Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

На правах рукописи

10th

Кобелев Антон Михайлович

КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА В ВОДЯНОМ ПАРЕ И ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Барбин Николай Михайлович

Екатеринбург – 2021

оглавление

BBEJ	ĮЕНИЕ	6
ГЛАЕ	ЗА 1. ГРАФИТ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА И СПОСОБЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТ	КИ . 12
1.1	Характеристика графита ядерного реактора	. 12
1.2	Источники загрязнения реакторного графита	. 15
1.3	Радиационное состояние графита ядерного реактора	. 16
1.4 загр	Радиоактивный изотоп углерода в окружающей среде, факторы эязнения	. 22
1.5	Способы переработки реакторного графита	. 23
ГЛАЕ Р	ЗА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАГРЕВАНИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА В РАЗНЫХ СРЕДАХ	. 30
2.1	Метод термодинамического анализа	. 30
2.2	Результаты термодинамического анализа	. 33
2.1 pe	2.1 Термодинамическое моделирование термических процессов при нагре сакторного графита в парах воды	ве . 33
2.1 pe	2.2 Термодинамическое моделирование термических процессов при нагре сакторного графита в оксидно-солевых системах в разных средах	ве . 45
2.1 pe	2.3 Определение основных реакций и констант равновесия при нагреве сакторного графита в оксидно-солевых системах в разных средах	. 56
ГЛАЕ Р Р	ЗА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ	. 60
3.1	Анализ работ по восстановлению оксидов металлов углеродом	. 60
3.2	Восстановление окислов меди графитом	. 64
3.3	Восстановление окислов никеля графитом	. 73
3.4	Определение плотности экспериментального реакторного графита	. 77
3.5	Технология проведения эксперимента	. 78
3.6	Результаты термического анализа	. 82
3.	6.1 Термограммы нагрева чистых веществ	. 82
3.	6.2 Термограммы нагрева систем без углерода	. 83
3.	6.3 Термограммы нагрева систем с углеродом	. 86
3.7 теор	Сравнительный анализ тепловых эффектов, полученных по результатам ретических расчетов и термограммам	. 94

3.8 Определение теплового эффекта реакции эталонных смесей
3.8.1 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости карбоната натрия Na ₂ CO ₃ 96
3.8.2 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости карбоната натрия К ₂ CO ₃
3.8.3 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости хлорида натрия NaCl
3.8.4 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости Na ₂ CO ₃ 98
3.8.5 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости K ₂ CO ₃ 98
3.8.6 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости NaCl 99
3.9 Расчет энтальпии реакций, протекающих при нагревании систем без участия графита
3.10 Расчет энтальпии реакций, протекающих при нагревании систем с участием графита
3.11 Расчет статистических характеристик, полученных данных 102
ГЛАВА 4. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА В ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ 105
4.1 Краткий обзор термических методов анализа 105
4.2 Кинетика восстановления оксида никеля и меди углеродом 105
4.3 Методика проведения эксперимента 108
4.4 Результаты термогравиметрического исследования 109
4.5 Анализ теоретических(расчетных) и экспериментальных данных для оксидов меди и никеля при их взаимодействии с углеродом 113
4.6 Исследование механизма протекаемых реакций в системах с оксидами меди и никеля
ГЛАВА 5. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА
5.1 Переработка реакторного графита в расплаве солей 121
5.2 Технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом (Ч.1)
5.3 Предлагаемая схема солевой установки125
5.4 О газогенераторной переработке углеродосодержащих материалов 126
5.5 Существующие схемы газификации углеродосодержащих материалов 127
5.6 О газогенераторной переработке реакторного графита 135

5.7 Определение оптимальной температуры газогенераторной переработки
реакторного графита
5.8 Технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом (Ч.2)
5.9 Предлагаемая схема газогенераторной установки 143
5.10 Расчет активности радиоактивного газа 144
5.11 Расчет количества радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита комбинированным способом
5.12 Описание программного обеспечения «Модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной печи (ГРАФИТ-ГАЗ)»
5.13 Математическая модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной установке
5.14 Расчет тепловых эффектов для реакций газогенерации 155
5.14.1 Расчет тепловых эффектов реакций для стандартных условий 155
5.14.2 Расчет тепловых эффектов реакций для температуры 873 К с применением уравнения Кирхгофа157
5.14.3 Расчет тепла, затрачиваемого на нагрев водяного пара
5.14.4 Расчет теплоты сгорания полученного генераторного газа
5.15 Технико-экономические оценки производства электрической энергии газотурбинной и газопоршневой установками при использовании генераторного газа
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 171
Приложение А. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов для разных систем
Приложение Б. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия для разных систем
Приложение В. Термограммы нагрева различных систем
Приложение Г. Температурные точки взаимодействия оксидов металлов с углеродом
Приложение Д. Результаты вычислений статистических характеристик
Приложение Е. Зависимость окисления графита от времени при разных температурах для различных систем
Приложение Ж. Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах для разных систем

Приложение И. Предлагаемая схема солевой установки по переработко	2
реакторного графита	
Приложение К. Матрица сравнения показателей различных газогенера	торов 256
Приложение Л. Предлагаемая схема газогенераторной установки по по реакторного графита	ереработке 258
Приложение М. Внедрение результатов работы	

введение

Актуальность темы исследования. Около 10% доли в мировом производстве энергии занимают атомные электростанции, которые вносят свою долю в борьбе с глобальным потеплением, что предотвращает выброс в атмосферу около 32 млрд. тонн CO₂. Всего в мире эксплуатируется 450 ядерных энергоблоков общей электрической мощностью 398 ГВт. В России на 10 атомных станциях в промышленной эксплуатации находятся 36 энергоблоков (21 энергоблок с реакторами типа ВВЭР (3 энергоблока с ВВЭР-1200, 13 энергоблоков с ВВЭР-1000 и 5 энергоблоков с ВВЭР-440); 13 энергоблоков с канальными реакторами (10 энергоблоков с реакторами типа РБМК-1000 и 3 энергоблока с ЭГП-6); 2 энергоблока с реакторами на быстрых нейтронах с натриевым охлаждением (БН-600 и БН-800). Общая электрическая мощность всех энергоблоков – 30,25 ГВт [1].

Одно из основных преимуществ атомной энергетики – ее относительная низкая стоимость. Однако в стоимость эксплуатации не закладываются затраты на исследования, аварийные затраты, расходы на вывод из эксплуатации реакторов, хранение ядерных отходов.

К настоящему моменту ведутся работы по выводу из эксплуатации следующих уран-графитовых реакторов: Обнинской АЭС, Белоярской АЭС, Билибинской АЭС, Ленинградской АЭС. В ближайшее время ресурс энергетических уран-графитовых установок в России закончится (год остановы последнего энергоблока – 2035 г.) [2].

По разным оценкам, суммарное количество облученного реакторного графита в России достигает 60 тыс. т. Помимо России, проблема обращения с облученным реакторным графитом актуальна для Великобритании, где его накоплено более 77 тыс. т., США –50 тыс. т. и Франции – 23 тыс. т. Общее количество накопленного во всем мире облученного графита составляет около 250 тыс. т. [2].

