

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ Sr, Ca ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

**Н.М. Барбин\*, \*\*\*, \*\*\*, \*\*\*, С.А. Титов\*, Д.И. Терентьев\*, А.М. Кобелев\***

*\* Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий  
620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22*

*\*\* Уральский федеральный университет имени первого президента России  
Б. Н. Ельцина*

*620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

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



Приводятся результаты термодинамического анализа поведения радионуклидов Sr, Ca при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха. При помощи программного комплекса TERRA проведен термодинамический анализ в температурном интервале от 300 до 3600 К с целью установления возможного состава ионизированной, газовой и конденсированной фаз. Установлено, что стронций в интервале температур от 300 до 1600 К находится в виде конденсированного  $\text{SrCl}_{2(\text{к})}$  и газообразного  $\text{SrCl}_2$ , при повышении температуры от 1600 до 3600 К – в виде газообразных  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SrCl}$ ,  $\text{Sr}$  и ионизированных  $\text{SrCl}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{SrO}^+$ . Кальций на участке температур от 300 до 2100 К находится в виде конденсированных  $\text{CaCl}_{2(\text{к})}$ ,  $\text{CaUO}_{4(\text{к})}$ ,  $\text{CaO}_{(\text{к})}$  и газообразного  $\text{CaCl}_2$  при увеличении температуры от 2100 до 3600 К – в виде газообразных  $\text{Ca}$ ,  $\text{CaCl}$ ,  $\text{CaO}$  и ионизированных  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaO}^+$ ,  $\text{CaCl}^+$ . Определены основные реакции внутри отдельных фаз и между конденсированными, газовыми и ионизированными фазами. Проведены расчеты констант равновесия их реакций. По полученным результатам построены графические зависимости распределения радионуклидов Sr, Ca по фазам.

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

© Н.М. Барбин, С.А. Титов, Д.И. Терентьев, А.М. Кобелев, 2023

**Для цитирования:** Барбин Н.М., Титов С.А., Терентьев Д.И., Кобелев А.М. Компьютерное моделирование термических процессов с участием радионуклидов Sr, Ca при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2023. – № 3. – С. 106-117. DOI: <https://doi.org/10.26583/пре.2023.3.09>.

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день атомная энергетика является одним из основных источников выработки электроэнергии в мире. В Российской Федерации в общей сложности эксплуатируется 11 атомных электростанций (АЭС) суммарной установленной мощностью свыше 29,5 ГВт, на которых в рабочем состоянии находится 37 энергоблоков, восемь из которых относятся к серии РБМК (реактор большой мощности канальный) кипящего типа с графитовым замедлителем и водяным теплоносителем [1, 2]. Активная зона и отражатель реактора РБМК-1000 содержат 1850 тонн ядерно-чистого графита. Следовательно, после выведения из эксплуатации данного реактора необходимо иметь надежные способы обращения с десятками тысяч тонн облученного графита. Вывод из эксплуатации уран-графитовых реакторов представляет собой комплекс сложных задач, связанных с выбором оптимальных способов и методов обращения с радиоактивным графитом [3–5].

Одним из способов снижения радиоактивности графита является его высокотемпературная термическая обработка в различных средах. Под воздействием температуры часть радионуклидов переходит в газообразное состояние и удаляется из системы [4].

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

Термодинамическое моделирование равновесного высокотемпературного поведения изучаемой системы дает возможность получить информацию об аспектах вероятной запроектной аварии. Полученные результаты позволяют оценить некоторые возможности переработки радиоактивного графита серии энергетических ядерных реакторов.

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

Задача работы состоит в проведении термодинамического моделирования рассматриваемой системы и определении констант равновесия основных реакций, протекающих при нагреве радиоактивного графита, содержащего радионуклиды Sr, Ca.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Поведение Sr, Ca, содержащихся в графите ядерного реактора, исследовали методом термодинамического моделирования при помощи компьютерной программы TERRA и базы данных ИВТАНТЕРМО, расширенной за счет информации из базы данных HSC5 [6, 7].

В основу расчета равновесного состава программы TERRA положен принцип максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия [8].

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k \left( S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l, \quad (1)$$

где  $S_i^{(p_i)}$  – энтропия  $i$ -го компонента газовой фазы при парциальном давлении  $p_i = (R_0 T n_i)/v$ ;  $S_l$  – энтропия конденсированной фазы  $l$ , зависящая только от температуры;  $v$  – удельный объем всей системы;  $S_i^0$  – стандартная энтропия  $i$ -го компонента газовой фазы при температуре  $T$  и давлении, равном одной физической атмосфере.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Теоретические основы термодинамического моделирования изложены в работах [9–11]. Исходный состав системы радиоактивного графита в атмосфере воздуха приведен в табл. 1. Формы химических соединений радионуклидов Sr, Ca, необходимых для термодинамического моделирования, приведены в табл. 2 [12–13].

