

СРАВНЕНИЕ БАЗ ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. И. В. Пешкичев*, И. Р. Макеева

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина»,
456770, Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, д. 13
*e-mail: i.v.peshkichev@vniitf.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022, после доработки 07.10.2022, принята к публикации 11.10.2022

Для определения применимости баз данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ для решения задач в области термодинамического моделирования физико-химических процессов радиохимических технологий проведен обзор наполнения современных баз данных. В работе рассмотрены базы данных программных средств FactSage, Thermo-Calc, HSC Chemistry, MTDATA, ИВТАНТЕРМО, TeDu, а также специализированной базы данных SmartDB. Выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, части органических соединений, характерных для радиохимических технологий. По результатам сравнения определены наиболее подходящие для использования при моделировании радиохимических технологий базы данных.

Ключевые слова: термодинамические свойства, TEDY, база данных, программные средства, термодинамическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0033831123010045, **EDN:** OGPSAK

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование является удобным инструментом для исследования и анализа поведения различных физико-химических систем. Для проведения термодинамического моделирования необходимы данные по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Разработка и развитие радиохимических технологий в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие атомного энергопромышленного комплекса», в том числе технологий переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами, повышает актуальность развития баз данных по термодинамическим свойствам веществ, характерных для радиохимических технологий.

К настоящему времени наиболее развитыми базами данных термодинамических характеристик веществ обладают следующие программные продукты:

- FactSage – CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry), Квебек, Канада [1];
- Thermo-Calc – Thermo-Calc Software, Стокгольм, Швеция [2];
- HSC Chemistry – Outotec Research Center, Пори, Финляндия [3];
- MTDATA – National Physical Laboratory, Лондон, Великобритания [4];
- ИВТАНТЕРМО – ОИВТ РАН, Москва, Россия [5];
- TeDu – РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск, Россия [6];
- SmartDB – ИБРАЭ РАН, Москва, Россия [7].

Для сравнения возможностей и наполнения баз термодинамических данных проведен анализ источников [1–7].

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ FactSage

Программный продукт FactSage (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) состоит из нескольких модулей (информационных, расчетных и обработки данных), которые обеспечивают доступ

к БД свойств веществ и растворов и ее редактирование. FactSage позволяет формировать таблицы, строить графики, выполнять термодинамические расчеты. FactSage направлен на решение задач в области металлургии, электрохимии, неорганической химии, коррозии, керамики и т.п. и используется более чем на 800 научных и производственных площадках.

Пользователям FactSage доступны следующие базы данных термодинамических свойств:

– FactPS – включает в себя данные о 4777 индивидуальных веществах;

– FToxid – БД по оксидам. Содержит данные для 374 стехиометрических оксидов и 87 оксидных растворов;

– FTsalt – БД по солям. Содержит данные для 221 чистой соли и 79 растворов, образованных из различных комбинаций катионов и анионов;

– FTmisc – смешанная БД по сульфидам и сплавам;

– FTOxCN – БД по оксикарбонитридным системам;

– FTlite – БД для расчета термодинамического и фазового равновесия в алюминиевых и магниевых сплавах;

– FTnucl – БД, разработанная для атомной отрасли. Содержит данные о свойствах индивидуальных веществ и растворов, состоящих из следующих элементов: (Th, U, Np, Pu, Am)–(Zr, Fe, Ru, Ba)–(Li, Na, K, Rb, Cs)–(C, N, O, I)–(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Содержит данные об оксидах, карбидах, нитридах, карбонитридах Th, U, Np, Pu и Am. Также может использоваться для оценки термодинамического поведения и фазового состояния продуктов деления (Cs, I, Zr, Ru, Ba и Rb), включая благородные газы и конструкционные материалы (Fe, Zr, C). Заявлено, что база данных разработана для исследований современных видов ядерного топлива. Однако в ней отсутствуют сведения о фторидах и хлоридах актинидов, что не позволяет исследовать системы, характерные для перспективных жидкосольевых реакторов, а также ряд радиохимических технологий, в которых применяются фториды и хлориды (например, пирохимические методы переработки отработавшего ядерного топлива);

