

УДК 541.13+11

## Компьютерное моделирование термодинамических процессов с участием актиноидов при нагреве радиоактивного графита в атмосфере азота

Н. М. Барбин, М. Р. Шавалеев, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев

*Проведено термодинамическое моделирование, определены константы равновесия реакций с участием актиноидов U, Am, Pu при нагреве радиоактивного графита в атмосфере азота. Описаны процессы, протекающие в интервале температур от 370 до 3270 К, а именно: термическое испарение конденсированных веществ, термическая диссоциация протекающая в паровой фазе, реакции протекающие между конденсированным веществом и газом, реакции между веществами в газо-паровой фазе, термическое разложение твердых веществ и реакции между конденсированными веществами.*

PACS: 51.30.+I, 64.70F, 64.60.Bd

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, константы равновесия, радиоактивный графит, радионуклиды, нагревание, сжигание.

### Введение

Атомная энергетика — активно развивающаяся отрасль. Постепенно иссекающие запасы нефти, газа и угля делает применение атомных электростанций (АЭС) одним из перспективных альтернативных источников энергии. Так, в структуре энергобаланса России доля атомной энергетики небольшая (около 16 %), но к 2030 году она должна вырасти до 25 %. Для достижения этой цели в стране будет построено еще 28 крупных блоков — это приблизительно столько же, сколько было произведено и пущено в строй за весь советский период [1, 2]. Естественно, безопасности эксплуатации реакторов АЭС должно быть уделено огромное внимание, в т. ч. в ситуациях, которые, строго говоря, ещё не являются аварийными.

Так, при эксплуатации реактора могут возникать различные нештатные ситуации, которые приводят к повышению температуры в активной зоне в результате разгона реактора без разрушения реакторного пространства [3—6]. В мире наиболее часто применяются четыре типа реакторов АЭС,

два из которых — это графито-водный и графито-газовый. Их конструктивной особенностью является применение графитовых элементов в качестве замедлителей и (или) отражателей нейтронов, а внутренняя часть реакторного пространства заполнена инертным газом (чаще всего — азотом) [3, 4]. Находящийся в реакторном пространстве графит со временем накапливает в себе небольшое количество урана ( $^{235}\text{U}$ ), а также элементов его превращения ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и т. д.) [5]. Радиоактивные элементы при нагревании графита либо остаются с негорючей частью, либо испаряются в зависимости от их летучести. Газообразные радиоактивные элементы конденсируются на более крупных частицах в потоке газов или образуют собственную субмикронную аэрозоль. Данный радиоактивный газ будет присутствовать в системе охлаждения и в случае её разгерметизации может быть вынесен в окружающую среду. Вынесенные радиоактивные частицы поступят в окружающую среду, легко распространятся на большие расстояния и будут вдыхаться лёгкими. Также они будут перенесены на поверхность земли, водоёмов, растительных и продовольственных культур [5].

Целью данной работы является термодинамическое моделирование и определение констант равновесия реакций с участием актиноидов U, Am, Pu при нагреве радиоактивного графита в атмосфере азота в интересах предварительной оценки возможного состава летучих актиноидов в случае их попадания в систему охлаждения реактора, что, как уже сказано, может негативно влиять на экологическую обстановку при эксплуатации АЭС.

Барбин Николай Михайлович, заведующий кафедрой<sup>1</sup>, профессор<sup>2</sup>.

Шавалеев Марат Рамилевич, преподаватель<sup>2</sup>.

Терентьев Дмитрий Иванович, доцент<sup>2</sup>.

Алексеев Сергей Геннадьевич, старший научный сотрудник<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Уральский государственный аграрный университет.

Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42.

E-mail: NMBarbin@mail.ru

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России.

Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22.

Статья поступила в редакцию 30 октября 2015 г.

© Барбин Н. М., Шавалеев М.Р., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г., 2015

**Базовые процессы**

В данной статье рассматриваются процессы, протекающие с участием актиноидов U, Am и Pu.