Таблица 1

**Исходный состав системы радиоактивного графита в атмосфере воздуха**

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (89,44 %)	O <sub>2</sub>	21,42743167
	N <sub>2</sub>	78,57256833
Конденсированная (10,56 %)	C	99,98612976
	U	1,15·10 <sup>-2</sup>
	Cl	1,89·10 <sup>-3</sup>
	Ca	2,70·10 <sup>-4</sup>
	Pu	7,27·10 <sup>-5</sup>
	Be	1,20·10 <sup>-5</sup>
	Ni	8,19·10 <sup>-6</sup>
	Cs	3,36·10 <sup>-6</sup>
	Am	9,27·10 <sup>-6</sup>
	Sr	1,10·10 <sup>-6</sup>
	Eu	1,15·10 <sup>-6</sup>

Таблица 2

**Предполагаемые формы существования радионуклидов**

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
<sup>90</sup> Sr	Sr, SrO <sub>(к)</sub> , SrO, SrCl, SrCl <sub>2(к)</sub> , Sr <sub>3</sub> N <sub>2(к)</sub> , SrN <sub>2</sub> O <sub>6(к)</sub> , SrO <sub>(к)</sub> , SrC <sub>2(к)</sub> , SrCO <sub>3(к)</sub> , SrCl <sub>2</sub> , Sr <sup>+</sup> , SrO <sup>+</sup> , SrCl <sup>+</sup>
<sup>41</sup> Ca	Ca, CaO <sub>(к)</sub> , CaO, CaCl, CaCl <sub>2(к)</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaO <sub>2(к)</sub> , CaOCl <sub>2(к)</sub> , CaC <sub>2(к)</sub> , CaO <sub>2</sub> H <sub>2(к)</sub> , Ca <sub>3</sub> N <sub>2(к)</sub> , CaN <sub>2</sub> O <sub>6(к)</sub> , CaUO <sub>4(к)</sub> , CaCO <sub>3(к)</sub> , Ca <sup>+</sup> , CaO <sup>+</sup> , CaCl <sup>+</sup>

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Распределение стронция по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха представлено на рис. 1.

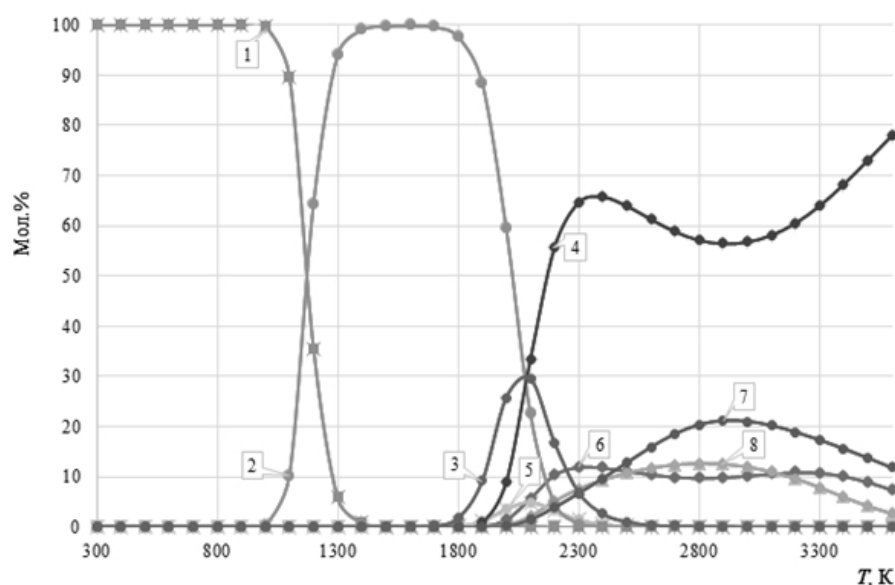


Рис. 1. Распределение стронция по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха: 1 – SrCl<sub>2(к.)</sub>; 2 – SrCl<sub>2</sub>; 3 – SrCl<sup>+</sup>; 4 – Sr<sup>+</sup>; 5 – SrCl; 6 – Sr; 7 – SrO<sup>+</sup>; 8 – SrO

При повышении температур от 1000 до 1600 К конденсированный хлорид стронция переходит в газообразный хлорид стронция в соответствии с реакцией (1) (табл. 3). В интервале температур от 1700 до 2100 К газообразный хлорид стронция обратимо разлагается на ионизированный хлористый стронций и газообразный хлор согласно реакции (2). На участке температур от 1900 до 2400 К происходит термическая диссоциация газообразного хлорида стронция реакции (3)–(4). В диапазоне температур от 1800 до 2100 К газообразный хлорид стронция переходит в газообразный хлористый стронций и газообразный хлор соответственно реакции (5). В области температур от 2000 до 2300 К газообразный хлорид стронция взаимодействует с диоксидом углерода и переходит в ионизированный оксид стронция, монооксид углерода и газообразный хлор согласно реакции (6). В том же интервале температур на основании реакции (7) газообразный хлорид стронция реагирует с диоксидом углерода и переходит в газообразный оксид стронция, монооксид углерода и газообразный хлор. При температуре от 2100 до 2300 К происходит термическая диссоциация ионизированного хлористого стронция соответственно реакциям (8)–(9). В диапазоне температур от 2100 до 2600 К при взаимодействии ионизированного хлористого стронция с диоксидом углерода образуется ионизированный оксид стронция, газообразный хлор и монооксид углерода – реакция (10). В той же области температур ионизированный хлористый стронций начинает действовать с диоксидом углерода, в результате чего образуется газообразный оксид стронция, газообразный хлор и монооксид углерода – реакция (11). На участке температур от 2100 до 2400 К протекает термическая диссоциация газообразного хлористого стронция согласно реакциям (12)–(13). При повышении температур от 2100 до 2500 К, согласно реакции (14), газообразный хлористый стронций вступает в взаимодействие с диоксидом углерода и образует ионизированный оксид стронция, монооксид углерода и газообразный хлор. В том же интервале температур при взаимодействии газообразного хлористого стронция с диоксида углерода наблюдается образование газообразного оксида стронция, монооксида углерода и газообразного хлора, что показано в реакции (15). На участке температур от 2400 до 2900 К ионизированный стронций реагирует с диоксидом углерода и протекает в первом случае в ионизированный оксид строн-