– FScopp – БД по медным сплавам для температурного диапазона 400–1600°C;

– FSlead – БД по свинцовым сплавам;

– FSstel – БД по сталям, содержащая данные для бинарных сплавов, тройных и ряда четверных систем;

– SGTE 2014 – БД консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe – <http://www.sgte.org>). В базу данных включены 78 элементов, данные по 577 бинарным сплавам, 141 тройной системе и 15 системам более высокого порядка. Также включены данные по 317 растворам и 1166 стехиометрическим интерметаллическим соединениям;

– SGnobl – БД по благородным металлам. Включает данные о 124 растворах и 362 веществах, содержит данные по 223 бинарным сплавам и 130 тройным сплавам.

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ Thermo-Calc

Программный продукт Thermo-Calc предназначен для расчета фазовых диаграмм, фазовых переходов, фазового равновесия и термодинамического анализа. Thermo-Calc может применяться для оценки различных термодинамических систем в области химии, металлургии, материаловедения, разработки сплавов, геохимии, полупроводников в зависимости от типа подключаемой базы данных. Для использования с Thermo-Calc доступны следующие базы данных:

1) Основная БД с данными о веществах и растворах, включающая в себя данные для 4000 конденсированных и газообразных веществ, данные по свойствам растворов, данные по бинарным сплавам;

2) Базы данных Thermo-Calc по свойствам сплавов на железной, никелевой, алюминиевой, титановой, магниевой основе;

3) Базы данных по шлакам, расплавленным солям и ионным системам для некоторых оксидов, сульфидов и нитридов;

4) Базы данных для оценки экологических аспектов (токсичные вещества металлургии и химических процессов) по рециклу, переплавке, спеканию, прокаливанию и горению;

5) Базы данных по водным растворам;

6) Базы данных по ядерным материалам, включающие данные по радионуклидам (596 веществ), окисленным ядерным материалам, системе Ag–Cd–In, системе Si–U–Zr–O;

7) База данных по геохимии, включающая 500 минералов и 46 элементов;

8) База данных по полупроводникам III–V группы.

ОПИСАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ HSC Chemistry

Программный продукт HSC Chemistry предназначен для термодинамических расчетов систем различной сложности, расчетов материальных и тепловых балансов. Имеет развитую БД, содержащую данные о 28000 чистых веществ (в основном органических) и водных растворов из 1419 источников. Данные представлены в виде коэффициентов аппроксимирующего выражения для теплоемкости веществ. Имеется возможность создания пользовательской БД.

ОПИСАНИЕ БАЗ ДАННЫХ MTDATA

Программный продукт MTDATA предназначен для расчета равновесия в многокомпонентной многофазной системе. Имеет доступ к нескольким базам данных Thermo-Calc, так же, как FactSage и Thermo-Calc, может использовать базы данных консорциума SGTE, а также следующие базы данных собственной разработки:

- MTSOL – БД National Physical Laboratory по сталям и сплавам. Включает в себя данные о 423 двойных и тройных системах;
- MTSOLDERS – БД по припоям из сплавов, содержащих следующие элементы: Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ge, In, Pb, Sb, Si, Sn, Zn;
- MTAL – БД по сплавам на алюминиевой основе для системы: Al, Fe, Mg, Mn, Si, Cu, Zn;
- FEDILSOL – БД по разбавленным растворам 26 элементов в жидком железе;
- MTSEMI – БД для системы Al, As, Ga, In, P, Sb;
- NPLOX – БД, которая содержит данные для жидких оксидов и кристаллических фаз для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}-\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
- SALTS – БД по солям, содержащая данные для более чем 140 двойных систем;
- AQDATA – БД, содержит данные о более чем 450 водных растворах;
- HOTAQ – БД, содержит данные о водных растворах железа, хрома, никеля с углеродом и серой до 573 К;
- MTSPCRT – БД по высокотемпературным разбавленным водным растворам, содержащая данные об энтальпии, энтропии, и теплоемкости для 1335 водных растворов.
- MTCHVAL – БД, содержащая данные по разбавленным растворам при комнатной температуре для

моделирования поведения ядерных материалов в окружающей среде;

– MTCORR – БД по системе металл–кислород, например, Cr–Fe–Ni–O, Si–O, Al–O, Mn–O. Применяется для моделирования высокотемпературной коррозии.

ОПИСАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ИВТАНТЕРМО

Программный продукт ИВТАНТЕРМО-онлайн предназначен для расчета равновесного химического состава систем и работы с базой данных термодинамических свойств веществ. Для базы данных разработан Web-интерфейс. БД содержит сведения о более чем 3400 веществах, образованных из 96 химических элементов.

БАЗА ДАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ПРОГРАММНОГО СРЕДСТВА TeDu

БД характеристик веществ программного средства TeDu [6] разработана для обеспечения моделирования технологических процессов ЗЯТЦ информацией о физико-химических свойствах веществ. Физико-химические свойства веществ используются при проведении балансовых расчетов в ПК ВИЗАРТ [8], в автономных моделях технологических процессов и при термодинамическом моделировании в TeDu. При проведении расчетов тепловых и материальных балансов радиохимических технологий рассматриваются несколько сотен веществ (оксиды, нитриды, соли актинидов и продуктов деления, органические экстрагенты, растворы веществ в азотной кислоте и т.п.). При моделировании отдельных технологических процессов количество веществ значительно меньше, а диапазон необходимых свойств веществ шире и зависит от конкретной математической модели. При расчете термодинамически равновесных химически реагирующих систем используется весь диапазон данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, таких как теплоемкость, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса и т.п. Среди термодинамических свойств только два из них являются независимыми (выбор независимых переменных определяется решаемой задачей и предпочтениями исследователей), остальные выражаются в виде функциональных зависимостей, например, скорость звука является производной давления по плотности при постоянной энтропии. Как правило, функциональные зависимости аппроксимируются полиномами,

коэффициенты которых также можно хранить в БД. При экспериментальных исследованиях получают табличные зависимости, например, зависимость плотности от температуры при нормальном давлении. Поэтому в БД TeDu для вещества хранятся данные различных типов – скалярные, табличные и функциональные зависимости.

В БД TeDu внесены данные из опубликованных справочников [9, 10]. Данные из этих справочников обеспечивают возможность проведения термодинамических расчетов самых разнообразных процессов и химических реакций, протекающих с участием широкого круга неорганических и простых органических веществ при температурах от 100 до 20000 К. Позже БД была дополнена данными с коэффициентами аппроксимационной зависимости полиномов. С учетом данных по коэффициентам полиномов в БД внесены данные по термодинамическим характеристикам 19053 веществ и соединений.

Для каждого вещества хранятся следующие физико-химические свойства: структурная формула, химическое название, молекулярная масса, плотность, фазовое состояние, кристаллическая плотность, растворимость, температура плавления, температура плавления, цвет.

Следующая группа хранящихся данных веществ – термодинамические свойства: изобарная теплоемкость, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, энтальпия образования, энергия Гиббса образования, константа равновесия реакции.

Термодинамические свойства хранятся в виде таблиц экспериментальных зависимостей этих свойств от температуры и давления, либо в виде коэффициентов полиномов аппроксимационной зависимости.

Для элементов и изотопов хранится ряд свойств: группа по российской и международной классификации, семейство химических элементов, период, атомная масса, состояние окисления, температура (точка) начала кипения, конфигурация электронов, характеристики явления распада для изотопов, характеристики спектральных линий и т.д.

БАЗА ДАННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ИБРАЭ РАН

Для обеспечения работ, проводимых ИБРАЭ в области атомной энергетики, была разработана база данных материалов SmartDB [11]. База данных хра-

нится в XML-файле. При пополнении БД SmartDB были использованы следующие основные источники:

- БД ИБРАЭ РАН, созданная в рамках проекта совместно с СЕА (Франция) [12], [13];
- БД кода «Сократ», разработанного для анализа тяжелых аварий с потерей теплоносителя [14];
- THERPRO – БД Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) [15];
- INSC Materia, Properties Database – БД по свойствам материалов Международного центра по ядерной безопасности (International Atomic Safety Center, USA) [16];
- БД термодинамических свойств индивидуальных веществ, созданная Институтом высоких температур РАН [17] и другие.