Как известно, уран имеет 14 изотопов, при этом только три из них встречаются в радиоактивном графите. Они приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Состав изотопов урана и период их полураспада*

Изотоп	Период полураспада
<sup>235</sup> U	710 млн лет (альфа-распад)
<sup>236</sup> U	23,4 млн лет (бета-распад)
<sup>238</sup> U	4,51 млрд лет (альфа-распад)

Известно 15 изотопов плутония, из которых четыре встречаются в радиоактивном графите. Они представлены в табл. 2.

Таблица 2

*Состав изотопов плутония и период их полураспада*

Изотоп	Период полураспада
<sup>239</sup> Pu	24 360 лет (альфа-распад)
<sup>240</sup> Pu	6580 лет (альфа-распад)
<sup>241</sup> Pu	14,0 лет (бета-распад)
<sup>242</sup> Pu	370 000 лет (альфа-распад)

В реакторном графите встречаются также два изотопа америция — это <sup>241</sup>Am с периодом полураспада 432,8 года и <sup>243</sup>Am — 7380 лет. Изотопы америция при распаде испускает альфа-частицы и гамма-лучи [5, 7, 8].

**Методика расчета**

В данной работе изучалось поведение актиноидов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Поведение радиоактивных элементов не отличается от поведения их нерадиоактивных изотопов [9]. Отметим, что актиноиды в графите могут находиться в связанном состоянии в виде карбидов (карбонатов) этих элементов.

Исследования проводили методом термодинамического моделирования, которое успешно использовалась для изучения неорганических веществ при высоких температурах в металлургии и материаловедении [10—13], а также в других задачах физики [14—20].

Теоретические основы термодинамического моделирования приведены в работах [9, 10]. Данный расчет проводился при помощи пакета программ ТЕРРА, который показал свою эффективность при исследовании высокотемпературных процессов, поскольку экспериментальные методи-

ки не всегда позволяют получить полные и надежные сведения о свойствах и поведении веществ при  $T > 2000$  К в связи с затруднениями проведения опытов и ошибками измерений [14].

Численный эксперимент проводили в атмосфере азота, при начальном давлении одна техническая атмосфера. Температура изменялась от 370 до 3370 К с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее  $M = 10^{-10}$  мольных долей. Временем, которое требуется для изменения фазового состояния, газообменом с окружающей средой, и скоростью протекания реакции пренебрегаем. Другими словами, все компоненты изучались в равновесном состоянии.

Радиоактивные элементы, присутствующие в реакторном графите, и их химические разновидности, необходимые для термодинамического моделирования, приведены в табл. 3. Здесь нижний индекс «(г)» указывает на газообразное состояние компонента.

Таблица 3

*Формы существования радионуклидов U, Am, Pu в графите и равновесной системе*

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
<sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu, <sup>242</sup> Pu	Pu <sub>(г)</sub> , PuC, PuC <sub>2</sub> , Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
<sup>238</sup> U, <sup>236</sup> U, <sup>235</sup> U	U <sub>(г)</sub> , UCl <sub>(г)</sub> , UCl <sub>2(г)</sub> , UCl <sub>3(г)</sub> , UCl <sub>4(г)</sub> , UC, UC <sub>2</sub> , U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
<sup>241</sup> Am, <sup>243</sup> Am	Am, Am <sub>(г)</sub>

**Результаты и обсуждение**

Проведенное компьютерное термодинамическое моделирование системы позволяет определить фазовое распределение радионуклидов на всем рассматриваемом температурном диапазоне и записать окислительно-восстановительные реакции их с участием.

Распределение плутония по равновесным фазам представлено на рис. 1. В температурном диапазоне от 370 до 1770 К плутоний находится в конденсированной фазе, преимущественно в виде соединения PuC<sub>2</sub> (более 90 % мол. д.). При достижении температуры 1870 К происходит интенсивное образование газовой фазы, и при значениях 2470 К практически полностью плутоний переходит в газ.

Распределение урана в системе показано на рис. 2. Видно, что до температуры 2370 К весь уран находится в конденсированной фазе в виде соединений UC, UC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Дальнейшее нагревание системы приводит к образованию газовой фазы U. При температуре выше 2870 К уран находится только в газообразной фазе.

