

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ УРАНА, ПЛУТОНИЯ, ЕВРОПИЯ ПРИ НАГРЕВЕ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

© 2023 г. Н. М. Барбин <sup>a, б, \*</sup>, С. А. Титов<sup>a</sup>, Д. И. Терентьев <sup>a</sup>, А. М. Кобелев <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

<sup>б</sup> Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
\* e-mail:NMBarbin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2022, после доработки 22.02.2023, принята к публикации 28.02.2023

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов U, Pu, Eu при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха. При помощи программного комплекса TERRA проведен полный термодинамический анализ в интервалах температур от 300 до 3600 К с целью установления возможного состава газовой фазы. Установлено, что уран в диапазоне температур от 300 до 2000 К находится в виде конденсированных  $\text{UO}_{2(k)}$ ,  $\text{UOCl}_{2(k)}$ ,  $\text{UOCl}_{(k)}$ ,  $\text{CaUO}_{4(k)}$ , при повышении температуры от 2000 до 3600 К в виде газообразных  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$  и виде ионизированных  $\text{UO}_3^-$ ,  $\text{UO}_2^+$ . Плутоний при температуре от 300 до 1900 К находится в виде конденсированных  $\text{PuCl}_{3(k)}$ ,  $\text{PuOCl}_{(k)}$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_{3(k)}$ ,  $\text{PuO}_{2(k)}$ , при увеличении температуры от 1900 до 3600 К в виде газообразных  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{PuO}$  и виде ионизированного  $\text{PuO}^+$ . Европий на участке температур от 300 до 2000 К находится в виде конденсированных  $\text{EuCl}_{2(k)}$ ,  $\text{EuCl}_{3(k)}$ ,  $\text{EuOCl}_{(k)}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_{3(k)}$ ,  $\text{EuO}_{(k)}$  при повышении температуры от 2000 до 3600 К в виде газообразных  $\text{EuO}$ ,  $\text{Eu}$  и виде ионизированного  $\text{Eu}^+$ . Установлены основные реакции внутри отдельных фаз и между конденсированными и газовой фазами. Рассчитаны их константы равновесия.

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

**DOI:** 10.31857/S0033831123030085, **EDN:** EOAUSU

## ВВЕДЕНИЕ

Атомная энергетика является одним из основных источников выработки электроэнергии в мире. Всего в мире эксплуатируется 182 атомные электростанции общей электрической мощностью 411 ГВт. В России эксплуатируется 11 АЭС общей электрической мощностью 30 ГВт.

В России и странах мирового сообщества существует проблема обращения с облученным реакторным графитом активных зон уран-графитовых реакторов. При проектировании ядерных реакто-

ров не предусматривались технические решения по выводу из эксплуатации, а также отсутствовали безопасные технологии обращения с облученным реакторным графитом [1, 2]. На сегодняшний день объем облученного графита в мире составляют 260000 т (из них 60000 т находится в Российской Федерации) [3].

Одним из способов решения данной проблемы является высокотемпературная термическая обработка графита в различных средах. Под воздействием температуры часть радионуклидов переходит в газообразное состояние и выходит из системы [3].

**Таблица 1.** Состав исходной системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (89.44%)	O <sub>2</sub>	21.42
	N <sub>2</sub>	78.57
	C	99.98
	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>
	Eu	1.15 × 10 <sup>-6</sup>

При переработке радиоактивного графита методом сжигания в атмосфере воздуха важно знать поведение радионуклидов, присутствующих в нем.

Данное исследование проводилось методом термодинамического моделирования, которое позволяет определять равновесный состав исследуемой системы и спрогнозировать результаты фазовых и химических превращений. Ранее было изучено поведение U, Pu, Eu при нагреве радиоактивного графита в атмосфере водяного пара методом термодинамического моделирования [4], что показало его эффективность.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Проведение натурных экспериментов при высоких температурах не всегда позволяет получить достоверные сведения в связи с их сложностью и ошибками измерений. Метод термодинамического моделирования успешно используется для исследования высокотемпературных систем [5–8]. Проводили полный термодинамический анализ всей системы в целом, который позволяет учесть абсолютно все процессы. В работе применяли программу TERRA, основанную на принципе максимума

энтропии в соответствии со вторым началом термодинамики для равновесных систем [5].