Вся база данных сгруппирована по типам материалов, используемых в атомной промышленности. В настоящее время БД содержит 210 материалов, около 3000 свойств 11 групп материалов: газы, замедлители, защитные материалы, компоненты аэрозольей, конструкционные материалы, оболочки твэлов, поглощающие материалы, продукты окисления, теплоносители, топливо, элементы (элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева).

СРАВНЕНИЕ БАЗ ДАННЫХ

Сравнение основных показателей всех баз данных приведено в табл. 1.

При анализе основных современных баз данных по термодинамическим свойствам веществ выявлено, что большая их часть направлена на решение задач в области материаловедения (построение фазовых диаграмм). Так, базы данных зарубежных программных средств Thermo-Calc, MTDATA, FactSage в основном содержат данные о свойствах сталей и сплавов на основе железа, никеля, алюминия, титана, магния, меди, свинца и благородных металлов. Базы данных этих программных средств в коммерческих целях разбиты на большое количество отдельных узкотематических блоков.

Наиболее обширной БД (более 28000 веществ) обладает программное средство HSC Chemistry. При этом в базе преобладают данные по органическим соединениям. Данные в ней представлены в виде коэффициентов для аппроксимационной зависимости изобарной теплоемкости.

База данных TeDu включает в себя данные из наиболее авторитетных справочных изданий [12, 13], а также данные из более чем 1300 других источников (статьи, справочники). БД имеет более полный охват по объему информации, содержит информацию о приблизительно 19050 индивидуальных веществ, включая простые вещества, соединения двух, трех и четырех элементов. Включены все природные элементы и их соединения. БД включает данные о соединениях с кислородом, водородом и галоидами, серой, азотом и углеродом, тройные оксиды – алюминаты, арсенаты, бораты, хроматы, молибдаты, нитраты, оксигалогениды, фосфаты, титанаты, вольфраматы, селенаты, ванадаты, цирконаты, а также цианиды, гидроксиды, группы силикатов и интерметаллические соединения. Включена информация о большом количестве органических соединений.

БД SmartDB включает в себя данные по свойствам материалов, используемых в атомной промышленности. Содержит 210 материалов, около 3000 свойств газов, замедлителей, защитных материалов, компонентов аэрозолей, конструкционных материалов, оболочек твэлов, поглощающих мате-

риалов, продуктов окисления, теплоносителей, топлива.

Сравнение основных показателей, приведенных в табл. 1, а также наполнения, приведенного в описании баз данных, позволяет сделать вывод о том, что для применения в области термодинамического моделирования наиболее целесообразно использовать БД программ HSC Chemistry и TeDu. БД эти программных продуктов наиболее представительны, могут применяться при расчетах материальных и тепловых балансов, термодинамически равновесных составов сложных многокомпонентных многофазных систем, характерных для радиохимических технологий. Также целесообразно их применение для расчетов параметров, определяющих пожаровзрывобезопасность, ядерную и радиационную безопасность химических процессов и оборудования, технологий переработки ОЯТ, обращения с РАО, фабрикации/рефабрикация ядерного топлива.

При анализе БД выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, органических соединений. Так, в частности, отсутствуют сведения о термодинамических свойствах фторидов и хлоридов америция, кюрия, нептуния, свойствах новых синтезированных

Таблица 1. Сравнение баз данных свойств индивидуальных веществ

Базы данных	Количество пользователей	Количество веществ в БД	Область применения	Возможность расширения
TeDu	Более 30	19050	Расчет материальных балансов, равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности, атомной энергетики и т.п.; анализ пожаровзрывобезопасности химических производств	Есть
SmartDB	Нет данных	3200	Анализ безопасности АЭС	Есть
ИВТАНТЕРМО	Нет данных	3400	Расчет термодинамически равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности	–
Thermo-Calc	Нет данных	6000	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–
MTDATA	Нет данных	2400	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–
HSC Chemistry	Более 20000	28000	Расчет материальных и тепловых балансов, равновесных составов систем любой сложности для химической промышленности	Предусмотрена возможность создания собственной БД пользователя
FactSage	Более 800	17700	Построение фазовых диаграмм двойных, тройных и четверных систем	–

