

Термодинамическое моделирование термических процессов с участием радионуклидов хлора, кальция, бериллия, никеля, цезия при нагреве радиоактивного графита в парах воды

© Н. М. Барбин^{*а-б}, А. М. Кобелев^а, Д. И. Терентьев^а, С. Г. Алексеев^{а,с}

^а Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 22; * e-mail: NMBarbin@mail.ru

^б Уральский государственный аграрный университет, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, д. 42

^в Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

^с Научный-инженерный центр «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, 620049, Екатеринбург, ул. Студенческая, д. 54а

Получена 27.02.2018, после доработки 13.06.2018, принята к публикации 20.06.2018

УДК 541.13+11

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов Cl, Ca, Be, Ni, Cs при нагревании радиоактивного графита в парах воды. При помощи программы TERRA проведен полный термодинамический анализ в интервалах температур от 373 до 3273 К с целью установления возможного состава газовой фазы. Установлено, что хлор в интервале температур от 873 до 1973 К находится в виде газообразного HCl, при температуре от 1973 до 3273 К – в виде газообразных HCl, Cl. Кальций в диапазоне температур от 1973 до 3273 К находится в виде газообразных Ca(OH)₂, Ca, CaOH и ионизированных CaOH⁺, Ca⁺. Бериллий в интервале температур от 1873 до 3273 К находится в виде газообразных Be(OH)₂, BeOH, Be, BeOH. Никель при температуре от 1673 до 2173 К находится в виде газообразных NiH, Ni(OH)₂, NiOH, Ni, в интервале температур от 2173 до 3273 К – в виде газообразных NiH, NiOH, Ni. Цезий в области температур от 973 до 1473 К находится в виде газообразных CsCl, CsOH, ионизированного Cs⁺, при температуре от 1473 до 3273 К – в виде ионизированного Cs⁺. Установлены основные реакции внутри отдельных фаз и между конденсированными и газовой фазами. Рассчитаны их константы равновесия.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, радионуклиды, пары воды, константы равновесия, радиоактивный графит.

DOI: 10.1134/S0033831119020096

В России и странах мирового сообщества существует проблема обращения с облученным графитом активных зон уран-графитовых реакторов после выведения их из эксплуатации. Всего в России накоплено около 60 тысяч тонн облученного графита [1].

В настоящий момент в мире не существует окончательного принятого решения по проблеме утилизации отработанного графита [2]. Одним из решений данной проблемы является его сжигание [1].

Предлагаются разные способы сжигания графита: традиционный, в кипящем слое, газификация графита с помощью водяного пара (пиролиз). По оценке специалистов, сжигание отработанного графита даст в итоге твердые радиоактивные отходы, готовые для длительного захоронения, объемом 1–2% от первоначального объема графита. При сжигании образуется газообразный радиоактивный продукт – ¹⁴CO₂. ¹⁴CO₂ можно превратить в инертные соединения на основе карбонатов кальция и магния [3].

Ранее было изучено поведение U, Am, Pu при нагреве радиоактивного графита в парах воды ме-

тодом термодинамического моделирования [4].

Целью работы является определение равновесного состава газовой фазы при взаимодействии радиоактивного графита с парами воды 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 Cl, Ca, Be, Ni и Cs.

Методика расчета

При исследовании сложных по химическому составу многофазных систем в условиях высоких температур применяют модель термодинамического моделирования. Проведение натуральных экспериментов при высоких температурах не всегда позволяет получить достоверные сведения в связи с их сложностью и ошибками измерений [5]. Метод термодинамического моделирования успешно применяли в химии и металлургии [4, 6–11].