**Основные реакции и соответствующие им константы равновесия**

№	Реакция	$\Delta T$ , К	A	B	$\Delta A$	$\Delta B$
1	2	3	4	5	6	7
1.	$\text{SrCl}_{2(\kappa)} = \text{SrCl}_2$	1000–1600	16,56	-35451	0,311	389,04
2.	$\text{SrCl}_2 = \text{SrCl}^+ + \text{Cl} + e^-$	1700–2100	14,13	-57112	0,659	1242,22
3.	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr}^+ + 2\text{Cl} + e^-$	1900–2400	24,45	-106941	0,236	502,71
4.	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$	1900–2400	23,47	-108601	0,013	29,16
5.	$\text{SrCl}_2 = \text{SrCl} + \text{Cl}$	1800–2100	-11,92	-3161,6	0,281	574,25
6.	$\text{SrCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{SrO}^+ + \text{CO} + 2\text{Cl} + e^-$	2000–2300	30,81	-125548	0,333	714,49
7.	$\text{SrCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{CO} + 2\text{Cl} + e^-$	2000–2300	29,03	-121148	0,024	52,24
8.	$\text{SrCl}^+ = \text{Sr}^+ + \text{Cl}$	2100–2300	12,32	-53851	0,011	23,41
9.	$\text{SrCl}^+ = \text{Sr} + \text{Cl} - e^-$	2100–2300	11,53	-55866	0,574	1260,91
10.	$\text{SrCl}^+ + \text{CO}_2 = \text{SrO}^+ + \text{Cl} + \text{CO}$	2100–2600	19,21	-73595	0,003	8,78
11.	$\text{SrCl}^+ + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{Cl} + \text{CO} - e^-$	2100–2600	16,13	-66319	0,221	516,71
12.	$\text{SrCl} = \text{Sr}^+ + \text{Cl}$	2100–2400	11,93	-49340	0,438	983,81
13.	$\text{SrCl} = \text{Sr} + \text{Cl}$	2100–2400	10,59	-50175	0,0093	20,83
14.	$\text{SrCl} + \text{CO}_2 = \text{SrO}^+ + \text{CO} + \text{Cl} + e^-$	2100–2500	19,15	-69803	0,318	727,97
15.	$\text{SrCl} + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{CO} + \text{Cl}$	2100–2500	16,22	-62860	0,019	44,88
16.	$\text{Sr}^+ + \text{CO}_2 = \text{SrO}^+ + \text{CO}$	2400–2900	6,78	-19496	0,011	26,51
17.	$\text{Sr}^+ + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{CO} - e^-$	2400–2900	3,83	-12557	0,146	386,69
18.	$\text{Sr} + \text{CO}_2 = \text{SrO}^+ + \text{CO} + e^-$	2300–2900	8,84	-20328	0,118	305,42
19.	$\text{Sr} + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{CO}$	2300–2900	5,74	-12976	0,018	48,51
20.	$\text{SrO}^+ = \text{Sr}^+ + \text{O}$	2900–3600	11,29	-44572	0,005	17,95
21.	$\text{SrO}^+ = \text{Sr} + \text{O} + e^-$	2900–3300	9,36	-43979	0,345	1068,25
22.	$\text{SrO} = \text{Sr}^+ + \text{O} + e^-$	2900–3600	16,24	-57842	0,705	2276,03
23.	$\text{SrO} = \text{Sr} + \text{O}$	2900–3300	11,94	-49980	0,024	75,35
24.	$\text{Sr} = \text{Sr}^+ + e^-$	3300–3600	8,53	-22421	0,793	2733,27
25.	$\text{CaCl}_{2(\kappa)} = \text{CaCl}_2$	1000–1500	14,99	-31816	0,281	340,41
26.	$\text{CaCl}_2 + \text{UO}_{2(\kappa)} + 2\text{CO}_2 = \text{CaUO}_4(\kappa) + 2\text{Cl} + 2\text{CO}$	1500–1800	13,35	-48601	0,033	55,08
27.	$\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaO}(\kappa) + 2\text{Cl} + \text{CO}$	1500–1800	11,35	-47684	0,033	55,18
28.	$\text{CaUO}_4(\kappa) + \text{Cl} = \text{CaCl} + \text{UO}_3 + \text{O}$	1800–2100	40,29	-139686	0,016	32,61
29.	$\text{CaO}(\kappa) + 2\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{O}$	1800–2000	6,51	-15980	0,057	109,26
30.	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$	1900–2400	24,81	-109604	0,005	11,72
31.	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^+ + 2\text{Cl} + e^-$	1900–2400	25,79	-112786	0,232	495,71
32.	$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$	1900–2100	14,06	-60059	0,011	23,82
33.	$\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaO}(\kappa) + 2\text{Cl} + \text{CO}$	1900–2100	11,68	-48293	0,004	9,31769
34.	$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl}^+ + \text{Cl} + e^-$	1900–2100	13,36	-62200	0,664	1325,78
35.	$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$	2100–2300	10,78	-49615	0,011	22,31