ных органических экстрагентов. Отсутствующие термодинамические свойства предлагается оценивать с использованием алгоритма, приведенного в работе [18], в основе которого лежит метод QSPR (quantitative structure–property relationship – количественное соотношение структура–свойство). Модель использует данные, полученные путем расчета коэффициентов множественной линейной регрессии по результатам обработки термодинамических данных приблизительно 20 тысяч индивидуальных веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ основных показателей рассматриваемых БД позволяет сделать вывод о том, что для использования при моделировании радиохимических технологий наиболее подходят БД программ HSC Chemistry и TeDu. Эти БД могут применяться для расчета материальных и тепловых балансов, равновесных составов сложных систем, и других задач в области моделирования радиохимических технологий переработки ОЯТ, обращения с РАО, фабрикации/рефабрикации ядерного топлива. При анализе БД выявлено отсутствие данных о термодинамических свойствах некоторых соединений актинидов, органических соединений (например, фторидов америция и кюрия, новых синтезированных органических экстрагентов). Отсутствующие термодинамические свойства предлагается оценивать с использованием алгоритма, приведенного в работе [18].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИТЕРАТУРЫ

1. *Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M.-A.* // *Calphad*. 2016. Vol. 54. P. 35.
2. *Andersson J.-O., Helander T., Hoglund L., Shi P., Sundman B.* // *Calphad*. 2002. Vol. 26, N 2. P. 273.
3. *Roine A.*, Outotec HSC Chemistry® 9, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation, 2018.
4. *Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. Robinson J.A.J., Martin S.M.* // *Calphad*. 2002. Vol. 26, N 2. P. 229.
5. *Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R., Lomonosov I.V., Minakov D.V., Morozov I.V., Sineva M.A., Smirnov V.N.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. Vol. 946.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012120>
6. *Пешкичев И.В., Шульц О.В., Пугачев В.Ю., Макеева И.П., Дубосарский В.Г., Паукова А.Е., Кузнецова О.В., Дарина Л.Н., Бочкарева А.А.* // *Вестн. ЮУрГУ ММП*. 2018. Т. 11, № 1. С. 84.
7. *Belikov V.V., Vabishchevich N.P., Vabishchevich P.N., Katishkov U.V., Mosunova N.A.* // *Math. Models Comput. Simul.* 2015. Vol. 7, N 2. P. 92.
8. *Шмидт О.В., Третьякова С.Г., Евсюкова Ю.А., Макеева И.П., Дубосарский В.Г., Пугачев В.Ю., Рыкунова А.А.* // *Атом. энергия*. 2017. Т. 122, № 2. С. 88.
9. *Barin, I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. издание: в 4 т. / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвич и др. М.: Наука, 1982. 3-е изд.
11. *Мосунова Н.А.* Развитие научно-методологических основ и разработка интегрального программного комплекса для моделирования реакторных установок на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями. Дис. ... д.т.н. М.: ИБРАЭ РАН, 2018. С. 333.
12. Development of Data Base for Thermo-Physical Properties of Corium: Pure Components. Report on the Project #3078P, Task 1.1. NSI RAS, 2006.
13. Development of Data Base for Thermo-Physical Properties of Corium: Fitting Models for Pure Components. Report on the Project # 3078P, Task 1.2. NSI RAS, 2007.
14. Интегральный тяжелоаварийный код Сократ [Электронный ресурс]. <http://www.ibrae.ac.ru/contents/267/> Дата обращения 15.04.2022.
15. THERPRO Database [Электронный ресурс]. – <http://therpro.iaea.org> Дата обращения 15.04.2022.
16. INSC Material Properties Database [Электронный ресурс]. <http://www.insc.anl.gov/matprop/> Дата обращения 15.04.2022.
17. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* // *Calphad*. 1999. Vol. 23. P. 173.
18. *Шульц О.В.* // *ЖФХ*. 2019. Т. 93, № 7. С. 963.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719070264>