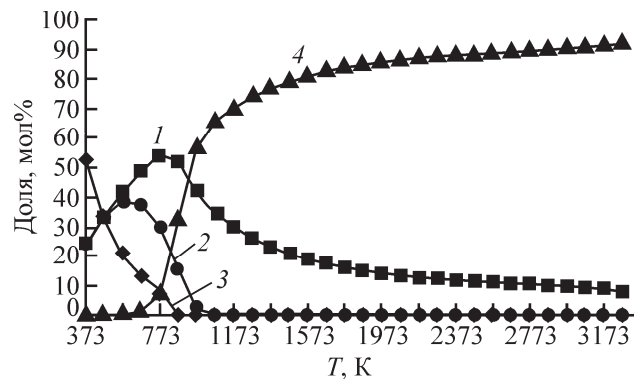
Таблица 1. Состав исходной системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (75%)	H ₂ O	100
Конденсированная (25%)	C	99.98
	U	1.15·10 ⁻²
	Cl	1.88·10 ⁻³
	Ca	2.69·10 ⁻⁴
	Be	1.19·10 ⁻⁵
	Ni	7.99·10 ⁻⁶
	Cs	3.99·10 ⁻⁶

Расчет реализован с помощью программы TERRA [5, 12]. Данная программа предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Теоретические основы, заложенные в программный комплекс, приведены в работах [5, 12]. Расчет равновесного состава фаз и параметров равновесия проводили с использованием справочной базы данных свойств индивидуальных веществ (ИВТАНТЕРМО, HSC и др.). Информация об исходном составе радиоактивного графита взята из работ [13, 14] и приведена в табл. 1. Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Распределение углерода по фазам представлено на рис. 1. В диапазоне температур от 373 до 573 К содержание конденсированного С уменьшается до ~20 мол% и содержание газа CH₄ увеличивается до ~38 мол% по реакции (1) (табл. 3). В области температур от 573 до 873 К содержание конденсированного углерода уменьшается до нуля с образованием газа СО (~32 мол%) в соответствии с реакцией (2). При температуре от 373 до 773 К содержание газа СО₂ увеличивается до ~54 мол% согласно реакции (3). В интервале температур от 573 до

**Рис. 1.** Распределение С по фазам: 1 – CO_{2(r)}; 2 – CH_{4(r)}; 3 – C_(к); 4 – CO_(r).

773 К содержание газа CH₄ уменьшается до ~30 мол% по реакции (4). В диапазоне температур от 573 до 973 К содержание газа CH₄ уменьшается до ~2 мол%, а газа СО – увеличивается до ~57 мол% в соответствии с реакцией (5). Конденсированный С при температуре ~873 К переходит в газовую фазу в виде CH₄ (~16 мол%), СО (~32 мол%) и СО₂ (~52 мол%). При повышении температуры до ~1073 К содержание газообразного CH₄ уменьшается до нуля. В диапазоне температур от 773 до 3273 К содержание газа СО₂ уменьшается до ~8 мол%, а газа СО – увеличивается до ~92 мол% по реакциям (6)–(8).

Распределение хлора по фазам показано на рис. 2. До температуры 573 К хлор находится в виде конденсированного UO₂Cl₂. При температуре от 573 до 873 К хлор из конденсированного UO₂Cl₂ переходит в газообразный HCl. Конденсированный UO₂Cl₂ разлагается при температуре ~873 К. В интервале температур от 873 до 1973 К хлор находится в виде газообразного HCl. В области температур от 1973 до 3273 К содержание газообразного HCl уменьшается до ~70 мол%, а газообразного Cl – увеличивается до ~30 мол% в соответствии с реакцией (9).