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
36.	$\text{CaCl} = \text{Ca}^+ + \text{Cl} + e^-$	2100–2600	12,65	–54812	0,247	577,98
37.	$\text{CaCl} + \text{CO}_2 = \text{CaO} + \text{CO} + \text{Cl}$	2100–2600	16,45	–67409	0,025	59,52
38.	$\text{CaCl} + \text{CO}_2 = \text{CaO}^+ + \text{CO} + \text{Cl} + e^-$	2100–2600	19,33	–76763	0,239	558,21
39.	$\text{CaCl}^+ = \text{Ca} + \text{Cl} - e^-$	2100–2300	11,81	–48091	0,575	1263,72
40.	$\text{CaCl}^+ = \text{Ca}^+ + \text{Cl}$	2100–2300	12,59	–50920	0,011	22,91
41.	$\text{CaCl}^+ + \text{CO}_2 = \text{CaO} + \text{Cl} + \text{CO} + e^-$	2100–2400	16,85	–64527	0,405	909,23
42.	$\text{CaCl}^+ + \text{CO}_2 = \text{CaO}^+ + \text{Cl} + \text{CO}$	2100–2400	19,31	–72925	0,001	4,12
43.	$\text{Ca} = \text{Ca}^+ + e^-$	2300–2700	2,33	–6336,2	0,046	115
44.	$\text{Ca} + \text{CO}_2 = \text{CaO} + \text{CO}$	2300–2900	5,79	–18085	0,023	60,19
45.	$\text{Ca} + \text{CO}_2 = \text{CaO}^+ + \text{CO} + e^-$	2300–3000	8,52	–27082	0,131	343,56
46.	$\text{CaO} = \text{Ca}^+ + \text{O} + e^-$	2900–3600	16,22	–57656	0,708	2285,16
47.	$\text{CaO}^+ = \text{Ca}^+ + \text{O}$	3000–3600	11,47	–42332	0,005	18,9981

ция и монооксид углерода, во втором – в газообразный оксид стронция и монооксид углерода в соответствии с реакциями (16)–(17). В области температур от 2300 до 2900 К газообразный стронций вступает в реакцию с диоксидом углерода и преобразуется в первом случае в ионизированный оксид стронция и монооксид углерода на основании реакции (18), во втором случае – в газообразный оксид стронция и монооксид углерода согласно реакции (19). При повышении температур от 2900 до 3600 К ионизированный оксид стронция переходит в ионизированный стронций и кислород соответственно реакции (20). В отрезке температур от 2900 до 3300 К на основании реакции (21) ионизированный оксид стронция обращается в газообразный стронций и кислород. В том же диапазоне температур происходит термическая диссоциация газообразного оксида стронция по реакции (22). На интервале температур от 2900 до 3600 К в соответствии с реакцией (23) газообразный оксид стронция обратимо разлагается на ионизированный стронций и кислород. На участке температур от 3300 до 3600 К газообразный стронций переходит в ионизированный стронций согласно реакции (24).

Распределение кальция по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха показано на рис. 2. В интервале температур от 1000 до 1500 К, согласно реакции (25), конденсированный хлорид кальция переходит в газообразный хлорид кальция.

На участке температур от 1500 до 1800 К газообразный хлорид кальция взаимодействует с диоксидом углерода, в результате чего образуются конденсированный оксид кальция, газообразный хлор и монооксид углерода по реакции (26). При температуре от 1500 до 1800 К в соответствии с реакцией (27) газообразный хлорид кальция реагирует с конденсированным оксидом урана (IV) и с диоксидом углерода, при этом образуется конденсированный уранат кальция, газообразный хлор и монооксид углерода. В интервале температур от 1800 до 2100 К на основании реакции (28) конденсированный уранат кальция начинает действовать с газообразным хлором, в результате чего образуются газообразный хлористый кальций, оксид урана (VI) и кислород. В диапазоне температур от 1800 до 2000 К в соответствии с реакцией (29) конденсированный оксид кальция реагирует с газообразным хлором и переходит в газообразный хлорид кальция с образованием кислорода. На участке температур от 1900 до 2400 К происходит термическая диссоциация газообразного хлорида кальция согласно реакциям (30)–(31).