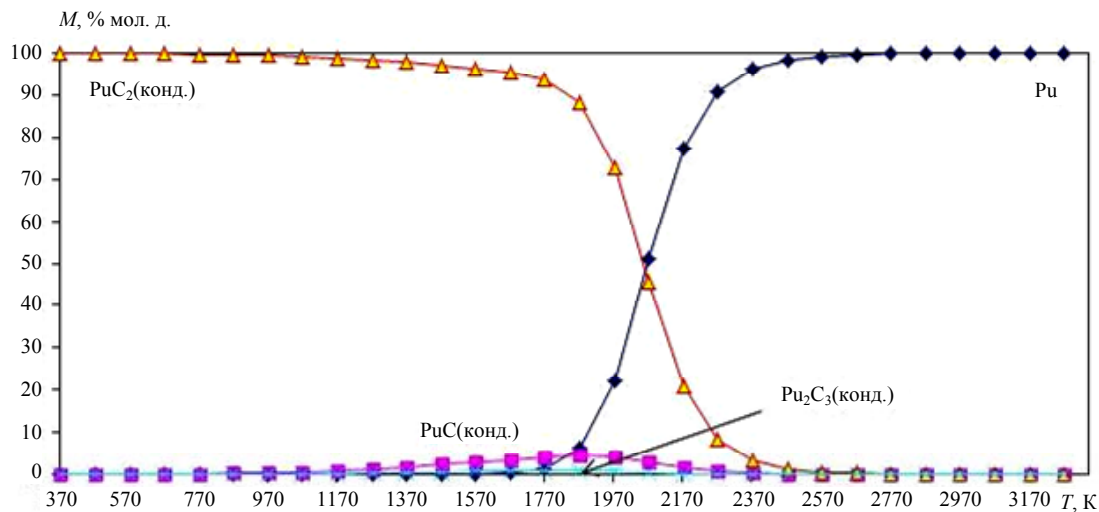


Рис. 1. Распределение плутония по фазам

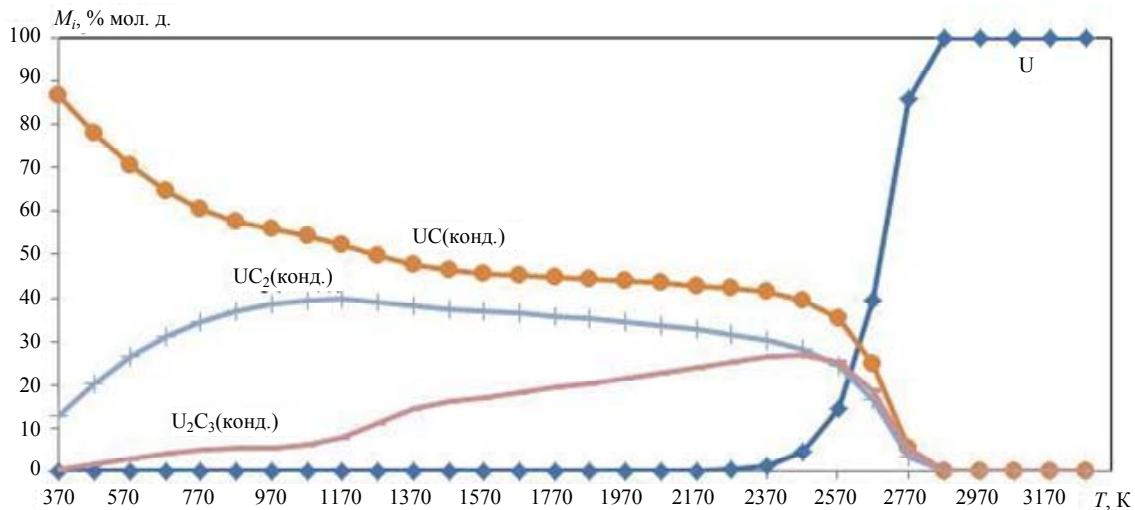


Рис. 2. Распределение урана по фазам

Баланс америция в системе представлен на рис. 3. При температурах от 370 до 770 К америций находится в конденсированном состоянии в

виде металла Am. В интервале 770—970 К происходит переход в пар Am. При дальнейшем нагревании весь Am находится в виде пара.