Таблица 2. Предполагаемые формы существования радионуклидов

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
¹² C, ¹⁴ C	C _(к) , C _(r) , CO _(r) , CO _{2(r)} , C ₂ O _(r) , C ₃ O _{2(r)} , CH _(r) , CH _{2(r)} , CH _{3(r)} , CH _{4(r)} , C ₂ H _(r) , C ₂ H _{2(r)} , C ₂ H _{4(r)} , C ₂ H _{5(r)} , C ₂ H _{6(r)} , C ₃ H _{8(r)} , CHO _(r) , CHO _{2(r)} , CH ₂ O _(r) , CH ₂ O _{2(r)} , CH ₃ O _(r) , C ₂ H ₄ O _{2(r)} , C ₃ H ₆ O _(r) , Ni ₃ C _(к) , NiCO _{3(к)} , ClCO _(r) , CH ₃ Cl _(r) , HClCO _(r) , BeCO _{3(к)} , CaCO _{3(к)} , Cs ₂ CO _{3(к)} , CO ⁺ , CO ₂ ⁺ , CHO ⁺
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	U _(r) , UO _(r) , UO _{2(к)} , UO _{2(r)} , UO _{3(к)} , UO _{3(r)} , U ₃ O _{8(к)} , U ₄ O _{9(к)} , UOCl _(к) , UO ₂ Cl _{2(к)} , CaUO _{4(к)} , U ⁺ , UO ⁺ , UO ₂ ⁺ , UO ₂ ⁻ , UO ₃ ⁻
³⁶ Cl	Cl _(r) , ClO _(r) , HCl _(r) , HOCl _(r) , UO ₂ Cl _{2(к)} , ClCO _(r) , CH ₃ Cl _(r) , HClCO _(r) , NiCl _(r) , UOCl _(к) , UO ₂ Cl _{2(к)} , BeCl _(r) , BeOHCl _(r) , CaCl _(r) , CaCl _{2(к)} , CaCl _{2(r)} , CaOHCl _(r) , CsCl _{2(к)} , CsCl _(r) , Cl ⁻ , CaCl ⁺
⁴¹ Ca	Ca _(r) , CaO _(к) , CaO _(r) , CaH _(r) , CaOH _(r) , Ca(OH) _{2(к)} , Ca(OH) _{2(r)} , CaCl _(r) , CaCl _{2(к)} , CaCl _{2(r)} , CaUO _{4(к)} , CaOHCl _(r) , CaCO _{3(к)} , Ca ⁺ , CaO ⁺ , CaOH ⁺ , CaCl ⁺
¹⁰ Be	Be _(r) , BeO _(к) , BeO _(r) , BeH _(r) , BeH _{2(r)} , Be(OH) _(r) , Be(OH) _{2(к)} , Be(OH) _{2(r)} , BeCl _(r) , BeOHCl _(r) , BeCO _{3(к)} , Be ⁺
⁵⁹ Ni	Ni ₃ C _(к) , NiCO _{3(к)} , Ni _(r) , NiO _(к) , NiO _(r) , NiH _(r) , NiOH _(r) , Ni(OH) _{2(к)} , Ni(OH) _{2(r)} , NiCl _(r) , Ni ⁺
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	Cs _(r) , CsO _(r) , CsH _(r) , CsOH _(r) , CsCl _{2(к)} , CsCl _(r) , Cs ₂ CO _{3(к)} , Cs ⁺