Облученный графит несет потенциальную опасность людям и окружающей среде. В составе графитовых изделий накапливаются долгоживущие радионуклиды

(¹⁴C, ³⁶Cl). Особо опасными радиоактивными веществами, присутствующими в реакторном графите, являются изотопы урана [2].

В настоящий момент в мире не существует окончательного принятого решения по проблеме утилизации отработанного графита. Одним из решений данной проблемы является его сжигание [2, 3].

Предлагаются разные способы сжигания графита: традиционное, в кипящем слое, беспламенное окисление в расплаве солей (ОРС). По оценке специалистов, сжигание отработанного графита даст в итоге твердые радиоактивные отходы, готовые для длительного захоронения, объемом 1-2 % от первоначального объема графита [4].

Для совершенствования (уменьшение рабочей температуры переработки, замена оксида свинца первого класса опасности на оксиды меди и никеля второго класса опасности) и удешевления технологии переработки реакторного графита, исследовалась возможность применения комбинированного способа, а именно: переработка внешнего наиболее радиоактивного слоя графитовых блоков в оксидносолевых расплавах и газогенераторная переработка менее радиоактивной внутренней части графитовых блоков с получением электрической энергии.

Степень разработанности темы исследования. Проблемами утилизации реакторного графита уран-графитовых реакторов занимались: А.А. Цыганов, В.И. Хвостов, Е.А. Комаров, С.Г. Котляревский, А.О. Павлюк, И.В. Шаманин, В.Н. Нестеров, М.А. Туктаров, Л.А. Андреева, А.А. Роменков, Ј. Liu, Е.Д. Домашев, В.М. Симановский, А.В. Бушуев, Ю.М. Верзилов, В.Н. Зубарев, Т.Б. Алеева, А.Ф. Кожин, Н.А. Гирке, В.П. Рублевский, О.А. Ярмоленко, В.П. Александров, И.М. Завьялова, Н.А. Сударева, Б.К. Былкин, Г.Б. Давыдова, А.В. Краюшкин, В.А. Шапошников, Е.Г. Кудрявцев, И.В. Гусаков-Станюкович, Е.Н. Камнев, Л.П. Синельников, О.К. Карлина, R. Такаhashi, М. Тоуаhara, S. Maruki, H. Ueda, О.К. Карлина, В.Д. Багаев, И.И. Баранов, Ю.И. Кабанов, И.Д. Куликов, В.Д. Сафутин, В.И. Буланенко, В.В. Фролов, А.Г. Николаев, А.Г. Кохомский, В.И. Бойко, В.В. Шидловский, П.М. Гаврилов, И.В. Шаманин, А.В. Ратман, М. Dubourg, А.М. Михайлец, Е.В. Беспала, А.М. Изместьев и др. Термодинамические исследования различных систем проводили: Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов, Н.А. Ватолин, Г.В. Белов, Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев и др. Работы по восстановлению оксидов металлов углеродом проводили: W. Bouklon, R. Durrer, T. Springorum, A. Krupowsky, G. Tamman, А.Я. Зворыкин, А.А. Байков и А.С. Тумарев, Л. Грюнер, И.А. Соколов, А.А. Байков, М.А. Павлов, О.А. Есин, П.В. Гельд, С.Т. Ростовцев, Г.И. Чуфаров, В.П. Елютин, Б.В. Львов, В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, М.С. Курчатов, А.Л. Цефт, И.В. Рябчиков, М.М. Павлюченко, И.Ф. Кононюк, А.Е. Переверзев, А.К. Ашин, С.Т. Ростовцев, О.Л. Костелов, Е.П., Татиевская, М.Г. Журавлева, Б.Д. Авербух, С.С. Лисняк, В.К. Антонов, В.Н. Богословский, Н.М. Стафеева, К. Кodera, I. Kusunoki, S. Shimizu, Х.К. Аветисян, В.Ф. Вебер и др.

Цель работы. создание комбинированного способа переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.

В соответствии с поставленной целью были сформированы следующие задачи:

1. провести обзор и анализ существующих способов переработки реакторного графита, выбрать методики исследований и исследуемые системы;

2. провести термодинамический анализ термических процессов для следующих систем: реакторный графит (C) – пары воды, CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ (CuO – C – NaCl – KCl, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃, NiO – C – NaCl – KCl) – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона);

3. провести термический и термогравиметрический анализ процесса взаимодействия реакторного графита с оксидно-солевыми расплавами;

4. на основе полученных результатов обосновать применение комбинированного способа переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что впервые:

1. расширен состав оксидно-солевых систем, применяемых для переработки реакторного графита;

2. получены новые данные об образующихся химических соединениях, о температурных интервалах фазовых состояний радионуклидов присутствующих в реакторном графите для следующих систем: реакторный графит (C) – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона), CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ (CuO – C – NaCl – KCl, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – K₂CO₃ – K₂CO₃ – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – KCl – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – KCl – NaCl – KCl – XaCl – XaCl – KCl – XaCl – XaCl – KCl – XaCl – XaC

3. получены новые сведения о влиянии анализируемых оксидно-солевых систем на температурный режим переработки реакторного графита;

4. получены новые данные об окислении и о скорости окисления графита в рассматриваемых оксидно-солевых системах;

5. разработан комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах, разработана технологическая схема и конструкции установок.

Теоретическая и практическая значимость. С помощью метода термодинамического моделирования определен равновесный состав систем реакторный графит – пары воды, реакторный графит – оксидно – солевые расплавы – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона). Проведен комплекс экспериментальных исследований: термический и термогравиметрический анализ взаимодействия реакторного графита с оксидами металлов и солевыми расплавами. Разработан комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидносолевых расплавах. Разработаны конструкции установок по переработке реакторного графита. Разработаныя компьютерная программа «Модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной печи (ГРАФИТ – ГАЗ)» используется при подготовке специалистов направления «Пожарная безопасность» Уральского института ГПС МЧС России. Основные научные положения диссертационного исследования могут пополнить справочные данные.

Методология и методы диссертационного исследования. Расчет равновесного состава фаз и параметров равновесия исследуемых систем проводили при помощи программы TERRA с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО и HSC. Термический анализ процессов,

протекающих при нагреве, проводили в нагревательной печи шахтного типа с использованием контрольно-измерительного комплекса. Контрольно-измерительный комплекс состоял из следующего оборудования: – модуль аналого-цифрового и цифро-аналогового преобразователя сигнала (ZET220); –персональный компьютер со специальным программным обеспечением; – хромель-алюмелевые термопары (ГОСТ Р 8.585-2001); – лабораторные весы METLER TOLEDO. Термогравиметрический анализ проводился в закрытой муфельной печи с горизонтальной загрузкой (SNOL 30/1100).

Положения, выносимые на защиту:

– результаты термодинамического анализа нагревания реакторного графита для следующих систем: реакторный графит (C) – пары воды, CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ (CuO – C – NaCl – KCl, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃, NiO – C – NaCl – KCl) – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона);

 результаты термического исследования взаимодействия реакторного графита с оксидно-солевыми расплавами;

 результаты термогравиметрического исследования окисления реакторного графита в оксидно-солевых расплавах;

 комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах.