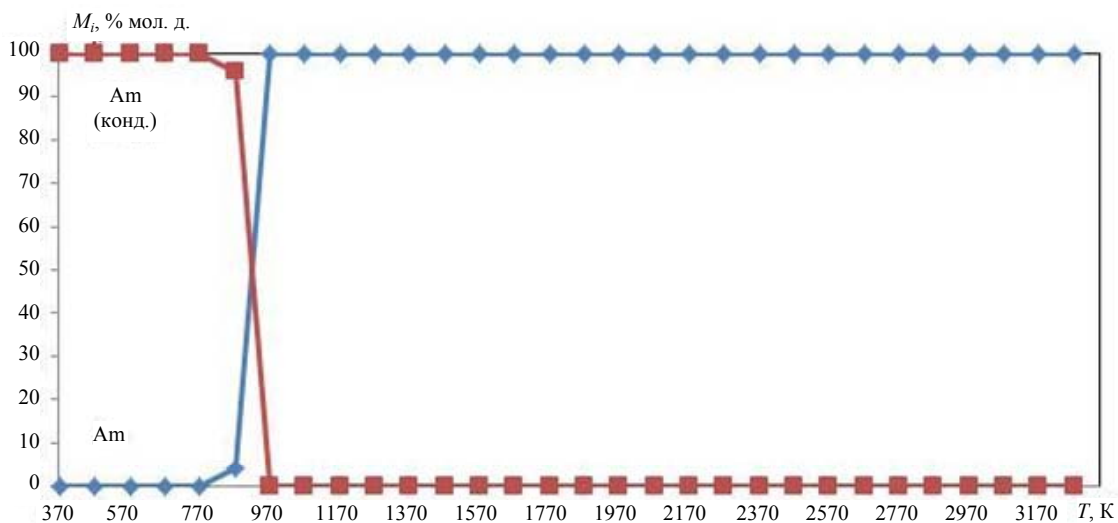


Рис. 3. Распределение америция по фазам

Описание окислительно-восстановительных реакций проводилось на основе графиков распределения баланса с выделением температурных интервалов протекания реакций.

В рассматриваемой системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на шесть групп (табл. 4).

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных

долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия. Для наиболее значимых реакций они представлены аналитическими уравнениями вида:

$$\ln K_i = A_i + B_i(1/T).$$

Коэффициенты реакций рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 5.

Таблица 4

*Процессы, протекающие в рассматриваемой системе при термодинамическом моделировании*

№	Наименование группы	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, К
1	Термическое испарение конденсированных веществ:	$Am_{(конд.)} = Am$	770—970
2	Термическая диссоциация протекающая в паровой фазе:	$2UC_2 = U_2C_3 + C_{(конд.)}$	1170—2470
		$UC = U + C$	2470—3270
		$UC_2 = U + 2C_{(конд.)}$	2470—3270
		$U_2C_3 = 2U + 3C_{(конд.)}$	2470—3270
3	Химическая реакция протекающая между конденсированным веществом и газом (паром):	$2UC + C_{(конд.)} = U_2C_3$	370—2470
4	Химическая реакция протекающая между веществами в газо-паровой фазе	—	—
5	Термическое разложение твердых веществ	$PuC_{2(конд.)} = Pu + 2C_{(конд.)}$	970—2770
		$PuC_{(конд.)} = Pu + C_{(конд.)}$	1870—2770
		$Pu_2C_{3(конд.)} = 2Pu + 3C_{(конд.)}$	1870—2770
		$2PuC_{2(конд.)} = Pu_2C_{3(конд.)} + C_{(конд.)}$	970—1870
6	Химическая реакция протекающая между конденсированным веществами:	$UC_{(конд.)} + C_{(конд.)} = UC_{2(конд.)}$	370—1170