Термодинамическое моделирование проводили в атмосфере воздуха при давлении 0.1 МПа в температурном интервале от 300 до 3600 К с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10<sup>-10</sup> моль/кг.

Информация об исходном составе реакторного графита взята из работ [9, 10], исходный состав газовой фазы (воздух) взят из справочника [11]. Эти данные приведены в табл. 1. Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в табл. 2. Возможные соединения радионуклидов U, Pu, Eu, присутствующих в равновесной системе взяты из баз данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО и HSC. После завершения вычисления получали зависимости равновесного состава от температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение урана по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе представлено на рис. 1. При повышении температур от 300 до 700 К (табл. 3) по реакции (1) конденсированный диоксид урана взаимодействует с конденсированным хлоридом кальция и переходит в конденсированный оксихлорид урана и конденсированный уранат кальция. В диапазоне температур от 300 до 800 К по реакции (2) конденсированный оксихлорид урана(IV) преобразуется в конденсированный оксихлорид урана(III) с образованием хлора. В интервале температур от 700 до 1000 К, конденсированный оксихлорид урана протекает в газообразный хлорид урана(IV) и конденсированный диоксид урана, реакция (3). На участке температур от 800 до 1400 К конденсированный ок-

**Таблица 2.** Предполагаемые формы существования радионуклидов

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
<sup>238</sup> U, <sup>236</sup> U, <sup>235</sup> U	UC <sub>(k)</sub> , UC <sub>2(k)</sub> , U <sub>2</sub> C <sub>3(k)</sub> , UN <sub>(k)</sub> , UN <sub>2(k)</sub> , U <sub>2</sub> N <sub>3(k)</sub> , UH <sub>2</sub> O <sub>4(k)</sub> , UH <sub>4</sub> O <sub>5(k)</sub> , U <sub>(r)</sub> , UO <sub>(r)</sub> , UO <sub>2(k)</sub> , UO <sub>2(r)</sub> , UO <sub>3(k)</sub> , UO <sub>3(r)</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8(k)</sub> , U <sub>4</sub> O <sub>9(k)</sub> , UCl <sub>3(r)</sub> , UCl <sub>4(r)</sub> , UCl <sub>5(r)</sub> , UCl <sub>3(k)</sub> , UCl <sub>4(k)</sub> , UCl <sub>5(k)</sub> , UCl <sub>6(k)</sub> , UOCl <sub>(k)</sub> , UOCl <sub>2(k)</sub> , UOCl <sub>3(k)</sub> , UO <sub>2</sub> Cl <sub>(k)</sub> , UO <sub>2</sub> Cl <sub>2(k)</sub> , U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>5(k)</sub> , U <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3(k)</sub> , CaUO <sub>4(k)</sub> , U <sup>+</sup> , UO <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , UO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu, <sup>242</sup> Pu	PuC <sub>(k)</sub> , PuN <sub>(k)</sub> , PuOCl <sub>(k)</sub> , Pu <sub>(r)</sub> , PuO <sub>(r)</sub> , PuO <sub>2(r)</sub> , PuO <sub>2(k)</sub> , Pu <sub>2</sub> O <sub>3(k)</sub> , PuC <sub>2(k)</sub> , PuCl <sub>3(k)</sub> , Pu <sub>2</sub> C <sub>3(k)</sub> , PuOCl <sub>(k)</sub> , Pu <sup>+(r)</sup> , PuO <sup>+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>150</sup> Eu, <sup>151</sup> Eu, <sup>152</sup> Eu, <sup>153</sup> Eu, <sup>154</sup> Eu, <sup>155</sup> Eu	Eu <sub>(r)</sub> , EuO <sub>(k)</sub> , EuO <sub>(r)</sub> , Eu <sub>2</sub> O <sub>3(k)</sub> , EuCl <sub>2(k)</sub> , EuOCl <sub>(k)</sub> , EuCl <sub>3(k)</sub> , EuCl <sub>(k)</sub> , Eu <sup>+</sup>