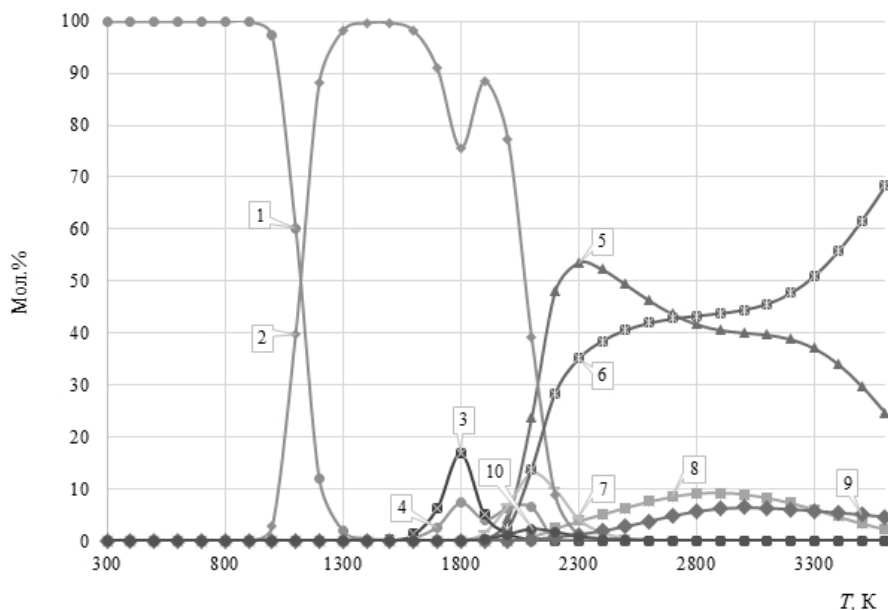


Рис. 2. Распределение кальция по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 –  $\text{CaCl}_2(\text{к.})$ ; 2 –  $\text{CaCl}_2$ ; 3 –  $\text{CaUO}_4(\text{к.})$ ; 4 –  $\text{CaO}(\text{к.})$ ; 5 –  $\text{Ca}$ ; 6 –  $\text{Ca}^*$ ; 7 –  $\text{CaCl}$ ; 8 –  $\text{CaO}$ ; 9 –  $\text{CaO}^*$ ; 10 –  $\text{CaCl}^*$

В интервале температур от 1900 до 2100 К газообразный хлорид кальция обращается в газообразный хлористый кальций и газообразный хлор по реакции (32). В том же диапазоне температур на основании реакции (33) происходит взаимодействие газообразного хлорида кальция с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксида кальция, газообразного хлора и монооксида углерода. На том же участке температур происходит термическая диссоциация газообразного хлорида кальция соответственно реакции (34). При повышении температур от 2100 до 2300 К в соответствии с реакцией (35) газообразный хлористый кальций обратимо разлагается на газообразный кальций и хлор. При повышении температуры от 2100 до 2600 К газообразный хлористый кальций также обратимо разлагается на ионизированный кальций и газообразный хлор по реакции (36).

На участке температур от 2100 до 2600 К, согласно реакциям (37)–(38), газообразный хлористый кальций взаимодействует с диоксидом углерода и переходит в первом случае в газообразный оксид кальция, монооксид углерода и газообразный хлор, во втором – в ионизированный оксид кальция, монооксид углерода и газообразный хлор. В области температур от 2100 до 2300 К ионизированный хлористый кальций обратимо разлагается в первом случае на газообразный кальций и хлор на основании реакции (39), во втором – на ионизированный кальций и газообразный хлор по реакции (40).

При температуре от 2100 до 2400 К в соответствии с реакциями (41)–(42) ионизированный хлористый кальций взаимодействует с диоксидом углерода и переходит в первом случае в газообразный оксид кальция, газообразный хлор и монооксид углерода, во втором – в ионизированный оксид кальция, газообразный хлор и монооксид углерода. При повышении температуры от 2300 до 2700 К газообразный кальций обращается в ионизированный кальций по реакции (43). В диапазоне температур от 2300 до 2900 К, согласно реакции (44), в результате взаимодействия газообразного кальция с диоксидом углерода происходит образование газообразного оксида кальция и монооксида углерода. В интервале температур от 2300 до 3000 К газообразный кальций начинает взаимодействовать с диоксидом углерода и образует ионизированный оксид кальция и монооксид углерода соответственно реакции (45).



В области температур от 3000 до 3600 К наблюдается термическая диссоциация в реакции (46) из газообразного оксида кальция, в реакции (47) из ионизированного оксида кальция.

Константы равновесия представлены аналитическими уравнениями вида

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T}, \quad (2)$$

где  $A_i, B_i$  – константы равновесия, приведенные в табл. 3.

Зависимости констант равновесия реакций от  $1/T$  показаны на рис. 3–5. В области температур 1000–1900 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение представлено на рис. 3 в реакциях (1, 2, 25–29).