Достоверность полученных результатов. Достоверность обеспечивается использованием современных математических методов и программных комплексов, апробированных методик измерений при проведении экспериментальных исследований, хорошим согласованием полученных результатов с экспериментальными данными.

Апробация работы. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019667735 «Модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной печи». Заявка №20196666648 от 18 декабря 2019 г. Дата гос. Регистрации: 26 декабря 2019 г.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, симпозиумах и семинарах: Международная научно-практическая конференция «Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло», посвящённая 150-летию со дня рождения Владимира Ефимовича Грум-Гржимайло, 2014 г., Екатеринбург, Всероссийская конференция XXXI «Сибирский теплофизический семинар», 2014 г., Новосибирск, Всероссийский семинар с международным участием «Радиационная и промышленная экология», г. Ростов-на-Дону, 2016 г., 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 2016 г., г. Москва, г. Троицк, ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, V Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», г. Томск, 2016 г, Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», 9 семинар «Термодинамика и материаловедение». Сателлит 22 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 2016 г., Всероссийская конференция «ХХХІІІ Сибирский теплофизический семинар», г. Новосибирск, 2017 г., Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018», г. Севастополь, 2018 г., Всероссийская научная конференция с международным участием «Семинар вузов по теплофизике и энергетике», г. Санкт-Петербург, 2019 г., IV-Конгресс «Техноген-2019» «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», г. Екатеринбург, 2019 г., Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», г. Екатеринбург, 2020 г.

По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, включая 10 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Из них 9 публикаций входят в международные базы данных Scopus и Web of Science.

ГЛАВА 1. ГРАФИТ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА И СПОСОБЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

1.1 Характеристика графита ядерного реактора

Ядерная энергетика обладает практически неограниченным топливным ресурсом в отличие от традиционной углеводородной энергетики [1].

В настоящее время существуют три основополагающие проблемы, определяющие отношение общества к развитию ядерной энергетики как к потенциально опасной технологии: риск тяжелых аварий, обращение с радиоактивными отходами (в том числе и с отработавшим ядерным топливом), нераспространение делящихся материалов (риск глобального ядерного терроризма) [1].

Отработавшее ядерное топливо в отличие от радиоактивных отходов после переработки может служить новым ядерным топливом для АЭС. Специфика РАО состоит в том, что в настоящее время единственным приемлемым способом их относительного обезвреживания является хранение в течение длительного времени в целях распада содержащихся в них радионуклидов [1].

Необходимая продолжительность хранения РАО:

 до 300 лет – для отходов низкого и среднего уровней активности, содержащих продукты активации;

до 1000 лет – для высокоактивных отходов, содержащих долгоживущие продукты деления;

– более 1000 лет – для отходов, содержащих трансурановые элементы (Np, Pu, Am, Cm и др.) [1].

Количество высокоактивных отходов составляет менее 1 % общего количества РАО. Среди всей массы накопленных РАО графит занимает особое место. После длительного облучения графит не приобретает никаких свойств, которые могли бы ему создать область полезного применения [4].

Графит используется в виде несменяемых изделий (в виде графитовых блоков) и сменяемых элементов: колец контакта между кладкой и технологическими каналами, втулок тепловыделяющих сборок (TBC), вытеснителей стержней системы управления и защиты (СУЗ) и др. [2].

В России было построено 13 промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР), уран-графитовый реактор (УГР) АМ («Атом мирный») Первой в мире АЭС, 2 УГР АМБ-100 («Атом мирный большой») и АМБ-200 Белоярской АЭС, 4 УГР типа ЭГП (энергетический гетерогенный петлевой) Билибинской АЭС, 11 реакторов РБМК Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС. В настоящее время ведутся работы по выводу из эксплуатации ПУГР, Обнинской АЭС, Белоярской АЭС, Билибинской АЭС, Ленинградской АЭС. Завершается срок эксплуатации энергетических УГР РБМК и ЭГП (таблица 1.1) [2].

Тип реактора	Мощность, МВт	Масса графито- вой кладки, т	Масса смен- ного графита, т	Время работы, лет, год ввода /останова
AM	5	41	20	48, 1954/2002
АМБ-100	100 (286)	813	62	17, 1964/1981
АМБ-200	200	813	62	22, 1967/1989
1 Блок БиАЭС	12	133	41,2	40, 1973/2018
2 Блок БиАЭС	12	133	41,2	40, 1974/2019
3 Блок БиАЭС	12	133	41,2	40, 1975/2020
4 Блок БиАЭС	12	133	41,2	40, 1976/2021
1 блок ЛАЭС	1000	1798	840	40, 1973/2018
2 блок ЛАЭС	1000	1798	840	40, 1976/2021
3 блок ЛАЭС	1000	1798	840	40, 1979/2024
4 блок ЛАЭС	1000	1798	840	40, 1981/2026
1 блок САЭС	1000	1798	360	40, 1982/2027
2 блок САЭС	1000	1798	360	40, 1985/2030
3 блок САЭС	1000	1798	360	40, 1990/2035
1 блок КуАЭС	1000	1798	720	40, 1976/2021
2 блок КуАЭС	1000	1798	720	40, 1979/2024
3 блок КуАЭС	1000	1798	720	40, 1983/2028
4 блок КуАЭС	1000	1798	720	40, 1985/2030

Таблица 1.1 – Энергетические уран-графитовые реакторы АЭС России

Суммарное количество облученного реакторного графита в России составляет около 60 тыс. тонн. Помимо России проблема обращения с облученным реакторным графитом актуальна для Великобритании – более 86 тыс. тонн, для США – более 55 тыс. тонн и Франции – более 23 тыс. тонн. Общее количество накопленного во всем мире облученного графита составляет около 250 тыс. тонн [2].

Обращение с облученным графитом, в том числе его кондиционирование для целей захоронения является одной из критических задач.

Решение вопроса по захоронению, усугубляется наличием в составе графитовых изделий долгоживущих радионуклидов (например, период полураспада ³⁶Cl – 0,3·10⁶ лет и т. д.), а также тем, что графит является пожароопасным материалом с высокой удельной теплотой сгорания. Этот акт усугубляется наличием в облученном графите запасенной энергии Вигнера [2].

В настоящий момент в мире не существует окончательного принятого решения по проблеме утилизации отработанного графита [3].

В ФЗ РФ «Об обращении с радиоактивными отходами и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» №190 от 11.07.2011 установлено, что окончательной стадией обращения с РАО является захоронение. Такие факторы, как, технико-экономическое обоснование, расположение ядерной установки, наличие транспортной инфраструктуры от ядерной установки к приповерхностному пункту захоронения радиоактивных отходов, радионуклидный состав отходов и другие определяют выбор стратегии обращения с реакторным графитом уран-графитовых реакторов – захоронение «на месте», захоронение в приповерхностном или глубинном пункте захоронения РАО [5].