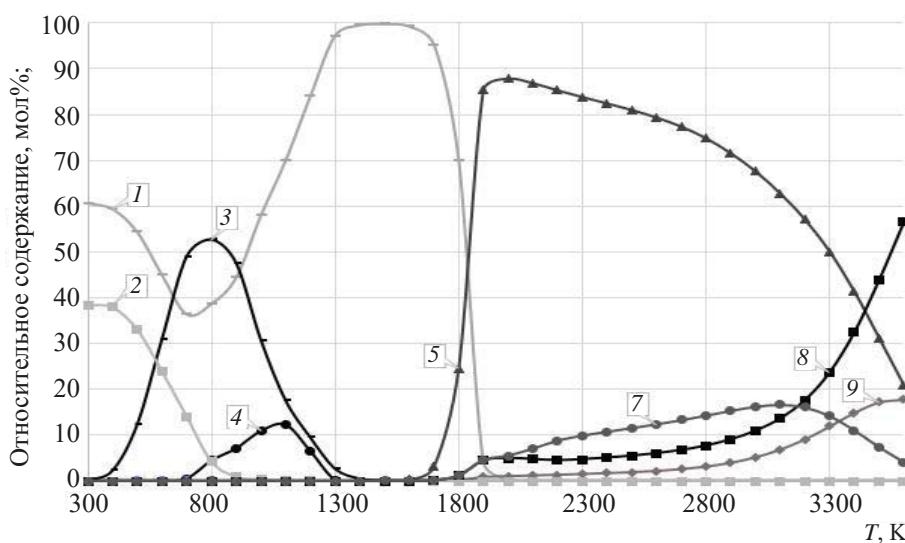


Рис. 1. Распределение урана по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 –  $\text{UO}_{2(\text{k})}$ , 2 –  $\text{UOCl}_{2(\text{k})}$ , 3 –  $\text{UOCl}_{(\text{k})}$ , 4 –  $\text{UCl}_4$ , 5 –  $\text{UO}_3$ , 6 –  $\text{CaUO}_{4(\text{k})}$ , 7 –  $\text{UO}_3^-$ , 8 –  $\text{UO}_2^+$ , 9 –  $\text{UO}_2$ .

сихлорид урана реагирует с диоксидом углерода с образованием конденсированного диоксида урана,monoоксида углерода и хлора, реакция (4). В области температур от 1100 до 1300 К по реакции (5) газообразный хлорид урана (IV) вступает в взаимодействие с диоксидом углерода и образует конденсированный диоксид урана, хлор и monoоксид углерода. В отрезке температур от 1500 до 2000 К конденсированный диоксид урана начинает действовать с диоксидом углерода и происходит образование газообразного оксида урана(VI) и monoоксида углерода по реакции (6). При температуре от 1600 до 1800 К в соответствии с реакцией (7) наблюдается взаимодействие конденсированного диоксида урана с хлоридом кальция и диоксидом углерода, в результате чего возникают конденсированный уранат кальция, хлор и monoоксид углерода. В диапазоне температур от 1800 до 2000 К по реакции (8) конденсированный диоксид урана начинает действовать с диоксидом углерода и переходит в ионизированный оксид урана(VI) с образованием monoоксида углерода. В том же интервале температур конденсированный диоксид урана превращается в первый случае в ионизированный диоксид урана по реакции (9), во втором – в газообразный диоксид урана по реакции (10). В интервале температур от 2000 до 3100 К в соответствии с реакцией (11) газообразный оксид урана(VI) превращается в ионизированный оксид урана(VI). На участке температур от 2000 до 3600 К в соответствии с реакцией (12)

происходит термическая диссоциация газообразного оксида урана(VI). В области температур от 2000 до 2200 К по реакции (13) ионизированный диоксид урана превращается в газообразный диоксид урана. В том же отрезке температур газообразный диоксид урана реагирует с диоксидом углерода с образованием ионизированного оксида урана(VI) и monoоксида углерода, реакция (14). При повышении температуры от 2200 до 3600 К в соответствии с реакцией (15) газообразный оксид урана(VI) обратимо разлагается на ионизированный диоксид урана и кислород. В диапазоне температур от 3100 до 3600 К протекает термическая диссоциация ионизированного оксида урана(VI), реакции (16) и (17).

