**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ**

**РАДИОАКТИВНЫЙ ГРАФИТ – АЗОТ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

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

Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира 22,

*E-mail:* [*marat-shavaleev@mail.ru*](mailto:marat-shavaleev@mail.ru)*;*

Уральский государственный аграрный университет, 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. К. Либкнехта 42,

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

Реакторный графит применяется как конструкционный материал, а так же как замедлитель в уран-графитовых реакторах канального типа. Кроме того, реакторный графит используется в качестве блоков отражателя оболочек ТВЭЛов высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторов [1].

В настоящее время наиболее перспективным способом обращения с радиоактивным графитом является сжигание. По оценкам специалистов, утилизация методом сжигания отработанного графита даст в итоге радиоактивные отходы готовые для длительного захоронения объёмом 1-2% от первоначального объёма графита [2].

В работе [3] изучено поведение америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота.

С помощью программного комплекса TERRA рассчитаны теплофизические характеристики системы радиоактивный графит-азот.

Программный комплекс TERRA является дальнейшим развитием пакета программ ASTRA [4,5].

Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объём V, энтропия S, энтальпия I, энергия Гельмгольца F ( F = U - TS), энергия Гиббса G (G = I - TS), внутренняя энергия U. Интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление P, термодинамическая температура T, концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум её характеристической функции. При параметрах U и V для изолированной системы характеристической функцией является энтропия S, а максимум энтропии системы Smax является критерием достижения равновесного состояния.

Изменение удельного объёма равновесной системы при данных температурах в условиях атмосферного давления показывает, что отношение единицы объёма к одному молю вещества системы при повышении температуры возрастает незначительно в виде прямой с углом наклона к оси абсцисс менее 0,01 градуса и изменяется от 0,025 до 0,228 м3/моль.

При увеличении температуры удельная энтропия так же возрастает в виде кривой на которой имеется две точки перегиба (при Т ≈ 1000 K и Т ≈ 2850 К). Первая точка связана с тем, что в интервале 900 – 1050 К происходит уменьшение конденсированных веществ CaC2, Ca3N2, CaCl2. Вторая точка перегиба связана с взаимодействием углерода с азотом, в результате этой реакции образуются газообразные соединения C2N2 и CN.

Полная удельная энтальпия системы увеличивается с ростом температуры преимущественно в виде прямой. При температурах выше 2900 К возрастание удельной энтальпии происходит более интенсивнее, в связи с вступлением конденсированного углерода и азота в реакцию. Полная энтальпия в рассматриваемом температурном диапазоне от 373 до 3273 К увеличивается в 55,8 раз.

При нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота до 2300 К удельное число молей не изменяется. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому уменьшению количества вещества на один килограмм массы в связи с тем, что при этих температурах происходит уменьшение концентрации всех конденсированных веществ и возрастание газообразных.

Изменение удельной внутренней энергии системы показывает, что нагревание радиоактивного графита в атмосфере азота приводит к её линейному возрастанию. При температурах 2900 К и выше изменение удельной внутренней энергии происходит более интенсивнее это связано с изменение баланса углерода, а именно уменьшение концентрации его конденсированной фазы. Внутренняя энергия системы от 373 до 3273 К увеличивается более чем 60 раз.

С ростом температуры теплоемкости увеличивается в виде кривой, на которой имеется две точки перегиба. Первая точка (при Т ≈ 1200К) связана с изменением балансов веществ Ca, Cs, Ni, Am, Cl. Вторая точка перегиба изменения удельной равновесной теплоемкости системы связана с изменением балансов С и N.

Удельная равновесная теплоемкость газовой фазы увеличивается при повышении температуры. Наиболее сильный рост наблюдается интервале от 2850 до 3273 К, что объясняется частичным переходом углерода в газообразное состояние. Общее её возрастание на всем температурном диапазоне составляет около 1,3 раза.

Температурная зависимость удельной газовой постоянной показывает, что данная величина при нагревании до 2373 K не изменяется, дальнейшее нарастание температуры приводит к возрастанию газовой постоянной с 7,42 до 7,55 КДж·моль/К. Резкий рост данного параметра также связан с изменением баланса углерода и азота в рассматриваемой системе.

График зависимости удельной молярной массы газовой фазы схожа с зависимостью удельной газовой постоянной. Так же до температуры 2373 К удельная молярная масса газовой фазы практически не изменяется, при больших температурах молярная масса газовой фазы увеличивается до 0,72 КДж·моль/К вследствие образования газообразных соединений C2N2 и CN.

Зависимость коэффициента теплопроводности веществ находящихся в системе возрастающая, при нагревании происходит возрастание теплопроводности в виде прямой. За весь период нагревания 373-3273 К величина увеличивается в 5,3 раза.

Температурная зависимость массовой доли конденсированной фазы показывает, что при нагревании системы до 2500 К наблюдается, что основную массовую долю составляют вещества в конденсированном состоянии. Дальнейший рост температуры приводит к резкому уменьшению содержания конденсированной фазы и увеличению газовой. Таким образом при температуре свыше 2500 К происходит взаимодействие углерода с азотом с образованием газообразных соединений CN, C2N2 и испарение углерода с образованием газообразного кластера C3.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Н.М. Бескорованный, Б.А. Калин, П.А. Платонов. *Конструкционные материалы ядерных реакторов*. Москва, Энергоатомиздат, 1995.

2. А.А. Цыганов, Е.А. Хвостов, С.Г. Комаров, А.О. Котляровский, А.О. Павлюк, И.В. Шаманин, В.Н. Нестеров. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных уран-графитовых реакторов.// *Известия Томского политехнического университета* **2** (2007) 94-98.

3. М.Р. Шавалеев, Н.М. Барбин, М.П. Дальков, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота // *Техносферная безопасность* **(2) 3** (2014) 73-76.

4. Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах*. М.: Металлургия, 1994.

5. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин. *Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов*. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002.