В соответствии с Постановлением Правительства РФ №1069 от 19.10.2012 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» графит кладок УГР (при отсутствии просыпей ядерного топлива) относится к классу 2 удаляемых твердых РАО (долгоживущие

отходы средней категории активности с периодом полураспада отдельных радионуклидов более 30 лет) и подлежат захоронению в пунктах глубинного захоронения РАО (ПГЗРО) без предварительной выдержки в целых снижения их тепловыделения. Аварийный графит, содержащий просыпи ядерного топлива, будет относиться к классу 1 и также подлежит захоронению в ПГЗРО [2, 6]. Пунктов захоронения нет не только в России, но и нигде в мире. Принято решение о создании подземной исследовательской лаборатории в Нижнекамском горном массиве в гранитных породах Красноярского края на глубине 475 м. Будут загружены имитаторы по тепловыделению и по другим физическим свойствам РАО и в течение длительного времени будут проводиться исследования. Подземная лаборатория начнет функционировать только в 2025 году, если испытания пройдут успешно, то захоранивать РАО начнут только к 2040 году [7].

1.2 Источники загрязнения реакторного графита

Активность графита активной зоны реактора обусловлена: нейтронной активацией углерода графитовой матрицы; загрязнением графита продуктами активации газа, заполняющего кладку; попаданием в кладку теплоносителя, продуктов эрозии и коррозии; попаданием в кладку продуктов деления и ядерного топлива в случае «мокрой» аварии [1].

Уровень активации графита нейтронами зависит от его химического состава, продолжительности облучения, потока и спектра нейтронов [1].

Активируемыми примесями в газах являются ³H, ¹⁴C, ³⁶Cl, ⁴¹Ar, ¹³N, ¹⁶N [1].

По оценочным данным количество теплоносителя, поступающего в кладку, составляет около 10 кг/ч. К окончанию эксплуатации реактора накопление активности в кладке составит для 137 Cs от 0,02 до 0,2 Ки, для 60 Co от 0,001 до 0,01 Ки.

T.e. вклады ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co в гамма-активность графита за счет протечек незначительны. Тритий может попадать в кладку при поступлении воды из негерметичных технологических каналов [1].

Радиоактивными продуктами коррозии и эрозии, загрязняющими графит при взаимном контакте его с элементами конструкций (каналами, штангами, опорами и др.) в основном являются радиоизотопы циркония и ниобия, концентрация которых невелика [1].

Загрязнение графита топливной композицией и продуктами деления при «мокрых» авариях происходит за счет поступления в кладку гамма-излучающих нуклидов: ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁵⁵Fe, ¹⁵⁴Eu, ¹⁵⁵Eu, ¹⁵¹Sm, ²⁴⁴Cm, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²³⁹Pu, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr и пр. Чаще такое загрязнение наблюдается на поверхности графитовых блоков. Примером такого загрязнения является опыт работы реактора АМБ-100 Белоярской АЭС. Реактор за 17 лет эксплуатации был остановлен 223 раза из-за аварий ТВС. Общая масса просыпей топлива в кладке составила 160 кг [1].

1.3 Радиационное состояние графита ядерного реактора

В работе [8] определена активность и нуклидный состав радиоактивных загрязнений в реакторном графите кладки блока для разработки радиационно-безопасной технологии демонтажа графитовой кладки. Для получения данных были отобраны девять образцов проб графита [8].

Радиационный фон гамма-излучения над реактором АМБ-100 (без установленной защиты) на высоте 1 м от пола ЦЗ составляет 50-150 мР/ч. Для снижения мощности дозы реактор закрыт блоками групповой защиты. В 1988 году НИКИЭТ проведено детальное изучение загрязнения графитовой кладки реактора. С помощью гамма-дозиметра измерена мощность дозы гамма-излучения по высоте ячеек графитовой кладки. Установлено, что мощность дозы по ячейкам находится в диапазоне от 10⁻² до 10³ мР/с. Основной вклад в мощность дозы вносит гамма-излучение Cs-137 с энергией 661 кэВ [8].

Были выбраны ячейки 06-31, 23-21, 26-05, 18-22, 34-14, 19-11, 31-24 (в этих ячейках образцы отбирали на глубине 9,0 м) и ячейки 18-22, 19-11 (пробы взяты на глубине 12,0 м). Всего отобрано девять образцов, 2 – из ячеек, в которых не было аварий с ТВС (ячейки 06-31, 23-21), 3 – из ячеек, в которых произошли «сухие» аварии с ТВС (ячейки 18-22, 26-05), 3 – из ячеек, в которых произошли «мокрые» аварии с ТВС (ячейки 19-11, 34-14). Один образец отобран из ячейки, в которой зафиксирована максимальная плотность потока нейтронов [8].

Отобранные образцы имели форму цилиндров диаметром 10 мм и высотой 25 мм. Результаты исследований приведены в таблице 1.2 [8].

	Мошность	Плотность	γ- ai	ктивность, Ки	/см ³	$\Delta - \alpha r T \mu P$ -
Номер ячейки	дозы, мкР/с	потока бета- частиц, част./см ² ·мин.	Cs-137	Cs-134	Co-60	ность, Ки/см ²
18-22	0,2	3200±200	$2 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	8,1 · 10 ⁻⁸	$2,8 \cdot 10^{-11}$
18-22	0,01	260±50	4 · 10 ⁻⁷	6,6 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁸	менее 1,4 · 10 ⁻¹¹
19-11	0,2	1500±100	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
19-11	0,1	620±50	1,8 · 10 ⁻⁶	3 · 10 ⁻⁸	9,6 · 10 ⁻⁸	менее 1,4 · 10 ⁻¹¹
26-05	0,5	3710±100	$6,4 \cdot 10^{-6}$	6,6 · 10 ⁻⁸	10-8	$3,1 \cdot 10^{-11}$
31-24	2,1	6510±200	$2 \cdot 10^{-5}$	3,3 · 10 ⁻⁷	10-8	менее 1,4 · 10 ⁻¹¹
06-31	0,1	130±20	$2 \cdot 10^{-7}$	менее 10 ⁻⁸	1,9·10 ⁻⁸	менее 1,4 · 10 ⁻¹¹
23-21	0,1	520±40	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3.10^{-8}$	$2,3.10^{-8}$	$2,8\cdot 10^{-11}$
34-14	0,1	620±70	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5,6.10-8	7,3.10-9	$2,9.10^{-11}$

Таблица 1.2 – Активность образцов графита из активной зоны реактора АМБ-100.

Согласно данным таблицы 1.2 максимальная активность находится в образце из ячейки 31-24 и составляет по Cs-137 2·10⁻⁵, Cs-134 – 3,3·10⁻⁷ Ки/см³ [8].

Мощность дозы гамма-излучения от образца на расстоянии 10 мм составила 2,1 мкР/с. Вклад гамма-излучения Cs-137 – 96% и Cs-134 – 4%. По результатам измерения мощности дозы гамма-излучения, активность Cs-137 в образце составляет 2,2·10⁻⁵ Ки [8].

На стадии разработки методики сортировки графита по значениям активности целесообразно принять, что максимальная активность Cs-137 в графите составляет (2±0,2)·10⁻⁵ Ки/см³, минимальная – (2±0,2)·10⁻⁷ Ки/см³. В предположении, что активность по графиту распределена равномерно (что не вполне корректно), значения активности в блоках находятся в пределах от (4,4±0,25)·10⁻³ до (4,4±0,25)·10⁻¹ Ки [8].

Твердые радиоактивные отходы в зависимости от дозы на расстоянии 10 см от поверхности подразделяются на три группы: 1 группа – до 0,3 мЗв/ч (до 2,4 мкР/с); 2 группа – от 0,3 до 10 мЗв/ч (от 0,084 до 2,8·10² мкР/с); 3 группа – свыше 10 мЗв/ч (свыше 2,8·10² мкР/ч) [8].