Распределение плутония по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе представлено на рис. 2. При повышении температуры от 700 до 1300 К в соответствии с реакцией (18) наблюдается взаимодействие конденсированного хлорида плутония с диоксидом углерода, в результате чего на выходе образуются конденсированный оксихлорид плутония(III), monoоксид углерода и газообразный хлор. В диапазонах температур от 1500 до 1800 и от 1600 до 1900 К конденсированный оксихлорид плутония(III) реагирует с диоксидом углерода и переходит в первом случае в конденсированный оксид плутония(III), monoоксид углерода и газообразный хлор согласно реакции (19), во втором – в газообразный оксид плутония(IV), monoоксид углерода и газообразный хлор, реакция (20). В

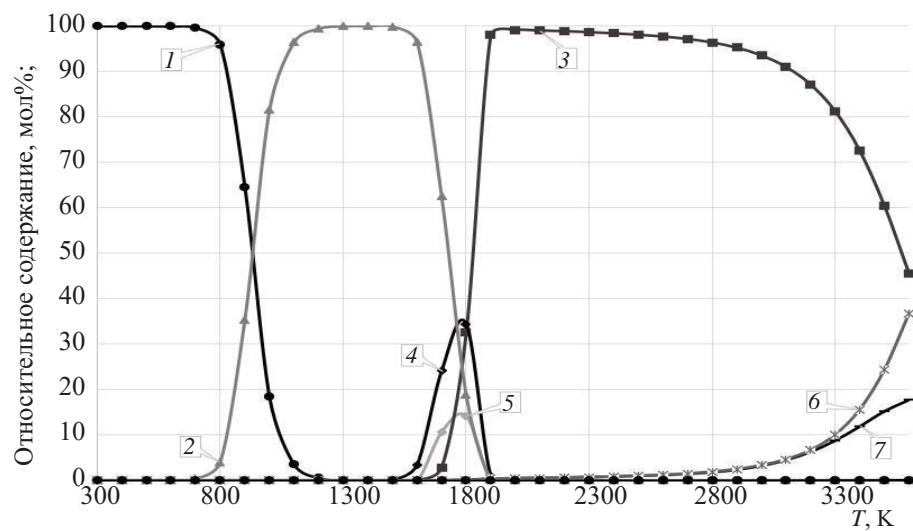


Рис. 2. Распределение плутония по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 –  $\text{PuCl}_{3(\text{K})}$ , 2 –  $\text{PuOCl}_{(\text{K})}$ , 3 –  $\text{PuO}_2$ , 4 –  $\text{Pu}_2\text{O}_3_{(\text{K})}$ , 5 –  $\text{PuO}_{2(\text{K})}$ , 6 –  $\text{PuO}^+$ , 7 –  $\text{PuO}$ .

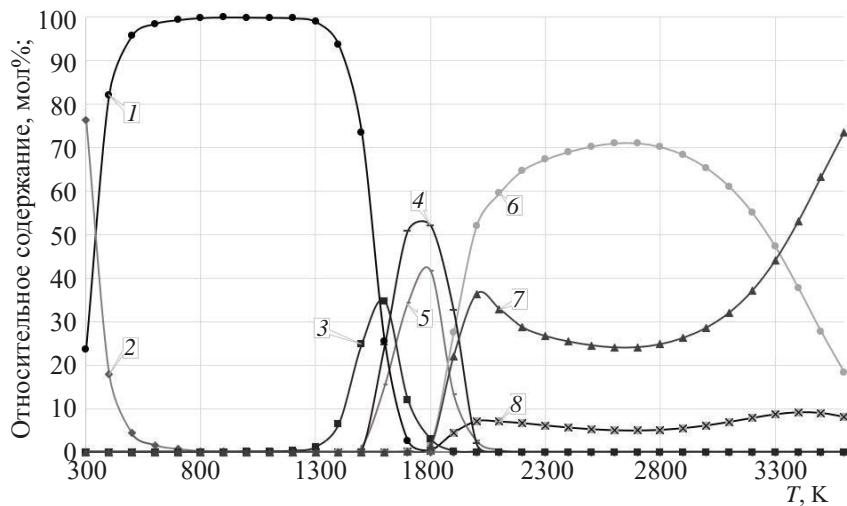


Рис. 3. Распределение европия по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 –  $\text{EuCl}_{2(\text{K})}$ , 2 –  $\text{EuCl}_{3(\text{K})}$ , 3 –  $\text{EuOCl}_{(\text{K})}$ , 4 –  $\text{Eu}_2\text{O}_3_{(\text{K})}$ , 5 –  $\text{EuO}_{(\text{K})}$ , 6 –  $\text{EuO}$ , 7 –  $\text{Eu}^+$ , 8 –  $\text{Eu}$ .