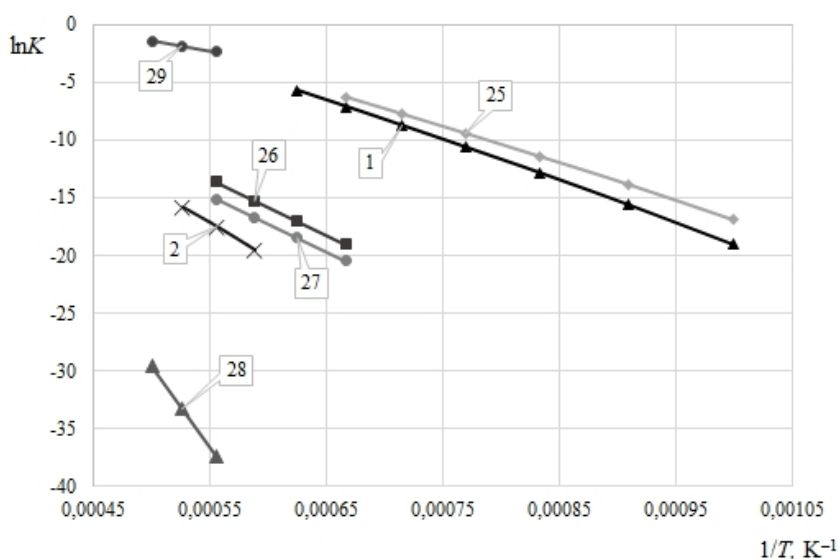


Рис. 3. Зависимость констант равновесия реакций от  $1/T$  при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при  $T = 1000\text{--}1900$  К

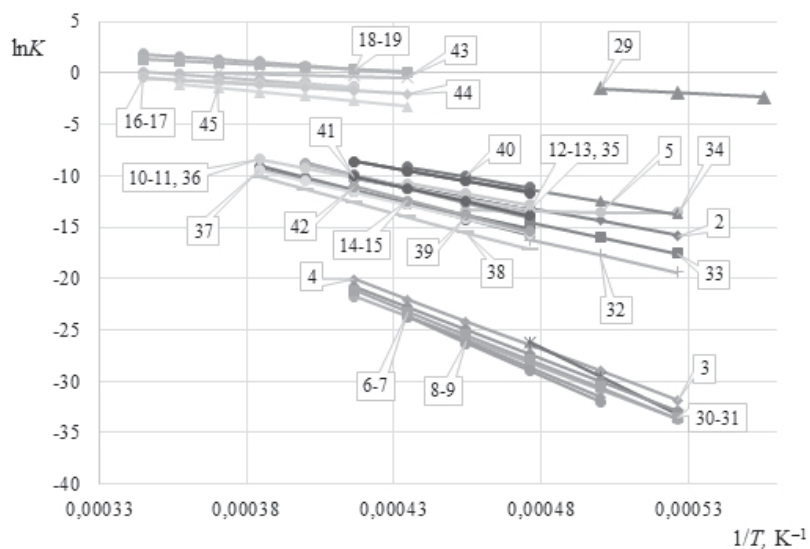


Рис. 4. Зависимость констант равновесия реакций от  $1/T$  при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при  $T = 1900\text{--}2900$  К



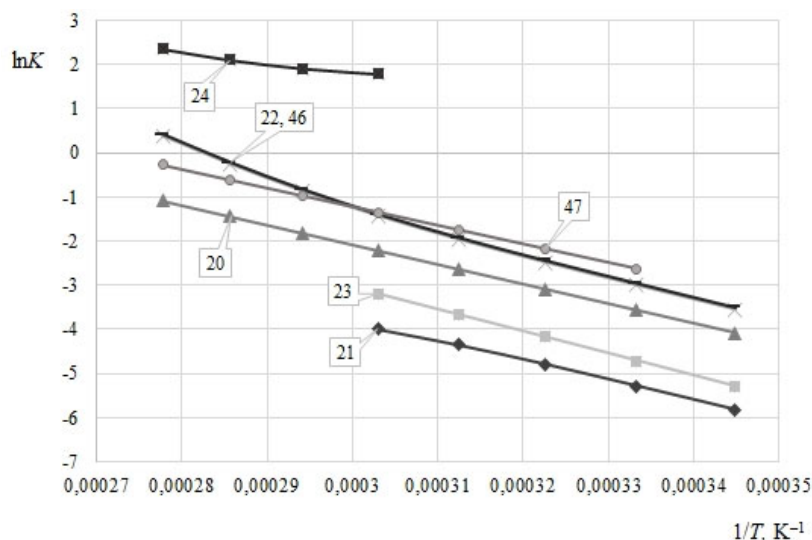


Рис. 5. Зависимость констант равновесия реакций от  $1/T$  при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при  $T = 2900\text{--}3600\text{ K}$

В интервале температур  $1900\text{--}2900\text{ K}$  с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение представлено на рис. 4 в реакциях (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45,).