Таблица 3. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия

Номер реакции	Реакция	ΔT , К	a	b	Δa	Δb
1	$2C_{(к)} + 2H_2O = CH_4 + CO_2$	373–573	0.7	$-1.6 \cdot 10^3$	0.06	27.1
2	$C_{(к)} + H_2O = CO + H_2$	573–873	14.04	$-1.4 \cdot 10^4$	0.5	403.3
3	$C_{(к)} + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	373–873	12.366	-11338.7	0.129386	67.11184
4	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	573–773	25.1	$-2.1 \cdot 10^4$	0.1	118.3
5	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	573–973	29.7	$-2.6 \cdot 10^4$	0.1	82.7
6	$CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2$	773–973	34.09	$-3.1 \cdot 10^4$	0.01	16.4
7	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	873–2573	2.3362	-4161.41	0.044432	65.33821
8	$CO_2 + H_2O = CO + 2OH$	2573–3273	-2.9526	27095.62	0.42412	1228.228
9	$HCl + CO_2 = Cl + CO + OH$	1973–3273	18.2	$-6.4 \cdot 10^4$	0.01	28.2
10	$CaCO_{3(к)} + C_{(к)} = CaO_{(к)} + 2CO$	873–1273	22.079	-26287.5	0.972157	1015.665
11	$CaUO_{4(к)} + H_2 = CaO_{(к)} + UO_{2(к)} + H_2O$	1173–1473	1.2	$-2.4 \cdot 10^3$	0.03	46.9
12	$CaO_{(к)} + H_2 + CO_2 = Ca(OH)_2 + CO$	1473–1873	10.8	$-3.5 \cdot 10^4$	0.03	54.4
13	$Ca(OH)_2 = CaOH^+ + OH^-$	1973–3073	12.5	$-9.5 \cdot 10^4$	0.01	42.4
14	$Ca(OH)_2 = CaOH + OH$	1973–3073	14.2	$-5.4 \cdot 10^4$	0.01	38.5
15	$Ca(OH)_2 = Ca + 2OH$	1973–3273	25.7	-10^5	0.01	48.8
16	$Ca(OH)_2 = Ca^+ + HO_2^- + H$	1973–3273	24	$-1.7 \cdot 10^5$	0.01	25.36
17	$CaOH^+ = Ca^+ + OH$	3073–3273	12.551	-55465.9	0.000842	2.670339
18	$CaOH = Ca^+ + OH^-$	3073–3273	10.8	$-9.6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-5}$	0.193
19	$CaOH = Ca + OH$	3073–3273	11.5	$-4.6 \cdot 10^4$	0.001	5.4
20	$BeO_{(к)} + CO_2 + H_2 = Be(OH)_2 + CO$	973–1873	10.508	-30154.6	0.028792	38.39083
21	$Be(OH)_2 = BeOH + OH$	2173–3273	15.9	$-6.6 \cdot 10^4$	0.02	65.2
22	$Be(OH)_2 = Be + 2OH$	2873–3273	28.157	-121399	0.017407	53.32269
23	$Be(OH)_2 = BeO + 2H + O$	3073–3273	42.945	-177785	0.015332	48.60161
24	$2Ni(OH)_{2(к)} + 2C_{(к)} = 2NiO_{(к)} + CH_4 + CO_2$	373–573	35.7	$-1.3 \cdot 10^4$	0.04	21.8
25	$NiCO_{3(к)} = NiO_{(к)} + CO_2$	373–573	19.7	$-7.3 \cdot 10^3$	0.01	6.4
26	$3NiO_{(к)} + 4CH_4 = Ni_3C_{(к)} + 8H_2 + 3CO$	673–973	117.1	$-9.5 \cdot 10^4$	0.1	129.3
27	$Ni_3C_{(к)} + 4CO_2 = 3NiO_{(к)} + 5CO$	973–1173	19	$-2.9 \cdot 10^4$	0.03	40.8
28	$2Ni_3C_{(к)} + 3H_2 + 2CO_2 = 6NiH + 4CO$	1173–1373	104.8	$-2.6 \cdot 10^5$	0.02	27.5
29	$2NiO_{(к)} + H_2 = Ni(OH)_2 + Ni$	1173–1473	27.914	-77484.8	0.056078	73.39391
30	$2NiO_{(к)} + 3H_2 = 2NiH + 2H_2O$	1273–1473	28.7	$-7.5 \cdot 10^4$	0.07	108.8
31	$2NiO_{(к)} + H_2 = 2NiOH$	1273–1473	28.6	$-8 \cdot 10^4$	0.05	81.2
32	$NiO_{(к)} + H_2 = Ni + H_2O$	1273–1673	20.1	$-4.8 \cdot 10^4$	0.05	84.05
33	$2NiH + CO_2 = 2Ni + H_2O + CO$	1473–2573	14.5	$-2.3 \cdot 10^4$	0.06	123.6
34	$Ni(OH)_2 + H_2 = Ni + 2H_2O$	1473–2173	12.2	$-1.8 \cdot 10^4$	0.04	81.17
35	$2NiOH + H_2 = 2Ni + 2H_2O$	1573–2573	11.1	$-1.5 \cdot 10^4$	0.05	107.6
36	$NiH = Ni + H$	2573–3273	12.6	$-3.6 \cdot 10^4$	0.01	36.1
37	$NiOH = Ni + OH$	2573–3273	13.7	$-4.1 \cdot 10^4$	0.02	60.5
38	$CsCl_{(к)} = CsCl$	573–973	16.1	$-2.2 \cdot 10^4$	0.3	234.7
39	$CsCl + CO_2 + H_2 = CsOH + CO + HCl$	973–1273	4.6	$-2 \cdot 10^4$	0.009	11.03
40	$CsCl = Cs^+ + Cl^-$	973–1573	8.7	$-5.6 \cdot 10^4$	0.01	13.8
41	$CsOH = Cs^+ + OH^-$	1273–1573	10.03	$-6.9 \cdot 10^4$	0.009	13.1