интервале температур от 1800 до 2000 К на основании реакции (21) конденсированный оксид плутония(III) начинает реагировать с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксида плутония(IV) иmonoоксида углерода. В области температур от 1900 до 2100 К по реакции (22) конденсированный оксид плутония(IV) превращается в газообразный оксид плутония(IV). На участке температур от 2000 до 3600 К наблюдается термическая диссоциация газообразного оксида плутония(IV), реакции (23) и (24).

Распределение европия по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе

представлено на рис. 3. В интервале температур от 300 до 800 К в соответствии с реакцией (25) происходит термическое разложение конденсированного хлорида европия(III) с образованием конденсированного хлорида европия(II) и газообразного хлора. На участке температур от 1300 до 1600 К происходит взаимодействие конденсированного хлорида европия(II) с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксихлорида европия(III), газообразного хлора и monoоксида углерода по реакции (26). При температуре от 1600 до 1800 К по реакции (27) конденсированный хлорид европия(II) взаимодействует с диоксидом углерода, в результате

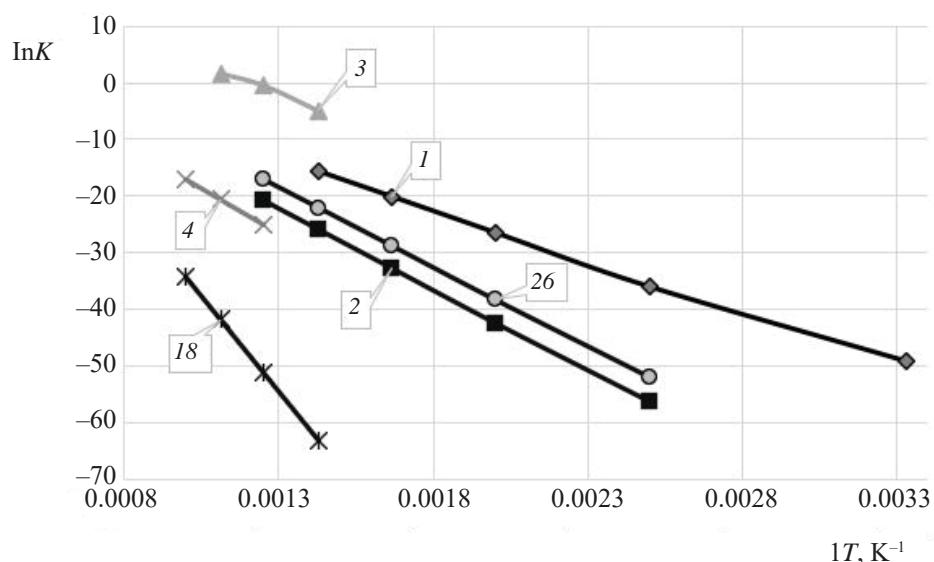


Рис. 4. Зависимость константы равновесия реакций от  $1/T$  в интервале температур 300–1000 К. Цифрами обозначены номера реакций; то же на рис. 5, 6.

те чего образуются конденсированный оксид европия(III), газообразный хлор иmonoоксид углерода. В том же интервале температур конденсированный хлорид европия(II) реагирует с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксида европия(II), газообразного хлора и monoоксида углерода, реакция (28). В том же диапазоне температур в соответствии с реакцией (29) конденсированный оксихлорид европия(III) взаимодействует с диоксидом углерода и переходит в конденсированный оксид европия(III), газообразный хлор и monoоксид углерода. На участке температур от 1800 до 2100 К по реакции (30) конденсированный оксид европия(III) превращается в газообразный оксид европия(II) с образованием кислорода. При температуре от 1800 до 2100 К в соответствии с реакцией (31) конденсированный оксид европия(II) превращается в газообразный оксид европия(II). В диапазоне температур от 1800 до 2000 К происходит термическая диссоциация конденсированного оксида европия(II), реакции (32) и (33). В интервале температур от 2200 до 2700 К ионизированный европий взаимодействует с диоксидом углерода, в результате чего образуются газообразный оксид европия(II) и monoоксид углерода. В области температур от 2000 до 2700 К в соответствии с реакциями (34) и (35) наблюдается взаимодействие газообразного европия с диоксидом углерода с образованием оксида европия(II) и monoоксида углерода. На участке температур от 2700 до 3600 К согласно реакциям