Согласно оценочным значениям мощности дозы гамма-излучения, основная масса графитовых блоков из кладки активной зоны АМБ-100 – активные отходы 3 группы [8].

В рамках проведенной работы в отобранных образцах графита концентрация С-14 и Н-3 не измерялась, однако в 1991 году во ВНИПИЭТ в целях уточнения содержания в кладке С-14 были отобраны 17 аналогичных образцов графита из различных ячеек кладки реактора АМБ-100 (таблица 1.3) [8].

Таблица 1.3 – Активность трития и углерода-14 в активной зоне и в отражателе АМБ-100.

Часть графито-	Удельная акт	ивность, Ки/кг	Полная акт	ивность, Ки
вой кладки	H-3	C-14	H-3	C-14
Активная зона	2,1 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻⁴	76	1120
Отражатель	6,3 · 10 ⁻⁵	9,3 · 10 ⁻⁴	23	330
Всего в кладке	-	-	99	1450

Произведено сравнение данных таблицы 1.3 с результатами, полученными для уран-графитовых реакторов АВ-2 и ЭИ-2. Выбирались образцы из центральной

части активной зоны. Облучение графита длилось 25-30 лет; плотность потока нейтронов достигала 8·10¹³ нейтр/см²·с а флюенс – 10²³ нейтр/см². Во время работы реакторов графит находился в защитной азотной среде, максимальная температура достигала 650 °C (таблица 1.4) [8].

Таблица 1.4 – Активность трития и углерода-14 в графите реакторов AB-2 и ЭИ-2, Ки/кг.

Нуклид	Реактор АВ-2	Реактор ЭИ-2
H-3	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-6}$
C-14	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Анализ данных таблиц 1.3, 1.4 показывает, что активность H-3 реактора AMБ-100 на два порядка выше, чем активность H-3 в реакторах AB-2 и ЭИ-2. Активность C-14 в реакторе AMБ-100 на один порядок выше, чем в реакторах AB-2 и ЭИ-2 [8].

В работе [8] исследовано распределение активности Cs-137 по глубине графита путем измерения активности этого радионуклида по длине отобранного образца. Для проведения измерений был взят наиболее активный образец графита из ячейки 31-24. Распределение загрязнения Cs-137 по глубине с хорошей точностью описывается экспоненциальным законом, т.е. проникновение Cs-137 в глубь графита происходило за счет диффузионного процесса. Получено значение константы релаксации – 0,028 см⁻¹. Следовательно при снятии внутреннего слоя в графитовом блоке на глубину 2,5-3 мм активность Cs-137 уменьшается не более чем в два раза [8].

В работе [9] приведены удельные активности радиоактивного графита кладки АМБ-100 через 10-15 лет после его останова. Активность по углероду-14 составит – (0,2-6,3)·10⁻³ Ки/кг для отражателя и (5,6-6,3)·10⁻³ Ки/кг – для графита активной зоны [9].

В работе [10] приведен расчетный анализ активации графита кладки реактора РБМК Ленинградской АЭС. Облучение графитовой кладки нейтронами приводит к накоплению в ней радиоактивных ядер, причем результирующая активность

определяется присутствием в графите примесей. Величина активности зависит от начальной концентрации примесей, длительности облучения, плотности потока нейтронов и их энергетического спектра [10].

Состав примесей зависит от исходного сырья и способа производства графита и может изменяться в широких пределах. В таблице 1.5 показан начальный элементный состав графита, основанный на справочной информации о содержании примесей, полученной методом радиохимического анализа [10].

Элемент	% (масс.)	Элемент	% (масс.)
Fe	0,6.10-3	0	1,8.10-3
Mg	$0,5 \cdot 10^{-4}$	N	$4 \cdot 10^{-4}$
Mn	$0,5 \cdot 10^{-4}$	Ag	2.10-6
Al	$0,2 \cdot 10^{-3}$	Li	10-3
Ti	$0,8 \cdot 10^{-4}$	Со	1,2.10-6
Cu	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Zr	$7 \cdot 10^{-4}$
Ni	3.10-5	Cl	3.10-3
Ca	10-3	Cd	1,5.10-4
В	0,3.10-3	C	OCT.
Н	1,1.10-3		

Таблица 1.5 – Начальный состав графита

Расчеты активности графита проводились в программе CHAIN, в которой моделируется изменение изотопного состава материала в результате облучения нейтронами и радиоактивного распада. При помощи программы MCNP получен спектр нейтронов (69 групп) необходимый для расчетов в программе CHAIN [10].

В материале кладки, в результате ядерных переходов, происходящих при взаимодействии с нейтронами и при последующем радиоактивном распаде, образуется большое количество разных нуклидов. В расчетные цепочки вовлечено около 130 нуклидов, из которых более 50 являются нестабильными. Большинство из них образуется в пренебрежимо малых количествах, не оказывающих влияния на суммарную активность [10].

Основной вклад в активность облученного графита вносят следующие нуклиды: ³H, ¹⁴C, ⁴¹Ca, ⁵⁴Mn, ⁵⁵Fe, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ^{110m}Ag, ^{113m}Cd. Из приведенных нуклидов ³H, ¹⁴C, ⁶³Ni являются чистыми β -излучателями [10]. В таблице 1.6 приведена средняя по графитовому блоку активность по основным нуклидам. Расчет потока нейтронов проводился при средних параметрах ячейки [10].