В температурном диапазоне  $2200\text{--}3600\text{ K}$  с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 5 в реакциях (20, 21, 22, 23, 24, 46, 47).

По термодинамической вероятности протекания в данной системе в температурном интервале от  $952$  до  $2\,222\text{ K}$  реакции располагаются в ряд в сторону уменьшения – 29, 25, 1, 26, 27, 2, 28; в температурном диапазоне от  $1818$  до  $3030\text{ K}$  реакции располагаются в ряд в сторону уменьшения – 18, 19, 43, 44, 29, 16, 17, 45, 5, 34, 40, 12, 13, 35, 10, 11, 36, 2, 37, 42, 14, 15, 39, 38, 33, 32, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 30, 31; в интервале температур от  $2\,857$  до  $3\,703\text{ K}$  реакции располагаются в ряд в сторону уменьшения – 24, 22, 46, 47, 20, 23, 21.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено термодинамическое моделирование термических процессов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха. По его результатам построены графические зависимости распределения радионуклидов Sr, Ca по фазам. В соответствии с графическими зависимостями распределения радионуклидов Sr, Ca по фазам составлены основные реакции внутри отдельных фаз и на межфазной границе. Проведены расчеты констант равновесия этих реакций. Компьютерное моделирование показало, что Sr, Ca, исходно находящиеся в графитсодержащей системе в виде примесей, при нагреве в воздухе по достижении некоторых температур склонны переходить в газовую фазу. Это может быть объяснено взаимодействием графита и конденсированной фазы с воздухом в исследованном диапазоне температур, что приводит к увеличению неустойчивости конденсированных фаз и переходу их компонентов в газовую фазу.

**Литература**

1. Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»: официальный сайт. Электронный ресурс: <http://www.rosatom.ru/> (дата доступа 10.09.2022).
2. База данных МАГАТЭ по ядерным энергетическим реакторам. Электронный ресурс: <https://pris.iaea.org/pris/> (дата доступа 16.02.2021).
3. *Велькин В. И.* Атомная энергетика мира. Состояние и перспективы. Учебное пособие. – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – 442 с.
4. *Скачек М. А.* Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 448 с.
5. Безопасность проектирования атомных электростанций. – Вена: МАГАТЭ, 2016. – 116 с.
6. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М.* Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с учетом ионных расплавов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2002. – 166 с.
7. *Белов Г.В., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
8. *Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 267 с.
9. *Барбин Н. М., Сидаш И. А., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г.* Компьютерное моделирование термических процессов с участием радионуклидов U, Cl, Pu, Be, Ni, Am при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2019. – № 2. – С. 185-197. – DOI: 10.26583/npe.2019.2.16.
10. *Барбин Н. М., Сидаш 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. – DOI 10.26583/npe.2017.1.07.
11. *Barbin N. M., Kobelev A. M., Titov S. A., Terent'ev D. I.* // Composition of the gas-plasma phase in the radioactive graphite – water vapor system // Journal of Physics: Conference Series: 12, Sochi, 25–27 октября 2021 года. – Sochi, 2022. – P. 012026. – DOI:10.1088/1742-6596/2150/1/012026.
12. *Баженов В.А., Булдаков Л.А., Василенко И.Я.* Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. – Л.: Химия, 1990. – 189 с.
13. *Шидловский В.В., Роменков А.А., Хаттарова Е.А., Гуськов А.В., Мартыанов В.В.* Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП «ПО «МАЯК» // В сборнике: Годовой отчет НИКИЭТ-2010 Москва. – 2010. – С. 178-180.

Поступила в редакцию 25.03.2023

**Авторы**Барбин Николай Михайлович, в. н. с., доцент, доктор технических наукE-mail: [nmbarbin@mail.ru](mailto:nmbarbin@mail.ru)Титов Станислав Андреевич, научный сотрудникE-mail: [tsa-nhl@mail.ru](mailto:tsa-nhl@mail.ru)Терентьев Дмитрий Иванович, в. н. с., доцент, канд. хим. наукE-mail: [svireprey@mail.ru](mailto:svireprey@mail.ru)Кобелев Антон Михайлович, доцент, канд. техн. наукE-mail: [antonkobelev85@mail.ru](mailto:antonkobelev85@mail.ru)

## Computer Simulation of Thermal Processes Involving Sr and Ca Radionuclides in the Process of Heating Radioactive Graphite in an Air Atmosphere

Barbin N.M.<sup>\*,\*\*,\*</sup>, Titov S.A.<sup>\*</sup>, Terentiev D.I.<sup>\*</sup>, Kobelev A.M.