Таблица 5

*Коэффициенты констант реакций*

№	Реакция	$\Delta T, ^\circ K$	A	B	$\Delta A$	$\Delta B$
1	$UC_{(конд.)} + C_{(конд.)} = UC_{2(конд.)}$	370—1170	-950,13	0,6653	13,81156	0,02515
2	$2UC + C_{(конд.)} = U_2C_3$	370—2470	-1864,2	1,0498	28,20664	0,03394
3	$2UC_2 = U_2C_3 + C_{(конд.)}$	1170—2470	-1558,8	1,2804	137,3812	0,093452
4	$UC = U + C$	2470—3270	-73501	13,626	81,65367	0,045842
5	$UC_2 = U + 2C_{(конд.)}$	2470—3270	-44388	2,7245	5369,298	1,891758
6	$U_2C_3 = 2U + 3C_{(конд.)}$	2470—3270	-88865	4,1944	9670,431	3,459096
7	$PuC_{2(конд.)} = PuC_{(конд.)} + 2C_{(конд.)}$	970—2770	-5313,7	-0,1821	49,69041	0,035907
8	$2PuC_{2(конд.)} = Pu_2C_{3(конд.)} + C_{(конд.)}$	970—1870	-5736,8	2,5796	285,4159	0,232803
9	$PuC_{(конд.)} = Pu + C_{(конд.)}$	1870—2770	-85132	33,152	1843,239	0,826924
10	$Pu_2C_{3(конд.)} = 2Pu + 3C_{(конд.)}$	1870—2770	-129903	39,637	772,5233	0,346574
11	$Am_{(конд.)} = Am$	770—970	-57924	59,847	84,435	0,0343

**Заключение**

В работе проведено компьютерное термодинамическое моделирование нагревания радиоактивного графита в атмосфере азота. В результате расчетов были определены реакции и их температурные интервалы для долгоживущих радионуклидов Am, U и Pu. Построены графики распределения балансов радионуклидов по фазам на всем рассматриваемом температурном диапазоне. Ме-

тодом наименьших квадратов рассчитаны константы реакций и построены зависимости значенных константы равновесия реакций от температуры.

Полученные данные показывают, что при относительно невысоких температурах 770—970 К наблюдается образование паров америция, дальнейшее нагревание системы до 1670 К и выше сопровождается разложением карбонатов урана с образованием газовой фазы. Более высокие темпе-

ратуры 2270—2870 К приводит к термическому разложению конденсированных соединений урана и образованием его паров.

Ещё раз отметим, что попадание летучих актиноидов в систему охлаждения реактора может негативно влиять на экологическую обстановку при эксплуатации АЭС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Российское атомное общество: URL: <http://www.atomic-energy.ru/print/46202>.
2. Мотыляев А. // Химия и жизнь. 2014. № 8. С. 2.
3. Скачек М. А. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. — М.: Изд. дом МЭИ, 2007.
4. Матвеев Л. В., Рудик А. П. Почти все о ядерном реакторе. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G. // J. of Nuclear Science and Technology. 2005. V. 42. No. 10. P. 869.
6. Микеев А. К. Противопожарная защита АЭС. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
7. Электронная библиотека «Наука и жизнь». URL: <http://www.n-t.ru>
8. Портал естественных наук. URL: <http://www.elm.e-science.ru>
9. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Дальков М. П. и др. // Техносферная безопасность: интернет-журнал. 2014. № 2 (3). URL: <http://www.uigrs.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>

10. Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Пешков А. В. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 3. С. 57.
11. Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 10. С. 38—47.
12. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Дальков М. П. и др. / Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): в 2 т. — Казань: Изд-во «Отечество», 2014. С. 206.
13. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Пешков А. В. / Термодинамика и материаловедение. 9-й семинар СО РАН УрО РАН, посвященный памяти академика Ф. А. Кузнецова. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2014. С. 76, 77.
14. Барбин Н. М., Казанцев Г. Ф., Ватолин Н. Л. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
15. Barbin N., Terentiev D., Alekseyev S., et al. // Computational Materials Science. 2013. V. 66. P. 28.
16. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Терентьев Д. И. и др. // Девятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. — г. Троицк, 2014. С. 478.
17. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М. / Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — Екатеринбург: УрО РАН, 2015. С. 226—228.
18. Барбин Н. М., Шавалеев М. Р., Терентьев Д. И. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 17. № 3. 2015. С. 281.
19. Барбин Н. М., Овчинникова И. В., Терентьев Д. И. и др. // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 8.
20. Барбин Н. М., Тикина И. В., Терентьев Д. И. и др. // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 12.

