V.L., Artyomov A.V. The Thermodynamic Analysis of Processes of Plasma Processing of Low-Radioactive Waste in Mine Furnaces. *Rossijskij khimicheskij zhurnal*. 2013, v. LVII, no. 5, pp. 97-103 (in Russian).

17. Sinyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. *Use of Computers for Thermal Calculations of Metallurgical Processes*. Moscow. Nauka Publ., 1982, 267 p. (in Russian).

18. Bazhenov V.A., Buldakov L.A., Vasilenko I.Ya. *Harmful Chemicals. Radioactive Materials*. Leningrad. Khimiya Publ., 1990, 189 p. (in Russian).

#### Authors

Barbin Nikolaj Mikhajlovich, Head of Department, Doc. Sci. (Engineering)

E-mail: NMBarbin@mail.ru

Sidash Iliya Andreevich, Senior Lecturer

E-mail: NMBarbin@mail.ru

Terent'ev Dmitrij Ivanovich, Assistant Professor, Cand. Sci (Chem.)

E-mail: svireppey@mail.ru

Alekseev Sergej Gennadievich, Senior Researcher, Cand. Sci (Chem.)

E-mail: alexshome@mail.ru