Распределение кальция по фазам представлено на рис. 3. Кальций до температуры 673 К находится в виде конденсированного $CaCO_3$. В диапазоне температур от 673 до 1173 К содержание конденсированного $CaCO_3$ уменьшается до ~4 мол%, а конденсированного $CaUO_4$ – увеличивается до ~50 мол%. При температуре от 873 до 1273 К содержание конденсированного $CaCO_3$ уменьшается

до ~1 мол%, а конденсированного CaO – увеличивается до ~49 мол% по реакции (10). В диапазоне температур от 1173 до 1473 К содержание конденсированного $CaUO_4$ уменьшается до ~45 мол%, а конденсированного CaO – увеличивается до ~51 мол% в соответствии с реакцией (11). В области температур от 1473 до 1873 К содержание конденсированного CaO уменьшается до ~6 мол%, а газо-

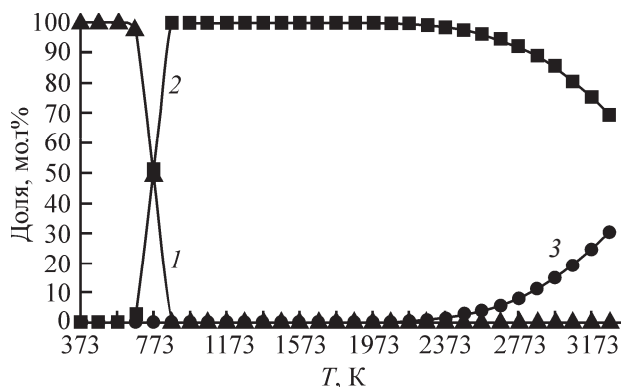


Рис. 2. Распределение Cl по фазам: 1 – $\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\text{к})}$, 2 – $\text{HCl}_{(\text{г})}$, 3 – $\text{Cl}_{(\text{г})}$.

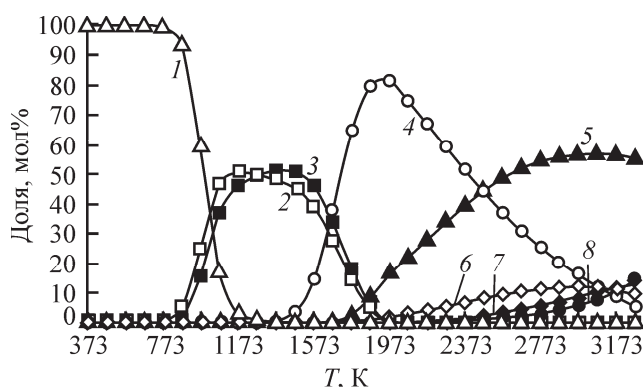


Рис. 3. Распределение Ca по фазам: 1 – $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$, 2 – $\text{CaUO}_4(\text{к})$, 3 – $\text{CaO}_{(\text{к})}$, 4 – $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{г})}$, 5 – CaOH^+ , 6 – $\text{CaOH}_{(\text{г})}$, 7 – $\text{Ca}_{(\text{г})}$, 8 – Ca^+ .