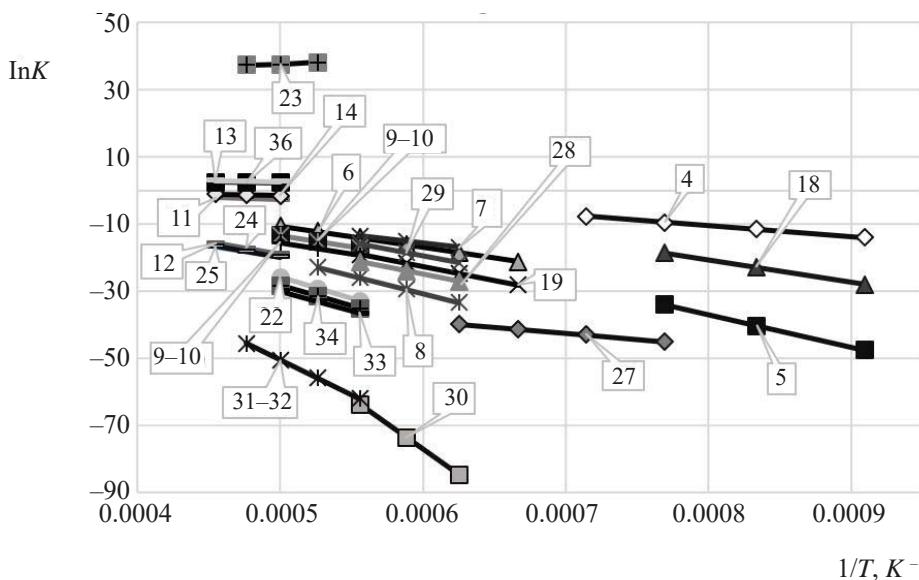
(36) и (37) протекает термическая диссоциация газообразного оксида европия(II). В диапазоне температур от 3400 до 3600 К газообразный европий частично переходит в ионизированный европий в соответствии с реакцией (38).

По результатам термодинамического моделирования, были определены основные реакции и их константы равновесия (табл. 3). Константы равновесия представлены аналитическими уравнениями вида:

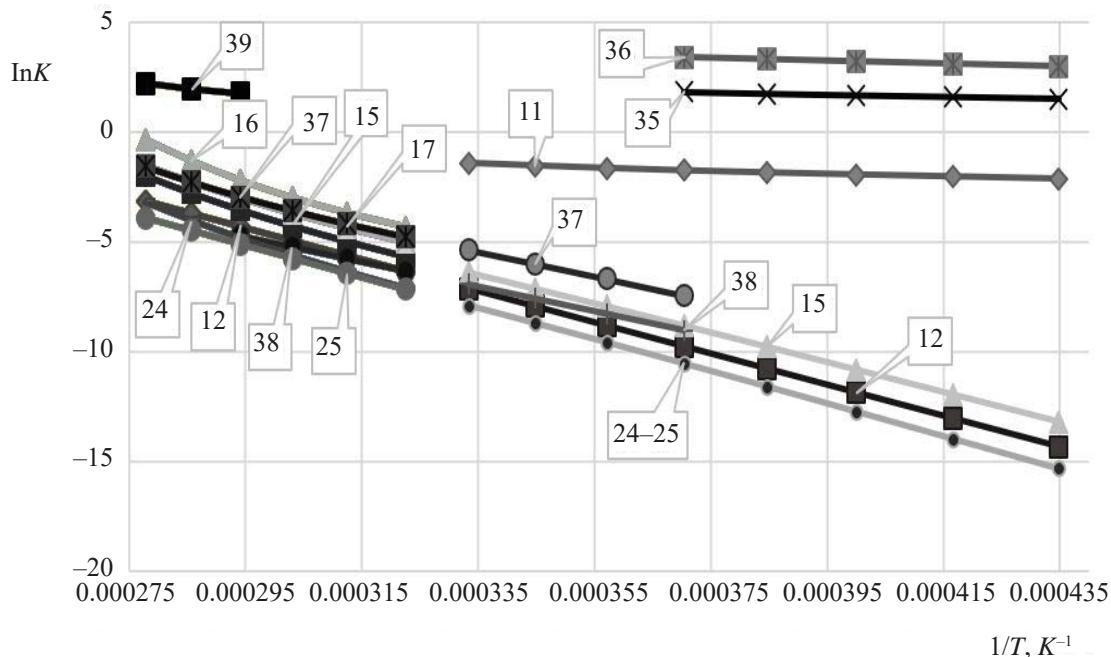
$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T}$$