<sup>\*</sup> Ural Institute of GPS EMERCOM of Russia  
22 Mira Str., 620062 Yekaterinburg, Russia

<sup>\*\*</sup> Ural Federal University n.a. B.N. Yeltsin  
19 Mira Str., 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>\*\*\*</sup> Ural State Agrarian University  
42 K. Libknekhta Str., 620075 Yekaterinburg, Russia

### ABSTRACT

The paper presents the results from a thermodynamic analysis of the behavior of Sr and Ca radionuclides in the process of heating radioactive graphite in an air atmosphere. The TERRA software package was used for the thermodynamic analysis in a temperature range of 300 to 3600 K to determine the possible composition of the ionized, gaseous and condensed phases. It has been found that strontium is in the form of condensed  $\text{SrCl}_{2(k)}$  and gaseous  $\text{SrCl}_2$  in a temperature range of 300 to 1600 K, and in the form of gaseous  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{SrCl}$  and Sr and ionized  $\text{SrCl}^+$ ,  $\text{Sr}^+$  and  $\text{SrO}^+$  when the temperature is increased from 1600 to 3600 K. Calcium is in the form of condensed  $\text{CaCl}_{2(k)}$ ,  $\text{CaUO}_{4(k)}$ ,  $\text{CaO}_{(k)}$  and gaseous  $\text{CaCl}_2$  in the temperature interval between 300 and 2100 K, and in the form of gaseous Ca, CaCl and CaO and ionized  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaO}^+$  and  $\text{CaCl}^+$  when the temperature is increased from 2100 to 3600 K. The paper determines the key reactions within individual phases and among condensed, gaseous and ionized phases. The equilibrium constants of their reactions have been calculated. Based on the results obtained, dependence plots are presented for the Sr and Ca radionuclide distribution by phases.

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

**For citation:** Barbin N.M., Titov S.A., Terentiev D.I., Kobelev A.M. Computer Simulation of Thermal Processes Involving Sr and Ca Radionuclides in the Process of Heating Radioactive Graphite in an Air Atmosphere. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2023, no. 3, pp. 106-117; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2023.09>. (in Russian).

### REFERENCES

1. Rosatom State Atomic Energy Corporation: official website. Electronic resource: <http://www.rosatom.ru/> (accessed 10.09.2022).
2. The IAEA database on Nuclear Power Reactors. Electronic resource: <https://pris.iaea.org/pris/> (accessed 16.02.2021).
3. *Velkin V.I.* Nuclear power engineering of the world. Status and prospects. Study guide. – Yekaterinburg: UrFU, 2021. – 442 p.
4. *Skachek M. A.* Treatment of spent nuclear fuel and radioactive waste of nuclear power plants. – M.: Publishing house of the MEI, 2007. – 448 p.
5. Safety of nuclear power plant design. – Vienna: IAEA, 2016. – 116 p.
6. *Moiseev G.K., Vyatkin G.P., Barbin N.M.* Application of thermodynamic modeling for studying interaction taking into account ionic melts. – Chelyabinsk: SUSU, 2002. – 166 p.

7. *Belov G.V., Trusov B.G.* Thermodynamic modeling of chemically reacting systems. – M.: Bauman Moscow State Technical University, 2013. – 96 p.
8. *Sinyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K.* Application of computers for thermal calculations of metallurgical processes. – M.: Nauka, 1982. – 267 p.
9. *Barbin N. M., Sidash I. A., Terentyev D. I., Alekseev S. G.* Computer modeling of thermal processes involving radionuclides U, Cl, Pu, Be, Ni, Am during heating of radioactive graphite in the atmosphere of carbon dioxide // *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. – 2019. – No. 2. – pp. 185-197. – DOI 10.26583/npe.2019.2.16. (in Russian).
10. *Barbin N. M., Sidash I. A., Terentyev D. I., Alekseev S. G.* Computer modeling of thermal processes involving radionuclides of calcium, strontium and caesium during heating of radioactive graphite in the atmosphere of carbon dioxide // *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. – 2017. – No. 1. – pp. 73-82. – DOI 10.26583/npe.2017.1.07. (in Russian).
11. *Barbin N. M., Kobelev A.M., Titov S. A., Trent'ev D. I.* // Composition of the gas-plasma phase in the radioactive graphite – water vapor system // *Journal of Physics: Conference Series: 12, Sochi, October 25-27, 2021. – Sochi, 2022. – P. 012026. – DOI 10.1088/1742-6596/2150/1/012026.*
12. *Bazhenov V.A., Buldakov L.A., Vasilenko I.Ya.* Harmful chemicals. Radioactive substances. – L.: Chemistry, 1990. – 189 p. (in Russian).
13. *Shidlovsky V.V., Romenkov A.A., Khattarova E.A. Guskov A.V., Martianov V.V.* Analysis of the radiation hazard of graphite masonry of stopped industrial uranium-graphite reactors of FSUE "PO "MAYAK" // In the collection: Annual report NIKIET-2010 Moscow. – 2010. – pp. 178-180 (in Russian).

#### Authors

Nikolay M. Barbin, Leading Researcher, Assistant Professor, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: [nmbarbin@mail.ru](mailto:nmbarbin@mail.ru)

Stanislav A. Titov, Researcher

E-mail: [tsa-nhl@mail.ru](mailto:tsa-nhl@mail.ru)

Dmitry I. Terentyev, Leading Researcher, Assistant Professor, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: [svireppey@mail.ru](mailto:svireppey@mail.ru)

Anton M. Kobelev, Assistant Professor, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [antonkobelev85@mail.ru](mailto:antonkobelev85@mail.ru)