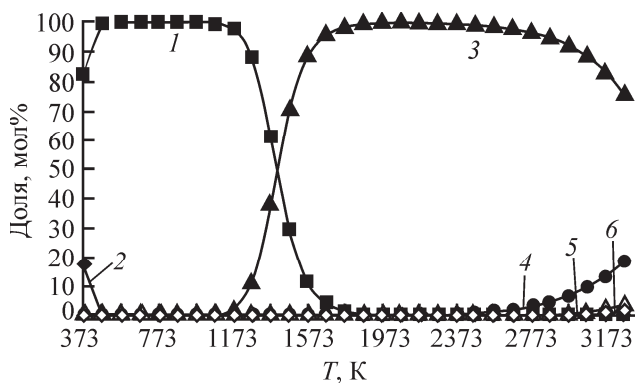


Рис. 4. Распределение Be по фазам: 1 – $\text{BeO}_{(\text{к})}$, 2 – $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{к})}$, 3 – $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{г})}$, 4 – $\text{BeOH}_{(\text{г})}$, 5 – $\text{Be}_{(\text{г})}$, 6 – $\text{BeO}_{(\text{г})}$.

образного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – увеличивается до ~80 мол% по реакции (12). Конденсированные CaO , CaUO_4 исчезают при температуре ~1973 К. В интервале температур от 1973 до 3073 К содержание газообразного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается до ~12 мол% и увеличивается содержание ионизированного CaOH^+ до ~57, газообразного CaOH – до ~12 мол% в соответствии с реакциями (13), (14). В области температур от 1973 до 3273 К содержание газообразного

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается до ~6 мол% и увеличивается содержание газообразного Ca до ~13, ионизированного Ca^+ – до ~14 мол% согласно реакциям (15), (16). При температуре от 3073 до 3273 К содержание ионизированного CaOH^+ уменьшается до ~56, газообразного CaOH – до ~10 мол% в соответствии с реакциями (17)–(19).

Распределение бериллия по фазам показано на рис. 4. При температуре 473 К содержание конденсированного $\text{Be}(\text{OH})_2$ уменьшается до нуля, а конденсированного BeO – увеличивается до ~100 мол%. Состав данной фазы не меняется до температуры 973 К. В интервале температур от 973 до 1873 К содержание конденсированного BeO уменьшается до нуля, а газообразного $\text{Be}(\text{OH})_2$ – увеличивается до ~100 мол% по реакции (20). В области температур от 1873 до 2373 К в газовой фазе присутствует $\text{Be}(\text{OH})_2$ (~100 мол%). При увеличении температуры от 2373 до 3273 К содержание газообразного $\text{Be}(\text{OH})_2$ уменьшается до ~76 мол% и увеличивается содержание газообразных BeOH до ~19, Be до ~4, BeO до ~1 мол% в соответствии с реакциями (21)–(23).