Thursday	Нуклид								
т выдержки	³ H	^{14}C	⁴¹ Ca	⁵⁴ Mn	⁵⁵ Fe	⁵⁹ Fe	⁶⁰ Co		
1 сут	$1,41 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$8,78 \cdot 10^2$	$1,28 \cdot 10^5$	$9,57 \cdot 10^3$	$5,29 \cdot 10^4$		
30 сут	$1,41 \cdot 10^{7}$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$8,23 \cdot 10^2$	$1,25 \cdot 10^5$	$6,09 \cdot 10^3$	$5,29 \cdot 10^4$		
90 сут	$1,39.10^{7}$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$7,21 \cdot 10^2$	$1,2.10^{5}$	$2,39 \cdot 10^3$	$5,12 \cdot 10^4$		
180 сут	$1,37 \cdot 10^{7}$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$5,91 \cdot 10^2$	$1,13 \cdot 10^5$	$5,92 \cdot 10^2$	$4,96 \cdot 10^4$		
270 сут	$1,35 \cdot 10^{7}$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$4,83 \cdot 10^2$	$1,06 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^2$	$4,8.10^4$		
1 год	$1,34 \cdot 10^{7}$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$3,92 \cdot 10^2$	$9,92 \cdot 10^4$	$3,3.10^{1}$	$4,64 \cdot 10^4$		
2 года	$1,26 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^2$	$1,74 \cdot 10^2$	$7,69 \cdot 10^4$	1,12.10-1	$4,07 \cdot 10^4$		
3 года	$1,19.10^{7}$	1,25.105	$3,83 \cdot 10^2$	$7,75 \cdot 10^{1}$	$5,97 \cdot 10^4$	3,8.10-4	$3,57 \cdot 10^4$		
т	Нуклид								
Т			Нук	лид			Полная		
Твыдержки	⁵⁹ Ni	⁶³ Ni	Нук ⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	^{110m} Ag	^{113m} Cd	Полная		
Т _{выдержки} 1 сут	⁵⁹ Ni 2,32·10 ¹	⁶³ Ni 5,36·10 ³	Нук ⁹⁵ Zr 1,1·10 ⁴	⁹⁵ Nb 9,43 · 10 ³	^{110m} Ag 2,68·10 ¹	^{113m} Cd 2,52·10 ³	Полная 1,45·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут		⁶³ Ni 5,36·10 ³ 5,36·10 ³	Нук ⁹⁵ Zr 1,1·10 ⁴ 8,01·10 ³	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³	^{110m} Ag 2,68·10 ¹ 2,48·10 ¹	^{113m} Cd 2,52·10 ³ 2,51·10 ³	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут 90 сут		⁶³ Ni 5,36·10 ³ 5,36·10 ³ 5,35·10 ³	Нук ⁹⁵ Zr 1,1·10 ⁴ 8,01·10 ³ 4,19·10 ³	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³ 6,7·10 ³	$ \begin{array}{r} ^{110m} Ag \\ 2,68 \cdot 10^1 \\ 2,48 \cdot 10^1 \\ 2,1 \cdot 10^1 \end{array} $	^{113m} Cd 2,52·10 ³ 2,51·10 ³ 2,49·10 ³	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷ 1,42·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут 90 сут 180 сут		$ \begin{array}{r} ^{63}\text{Ni} \\ 5,36 \cdot 10^3 \\ 5,36 \cdot 10^3 \\ 5,35 \cdot 10^3 \\ 5,34 \cdot 10^3 \\ \end{array} $	Нук ⁹⁵ Zr 1,1·10 ⁴ 8,01·10 ³ 4,19·10 ³ 1,59·10 ³	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³ 6,7·10 ³ 3,07·10 ³	$ \begin{array}{r} {}^{110m}\text{Ag} \\ 2,68 \cdot 10^1 \\ 2,48 \cdot 10^1 \\ 2,1 \cdot 10^1 \\ 1,63 \cdot 10^1 \end{array} $	^{113m} Cd 2,52·10 ³ 2,51·10 ³ 2,49·10 ³ 2,46·10 ³	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷ 1,42·10 ⁷ 1,4·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут 90 сут 180 сут 270 сут		$ \begin{array}{r} ^{63}\text{Ni} \\ 5,36 \cdot 10^3 \\ 5,36 \cdot 10^3 \\ 5,35 \cdot 10^3 \\ 5,34 \cdot 10^3 \\ 5,34 \cdot 10^3 \\ 5,34 \cdot 10^3 \\ \end{array} $	Hyk 95Zr 1,1 \cdot 10 ⁴ 8,01 \cdot 10 ³ 4,19 \cdot 10 ³ 1,59 \cdot 10 ³ 5,96 \cdot 10 ²	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³ 6,7·10 ³ 3,07·10 ³ 1,24·10 ³	$ \begin{array}{r} {}^{110m}\text{Ag} \\ 2,68 \cdot 10^1 \\ 2,48 \cdot 10^1 \\ 2,1 \cdot 10^1 \\ 1,63 \cdot 10^1 \\ 1,27 \cdot 10^1 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 113mCd \\ 2,52 \cdot 10^{3} \\ 2,51 \cdot 10^{3} \\ 2,49 \cdot 10^{3} \\ 2,46 \cdot 10^{3} \\ 2,43 \cdot 10^{3} \end{array} $	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷ 1,42·10 ⁷ 1,4·10 ⁷ 1,38·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут 90 сут 180 сут 270 сут 1 год		$\begin{array}{r} {}^{63}\text{Ni}\\ \overline{5,36\cdot10^3}\\ \overline{5,36\cdot10^3}\\ \overline{5,35\cdot10^3}\\ \overline{5,34\cdot10^3}\\ \overline{5,34\cdot10^3}\\ \overline{5,33\cdot10^3}\end{array}$	Hyk 95Zr 1,1 \cdot 10 ⁴ 8,01 \cdot 10 ³ 4,19 \cdot 10 ³ 1,59 \cdot 10 ³ 5,96 \cdot 10 ² 2,13 \cdot 10 ²	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³ 6,7·10 ³ 3,07·10 ³ 1,24·10 ³ 4,59·10 ²	$ \begin{array}{r} {}^{110m}\text{Ag} \\ 2,68 \cdot 10^1 \\ 2,48 \cdot 10^1 \\ 2,1 \cdot 10^1 \\ 1,63 \cdot 10^1 \\ 1,27 \cdot 10^1 \\ 9,77 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{r} $	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷ 1,42·10 ⁷ 1,4·10 ⁷ 1,38·10 ⁷ 1,36·10 ⁷		
Т _{выдержки} 1 сут 30 сут 90 сут 180 сут 270 сут 1 год 2 года	$ \begin{array}{r} 59 \text{Ni} \\ 2,32 \cdot 10^{1} \\ $	$\begin{array}{r} {}^{63}\text{Ni}\\ \overline{5,36\cdot10^3}\\ \overline{5,36\cdot10^3}\\ \overline{5,35\cdot10^3}\\ \overline{5,34\cdot10^3}\\ \overline{5,34\cdot10^3}\\ \overline{5,33\cdot10^3}\\ \overline{5,29\cdot10^3}\\ \end{array}$	Hyk 95Zr 1,1 \cdot 10 ⁴ 8,01 \cdot 10 ³ 4,19 \cdot 10 ³ 1,59 \cdot 10 ³ 5,96 \cdot 10 ² 2,13 \cdot 10 ² 4,1	⁹⁵ Nb 9,43·10 ³ 9,36·10 ³ 6,7·10 ³ 3,07·10 ³ 1,24·10 ³ 4,59·10 ² 9,02	$ \begin{array}{r} {}^{110m}\text{Ag} \\ 2,68 \cdot 10^1 \\ 2,48 \cdot 10^1 \\ 2,1 \cdot 10^1 \\ 1,63 \cdot 10^1 \\ 1,27 \cdot 10^1 \\ 9,77 \\ 3,55 \end{array} $	$ \begin{array}{r} $	Полная 1,45·10 ⁷ 1,44·10 ⁷ 1,42·10 ⁷ 1,4·10 ⁷ 1,38·10 ⁷ 1,36·10 ⁷ 1,29·10 ⁷		

Таблица 1.6 – Средняя удельная активность графитовой кладки (Бк/г)

При исследовании образцов графита обнаружено, что концентрация ³Н на несколько порядков ниже расчетной. Активность ¹⁴С из-за большого периода полураспада практически не изменяется за рассматриваемый период времени выдержки [10].

В работе [11] проведено исследование загрязнения ³Н и ¹⁴С реакторного графита из кладки остановленных реакторов АВ-2 и ЭИ-2. Образцы для анализов были получены в 1991 г. После окончательной остановки реакторов. Облучение графита длилось более 30 лет. Десять образцов графита кладки реактора AB-2 отобраны из центра активной зоны. Места отбора образцов графита реактора ЭИ-2 (7 единиц) расположены как в центре активной зоны, так и на периферии на разном расстоянии от центра по высоте [11].