Зависимость константы равновесия реакций от  $1/T$  приведены на рис. 4–6. В интервале температур 300–1000 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 4 для реакций (1)–(4), (18), (26).

В диапазоне температур 1000–2200 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 5 для реакций (4)–(10), (12), (18), (19), (22), (24), (25), (27)–(34). Также на данном участке с увеличением температуры константы равновесия реакций уменьшаются, наблюдается это в реакции (23); константы равновесия не меняются в реакциях (11), (13), (14), (36).



**Рис. 5.** Зависимость константы равновесия реакций от  $1/T$  при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при  $T = 1000\text{--}2200$  К.



**Рис. 6.** Зависимость константы равновесия реакций от  $1/T$  при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при  $T = 2200\text{--}3600$  К.

В области температур 2200–3600 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 6 для реакций (11), (12), (15)–(17), (24), (25), (35)–(39).

Изменение реакционной среды (пар или воздух) ведет к изменению химических реакций, возникающих в процессе переработки реакторного графита.

В системе радиоактивный графит–водяной пар протекало 15 реакций с участием урана, три реакции с участием плутония, восемь реакций с участием европия [4, 12]. В системе радиоактивный графит–воздух протекало 17 реакций с участием урана, семь реакций с участием плутония, 14 реакций с участием европия. В различных атмосферах для урана протекает реакция (6), при этом температура начала

протекания реакции на 173 К ниже и реакция (10) протекает на 127 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. В различных атмосферах для плутония протекает реакция (22), при этом температура начала протекания реакции на 227 К выше и реакция (24) протекает на 27 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. В различных атмосферах для европия протекает реакция (31), при этом температура начала протекания реакции на 227 К выше и реакция (35) протекает на 27 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. Данные сведения необходимы для разработки установок по переработке радиоактивного графита.

Термодинамическое моделирование показало, что уран, плутоний и европий, находящиеся в радиоактивном графите в виде примесей, при нагреве в атмосфере воздуха при достижении определенных температур переходят в газовую фазу. Это связано с взаимодействием графита и оксидной конденсированной фазы с кислородом воздуха в исследованном диапазоне температур.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по плану НИР МЧС России (приказ МЧС России от 21.12.2021 № 893).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинова И.В., Соколова И.Д. // Атом. техника за рубежом. 2012. № 6. С. 3–14.
2. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Комлянский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2007. Т. 310, № 2. С. 94–98.
3. Скачек М.А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учеб. пособие для вузов. М.: МЭИ, 2014.
4. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 5. С. 445–448.
5. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
6. Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
7. Мусеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 166 с.
8. Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Термические свойства расплавов. Москва: Инфра-Инженерия, 2022. 276 с.
9. Роменков А.А., Туктаров М.А., Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю., Апаркин Ф.М., Горелов К.А., Барбин Н.М. // Годовой отчет НИКИЭТ-2010: Сб. статей. М.: НИКИЭТ, 2010. С. 150.
10. Шидловский В.В., Роменков А.А., Хаттарова Е.А., Гуськов А.В., Мартыянов А.В. // Годовой отчет НИКИЭТ-2010: Сб. статей. М.: НИКИЭТ, 2010. С. 178.
11. Перельман В.П. Краткий справочник химика / Под ред. В.В. Некрасова. М.: ГНТИ химической литературы, 1957. 530 с.
12. Кобелев А.М. Комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах: дис. ... к.т.н. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2021. 264 с.