Распределение никеля по фазам представлено на рис. 5. При температуре от 373 до 573 К содержание конденсированных $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiCO_3 уменьшается до нуля, а конденсированного NiO – увеличивается до ~100 мол% по реакциям (24), (25). В области температур от 673 до 973 К содержание конденсированного NiO уменьшается до ~73 мол%, а конденсированного Ni_3C – увеличивается до ~27 мол% в соответствии с реакцией (26). В интервале температур от 973 до 1173 К содержание конденсированного Ni_3C уменьшается до ~5 мол%, а конденсированного NiO – увеличивается до ~95 мол% согласно реакции (27). При температуре от 1173 до 1373 К уменьшается содержание конденсированного Ni_3C до нуля и увеличивается содержание газообразного NiH до ~36 мол% по реакции (28). В интервале температур от 1173 до 1473 К уменьшается содержание конденсированного NiO до ~10 мол% и увеличивается содержание газообразного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до ~7 мол% согласно реакции (29). В диапазоне температур от 1273 до 1473 К увеличивается содержание газообразных NiH до ~52 мол%, NiOH до ~7 мол% в соответствии с реакциями (30), (31). В области температур от 1273 до 1673 К уменьшается содержание конденсированного NiO до нуля и увеличивается содержание газообразного Ni до ~47 мол% по реакции (32). При температуре от 1473 до 2173 К в газовой фазе содержание газообразного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ уменьшается до нуля, NiOH – до ~5, NiH – до ~17 мол%, а газообразного Ni – увеличивается до ~78 мол% соглас-

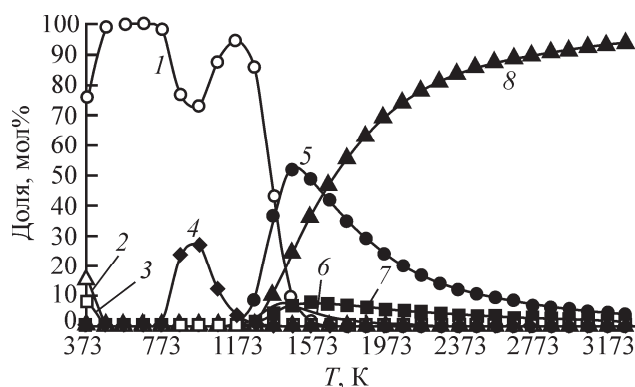


Рис. 5. Распределение Ni по фазам: 1 – $\text{NiO}_{(к)}$, 2 – $\text{Ni(OH)}_{2(к)}$, 3 – $\text{NiCO}_{3(к)}$, 4 – $\text{Ni}_3\text{C}_{(к)}$, 5 – $\text{NiH}_{(г)}$, 6 – $\text{Ni(OH)}_{2(г)}$, 7 – $\text{Ni(OH)}_{(г)}$, 8 – $\text{Ni}_{(г)}$.

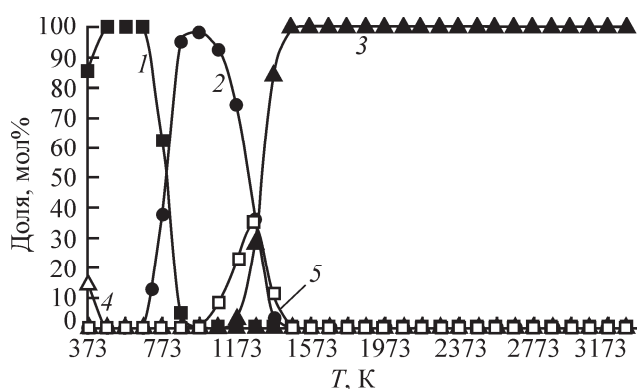


Рис. 6. Распределение Cs по фазам: 1 – $\text{CsCl}_{(к)}$, 2 – $\text{CsCl}_{(г)}$, 3 – Cs^+ , 4 – $\text{Cs}_2\text{CO}_{3(к)}$, 5 – $\text{CsOH}_{(г)}$.

но реакции (34). В интервале температур от 1473 до 2573 К уменьшается содержание газообразного NiH до ~9 мол% и увеличивается содержание газообразного Ni до ~87 мол% в соответствии с реакцией (33). В области температур от 1573 до 2573 К содержание газообразного NiOH уменьшается до ~3 мол%, а газообразного Ni – увеличивается до ~87 мол% в соответствии с реакцией (35). В интервале температур от 2573 до 3273 К содержание газообразных NiH и NiOH уменьшается до ~4 и ~2 мол% соответственно, а газообразного Ni – увеличивается до ~94 мол% по реакциям (36), (37).