Анализ результатов измерений показывает, что удельная активность радионуклидов в образцах графита характеризуется значительной неравномерностью распределения, особенно для ЭИ-2. Средняя удельная активность ¹⁴С для графита реактора AB-2 составляет 0,0507 Ки/кг, для графита реактора ЭИ-2 – 0,0111 Ки/кг [11].

1.4 Радиоактивный изотоп углерода в окружающей среде, факторы загрязнения

При взаимодействии нейтронов космического происхождения с ядрами азота радионуклид ¹⁴С постоянно образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте 8-18 км) по реакции ¹⁴N (n, p)¹⁴C. Подвергаясь воздействию космических лучей, стабильный изотоп азота ¹⁴N превращается в изотоп ¹⁴C, имеющий период полураспада 5730 лет. Атомы азота, содержащиеся в воздухе, поглощают нейтроны и высвобождают протоны, масса атомов остается равной 14, но изменяется их заряд, который становится равным шести. Таким образом исходный атом азота превращается в радиоактивный изотоп углерода: n + ${}^{14}_7N \rightarrow {}^{14}_6C + p$. Средняя скорость образования радиоактивных нуклидов углерода 2,5 ат. /с на каждый см² земной поверхности. Радиоуглерод окисляется в воздухе до радиоактивного диоксида (углекислый газ), который равномерно распределяется в атмосферном углекислом газе. Содержание радиоуглерода в атмосфере составляет около $1,2 \cdot 10^{-12}$ г на один грамм ¹²C. Радиоактивный диоксид углерода усваивается растениями и микроорганизмами, посту-

пая в пищевую цепь других организмов. Выбросы ¹⁴С из АЭС являются дополнительным, но незначительным фактором накопления этого радионуклида в атмосфере, составляющим десятые доли процента от уровня естественного фона. При переработке твэлов выбрасываются более значительные количества ¹⁴С, сравнимые с содержанием его в атмосферном воздухе. Локальные очаги загрязнения ¹⁴С могут оказаться, как вблизи АЭС на расстоянии 1-2 км от ее вентиляционной трубы, так и в растениях, находящихся от АЭС на расстоянии 20-30 км. Повреждающее действие ¹⁴С, вошедшего в состав молекул белков и, особенно, в ДНК и РНК живого организма, обусловлено как радиационным воздействием β – частиц и ядер отдачи азота, так и изменением химического состава молекулы в результате превращения атома углерода в атом азота. При распаде ¹⁴С значительная часть повреждений ДНК приводит к генным мутациям второго и третьего порядков, связанным с изменением химической структуры кодонов. Такие изменения не восстанавливаются системой репарации и являются необратимыми [12].

Химическая форма соединений ¹⁴С в выбросах зависит от типа реакторов. В выбросах реакторов типа BWR 95 ¹⁴С находится в формах CO₂, CO – 2,5% и в виде гидрокарбонатов. В выбросах реакторов типа PWR 80 ¹⁴С – в форме CH₄ и C₂H₆, 5% – CO₂ и CO. За период 1945-1980 гг. при ядерных взрывах за счет нейтронной активации азота в атмосферном воздухе образовалось $2,2 \cdot 10^{17}$ Бк ¹⁴С, что в 1,6 раза больше равновесной активности природного происхождения в тропосфере [12].

1.5 Способы переработки реакторного графита

В приказе Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору «Об утверждении федеральных норм и правил в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твердых радиоактивных отходов. Требования безопасности»» №243 от 25 июня

2015 года в п.5 установлено, что при сборе, переработке, хранении и кондиционировании ТРО необходимо обеспечить: – сокращение объема ТРО с учетом технологических и экономических факторов [13].

В настоящее время наиболее перспективными способами обращения с отработавшими графитовыми материалами являются сжигание [4].

По оценке специалистов, сжигание отработанного графита даст в итоге радиоактивные отходы, готовые для длительного захоронения, объемом 1-2 % от первоначального объема графита [4].

Предлагаются разные способы сжигания графита: традиционное; в кипящем слое; с помощью плазмохимического реактора, газификация графита с помощью перегретого водяного пара (пиролиз), в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии окислителя, в расплаве одного из карбонатов щелочных металлов или их смесей в присутствии оксида свинца [4].

С точки зрения радиационной безопасности решение о сжигании радиоактивного графита допустимо, это доказывают французские исследования и разработки [14].

Существует способ обработки радиоактивных углеродосодержащих отходов, при котором предварительно измельченные отходы окисляют кислородосодержащим газом при температуре 620-680 °C, унесенные потоком образовавшихся газов дисперсные частицы недоокисленных отходов до окисляют в том же интервале температур, после чего отходящие газы с остатком аэрозолей последовательно подвергают операциям десублимации и сублимации. Образовавшийся после сублимации очищенный от радионуклидов газ направляется в абсорберы с гидроокисью кальция для перевода в твердое состояние, а отделенный аэрозоль, содержащий радионуклиды, подпитывают газообразным кислородом и направляют на операцию окисления в голову процесса. Недостатком данного способа является необходимость измельчения графита, что ведет к образованию радиоактивной пыли и к опасности ее выхода в окружающую среду [6].

Была разработана и испытана пилотная установка для сжигания в кипящем слое размолотого порошка графита. Содержащиеся в графите радионуклиды могут

надежно улавливаться с помощью фильтров, а ¹⁴С и ³Н выходят в атмосферу. При утилизации 1000 тонн графита таким способом в атмосферу поступит в 4 раза больше ¹⁴С, чем при работе реактора ВВЭР-440 и в 2 раза меньше, чем выделит завод при переработке топлива. Величина выброса радиоуглерода сопоставима с уровнем выброса объектов атомной промышленности. Разработанная технология обеспечивает надежную изоляцию от окружающей среды практически всех радионуклидов, кроме ¹⁴С. Радионуклид ¹⁴С переносится на большие расстояния и, окисляясь до ¹⁴СО₂, через фотосинтез с углекислотой вовлекается в естественный углеродный цикл [4].

Существенными преимуществами обладают высокотемпературные плазменные методы переработки радиоактивных отходов, которые обеспечивают высокие коэффициенты сокращения объемов отходов и снижения объемов образующихся вторичных отходов, позволяют получать остеклованный шлак высокой механической прочности и химической стойкости, пригодный для транспортировки и долгосрочного хранения [16 – 20].

Известен способ переработки облученного графита при помощи плазмохимического реактора. Данный способ включает выборку из кладки реактора. Крупные куски графита измельчают механическим способом. Измельченные куски помещают в плазмохимический реактор в качестве расходуемых электродов. Материал расходуемых электродов испаряют. В область низкотемпературной плазмы вводят окислитель. Осуществляют закалку продуктов плазмохимической реакции. Концентрируют продукты реакции на стенках реактора. Извлекают из реактора газообразные продукты реакции. Часть газового потока закольцовывают и подают с окислителем в реактор. Газообразные продукты реакции за исключением оксидов углерода улавливают скруббером. Оксиды углерода переводят в жидкую фазу и отправляют на захоронение. Твердый зольный остаток извлекают из плазмохимического реактора. Данный способ позволяет очистить радиоактивный графит от продуктов деления и активации для дальнейшего захоронения [21].