## Computer modeling of processes with actinides in radioactive graphite at heating in a nitrogen atmosphere

N. M. Barbin<sup>1</sup>, M. R. Shavaleev<sup>2</sup>, D. I. Terentyev<sup>2</sup>, and S. G. Alexeev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ural State Agrarian University  
42 Karla Libknekhta str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
E-mail: NMBarbin@mail.ru

<sup>2</sup>Ural State Fire Service Institute of the State Fire Service  
22 Mira str., Ekaterinburg, 620062, Russia

Received October 30, 2015

*Consideration is given to the thermodynamic modeling of equilibrium constants for reactions involving actinides U, Am, Pu in radioactive graphite at heating in a nitrogen atmosphere. The processes take place in the temperature range from 370 to 3270 K. These are thermal evaporation of condensed substances, thermal dissociation flowing in the vapor phase reaction, reactions between solid and gas, between the substances in the gas-vapor phase, the thermal decomposition of solids and the reaction between condensed matter.*

PACS: 51.30.+I, 64.70F, 64.60.Bd

**Keywords:** thermodynamic modeling, equilibrium constant, radioactive graphite, radionuclides, heating, burning.

## REFERENCES

1. *Russian Atomic Society*: URL: <http://www.atomic-energy.ru/print/46202>
2. A. Motylyayev, *Khimiya i Zhizn'*, No. 8, 2 (2014).
3. M. A. Skachek, *Treatment with Spent Fuel* (Izd. Dom MEI, Moscow, 2007) [in Russian].
4. L. V. Matveev and A. P. Rudik, *About Nuclear Reactor* (Energoatomizdan, Moscow, 1990) [in Russian].
5. H.-C. Yang, H.-C. Eun, and D.-G. Lee, *J. of Nuclear Science and Technology* **42**, 869 (2005).
6. A. K. Mikeev, *Fire Protection of Nuclear Power Plant* (Energoatomizdat, Moscow, 1990) [in Russian].
7. URL: <http://www.n-t.ru>
8. URL: <http://www.elm.e-science.ru>
9. M. R. Shavaleev, N. M. Barbin, M. P. Dalkov, et al., *Tehnosfernaja Bezopasnost'*: Internet-zhurnal No. 2 (2014). URL: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>
10. N. M. Barbin, D. I. Terentyev, A. V., Peshkov, et al., *Pozharovzryvbezopasnost'*, No. 3, 57 (2014).
11. N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terentyev, et al., *Pozharovzryvbezopasnost'*, No. 10, 38 (2014).
12. M. R. Shavaleev, N. M. Barbin, M. P. Dalkov, et al., in *Proc. XIV Russian Conf. Thermalphysic Features Materials (RKTS-14): Vol. 2* (Kazan': Izd-vo «Otechestvo», 2014). P. 206.
13. M. R. Shavaleev, N. M. Barbin, and A. V. Peshkov, in *Proc. 9-th Seminar on Thermodynamics and Termodinamika i Material Science* (Novosibirsk: INH SO RAN, 2014). P. 76.
14. N. M. Barbin, G. F. Kazancev, and N. L. Vatolin, *Reprocessing of the Secondary Lead Raw* (Ekaterinburg: UrO RAN, 2002) [in Russian].
15. N. Barbin, D. Terentyev, S. Alekseyev, et al., *Computational Materials Science* **66**, 28 (2013).
16. M. R. Shavaleev, N. M. Barbin, D. I. Terentyev, et al., in *Proc. IX Intern. Conf. Coal: Problems of Science and Technology* (Troitsk, 2014). P. 478.
17. M. R. Shavaleev and N. M. Barbin, in *Proc. XIV Russian Conf. Composition Features Metal Melts* (Ekaterinburg: UrO RAN, 2015). P. 226.
18. N. M. Barbin, M. R. Shavaleev, D. I. Terentyev, et al., *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granicy* **17**, 281 (2015).
19. N. M. Barbin, I. V. Ovchinnikova, D. I. Terent'ev, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 3, 8 (2014).
20. N. M. Barbin, I. V. Tikina, D. I. Terent'ev, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 3, 12 (2014).

\* \* \*