Распределение Cs по фазам показано на рис. 6. В области температур от 373 до 473 К содержание конденсированного Cs_2CO_3 уменьшается до нуля, а конденсированного CsCl – увеличивается до ~100 мол%. В интервале температур от 473 до 573 К цезий находится в виде конденсированного CsCl . При температуре от 573 до 973 К содержание конденсированного CsCl уменьшается до нуля, а газообразного CsCl – увеличивается до ~100 мол% по реакции (38). В интервале температур от 973 до 1273 К содержание газообразного CsCl уменьшает-

ся до ~37 мол%, а газообразного CsOH – увеличивается до ~35 мол% в соответствии с реакцией (39). Содержание Cs^+ увеличивается до ~28 мол%. В интервале температур от 973 до 1573 К содержание газообразного CsCl уменьшается до нуля, а ионизированного Cs^+ – увеличивается до ~100 мол% согласно реакции (40). В диапазоне температур от 1273 до 1573 К содержание газообразного CsOH уменьшается до нуля в соответствии с реакцией (41). При температуре от 1573 до 3273 К состав газовой фазы не изменяется.

На рис. 1–6 не приведены соединения, присутствующие в равновесной системе в концентрациях менее 10^{-2} мол%.

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

$$\ln K_i = a_i + b_i/T.$$

В работе [4] рассчитанные с использованием метода термодинамического моделирования константы реакций испарения UO_2 и PuO_2 сопоставлены с экспериментальными данными, приведенными в справочниках. Результаты расчета близки к экспериментальным данным. Это позволяет предположить, что термодинамическое моделирование приемлемо для изучения поведения радионуклидов в системе радиоактивный графит–пары воды.

Окисление графита происходит с образованием CH_4 до температуры ~573 К, CO и CO_2 до температуры ~873 К. При температуре >873 К конденсированный графит в системе отсутствует. Обогащенная радионуклидами оксидно-солевая конденсированная фаза исчезает при температуре ~1973 К. Определено, что содержащиеся в радиоактивном графите в виде примесей Cl и Cs начинают переходить в газовую фазу при температуре ~573 К, Be – при ~973 К, Ni – при ~1173 К, Ca – при ~1373 К.

Список литературы

- [1] Скачек М. А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учеб. пособие для вузов. М.: МЭИ, 2014.
- [2] Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения: Электронные данные. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585> (дата обращения 14.05.2018).
- [3] Цыганов А. А., Хвостов В. И., Комаров Е. А. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2007. Т. 310, N 2. С. 94–98.
- [4] Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. //Радиохимия. 2017. Т. 59, N 5. С. 445–448.
- [5] Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013.

- [6] Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, № 9. С. 16–20.
- [7] Barbin N., Kobleev A., Terent'ev D., Alekseev S. MATEC Web of Conf. 2017. Vol. 115. Paper 04005. DOI: 10.1051/matec-conf/20171150400.
- [8] Кобелев А. М., Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // Всерос. конф. «XXXI Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН им. С. С. Кутателадзе, 2014. С. 525–527.
- [9] Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // IX семинар вузов по теплофизике и энергетике. Казань: КГЭУ, 2015. С. 71–78.
- [10] Барбин Н. М., Овчинникова И. В., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 8–12.
- [11] Барбин Н. М., Шавалеев М. Р., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // Прикл. физика. 2015. № 6. С. 42–48.
- [12] Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- [13] Роменков А. А., Туктаров М. А., Карлина О. К. и др. Опытная установка для окисления графитовых РАО в расплаве солей: результаты испытаний // Годовой отчет НИКИЭТ. М., 2010. С. 171–173.
- [14] Шидловский В. В., Роменков А. А., Хаттарова Е. А. и др. Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП «ПО «Маяк» // Годовой отчет НИКИЭТ. М., 2010. С. 178–180.