Существует способ переработки радиоактивно зараженных металлических и графитовых отходов уран-графитовых ядерных реакторов. В печь помещают слой

зараженного графита и зажигают его в окислительной среде плазмы. После этого печь отключают. Зараженные радиацией металлические отходы и флюс загружают в печь сверху вниз поочередно и послойно. Расплав металла и образовавшийся шлакофлюс удаляют из печи. К недостаткам данного способа можно отнести то, что ни один из известных шлакофлюсов не способен селективно очищать от радиоактивных продуктов реакций отходящий аэрозолесодержащий газ, невозможность получения чистого расплава металла, так как в системе будут образовываться радиоактивные карбонаты металла [22].

Переработка реакторного графита может производиться методом окисления в парах воды при температуре от 250 до 900 °C. Куски радиоактивного графита окисляют перегретым паром или газами, содержащими водяной пар при температуре 250–900 °C. Реакторный графит переходит в водород и монооксид углерода. Далее полученные водород и монооксид углерода окисляют кислородом для образования воды и диоксида углерода. Диоксид углерода концентрируют и превращают в твердый карбонат. Преимущество данного способа переработки в том, что идет процесс отделения углерода от других радиоактивных элементов [23].

Известен способ обработки радиоактивных углеродосодержащих отходов путем беспламенного горения в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии окислителя. В известном способе отработанный топливный элемент, имеющий сечение в виде многогранника и выполненный в виде графитовой матрицы с небольшими сферами оксида урана, покрытыми карбидом кремния, устанавливают в конусообразной части реакционного корпуса над расплавом с образованием боковых проходов. Расплав содержит карбонат натрия и сульфат натрия (1-15% от массы расплава). Обработка производится при температуре от 950 до 1100 °C. В нижнюю часть корпуса подают воздух, который в виде пузырьков поднимается вверх, происходит вспенивание расплава и повышение его уровня до нижней части топливного элемента, в результате чего происходит окисление графита с образованием углекислого газа. Недостатком данного способа является резкое увеличение скорости окисления в области рабочих температур 1000 °C, что усложняет управление процессом окисления и снижает радиоактивную безопасность [24].

Известен способ обработки беспламенным горением радиоактивных углеродосодержащих отходов. Обработку проводят при температуре от 750 до 900 °C в расплаве одного из карбонатов щелочных металлов или их смесей в присутствии оксида свинца. Оксид свинца вводят в расплав в количестве, составляющем 1-40 % от массы расплава. Образующийся восстановленный свинец может быть использован для получения оксида свинца путем его окисления кислородосодержащим газом. Данный способ имеет ряд недостатков, основным из которых является высокая температура (до 900 °C), при которой в отходящие газы попадает значительное количество радионуклидов. Радионуклиды в виде паров и аэрозолей смешиваются со вторичными газами, конденсируются на холодных участках отводящих трубопроводов, оседают на газоочистительных фильтрах и относительно быстро загрязняют их радиоактивностью [25].

Способ отличается тем что обработку графита проводят в 2 этапа: на первом этапе беспламенное сжигание радиоактивных углеродосодержащих отходов производят в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии оксида свинца при температуре 750-900 °C с образованием над поверхностью расплава вторичных газов, загрязненных радионуклидами цезия и др., на втором этапе вторичные газы пропускают через расплав смеси карбонатов щелочных металлов при температуре ниже 550 °C. При данной температуре радионуклиды имеют на несколько порядков более низкую летучесть [26].

С целью совершенствования (уменьшение рабочей температуры переработки, замена оксида свинца первого класса опасности на оксиды меди и никеля второго класса опасности) существующих способов переработки и удешевления технологии переработки реакторного графита предлагается применить комбинированный способ – переработка внешнего (наиболее радиоактивного) слоя графитового блока в оксидно – солевых расплавах CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ (CuO – C – NaCl – KCl, NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃, NiO – C – NaCl – KCl) и газогенераторная переработка оставшейся внутренней части графитового блока в парах воды.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

В России накоплено значительное количество отработанного облученного реакторного графита (около 60 тыс. тонн), количество которого будет увеличиваться приблизительно до 2035 года (год остановы последнего блока РБМК Смоленской АЭС). Облученный графит относится к категории неиспользуемых радиоактивных отходов, имеет наибольший набранный флюенс нейтронов и требует особого подхода при выборе способов обращения с ним.

В облученном графите также присутствуют другие долгоживущие радионуклиды (36 Cl - 0,3 \cdot 10⁶ лет, 41 Ca - 1,3 \cdot 10⁵ лет, 59 Ni - 7,6 10⁴ лет и др.).

В настоящее время наиболее перспективными способами обращения с отработавшими графитовыми материалами являются сжигание.

Один из перспективных методов переработки графитовых и содержащих органические вещества отходов – беспламенное окисление в расплавленных солях (OPC). Значительная часть радионуклидов и тяжелых металлов удерживается в расплаве, они растворяются и образуют комплексные нелетучие соединения. Наилучшие результаты дает использование расплавов карбонатов щелочных металлов. Расплав удерживает большую часть радионуклидов, включая просыпи отработавшего ядерного топлива.

Для совершенствования (уменьшение рабочей температуры переработки, замена оксида свинца первого класса опасности на оксиды меди и никеля второго класса опасности) и удешевления технологии переработки реакторного графита, исследовалась возможность применения комбинированного способа, а именно: переработка внешнего наиболее радиоактивного слоя графитовых блоков в оксидносолевых расплавах и газогенераторная переработка менее радиоактивной внутренней части графитовых блоков с получением электрической энергии.

В качестве реакционной среды для окисления радиоактивного графита в расплаве предложены следующие оксидно-солевые системы CuO – NaCl – KCl – $Na_2CO_3 - K_2CO_3$, CuO - NaCl - KCl, $NiO - NaCl - KCl - Na_2CO_3 - K_2CO_3$, NiO - NaCl - KCl.

Для исследования температурных условий переработки и физико-химических процессов, происходящих в предлагаемых системах, необходимо провести термодинамический анализ.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАГРЕВАНИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА В РАЗНЫХ СРЕДАХ

2.1 Метод термодинамического анализа

При исследовании сложных по химическому составу многофазных систем в условиях высоких температур применяют модель термодинамического моделирования. Проведение натурных экспериментов при высоких температурах не всегда позволяет получить достоверные сведения в связи с их сложностью и ошибками измерений [27].

Основная задача моделирования термодинамического равновесия заключается в определении фазового и химического состава, а также значений термодинамических параметров исследуемой системы [27].

Объектом термодинамического анализа является термодинамическая система – выделенная материальная область, которая обменивается с окружающей средой веществом и энергией. Предполагается, что влиянием гравитационных и электромагнитных полей можно пренебречь, система совершает только работу расширения [27].

Термодинамическое равновесие – состояние изолированной системы, при котором в каждой ее точке устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие [27].

Программа TERRA (рисунок 2.1) предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. При помощи данной программы можно моделировать предельно равновесные состояния с использованием модели идеального газа [27].

Хиндинаская формация саннастся						
СЗН81-103.84.1		-17	0.8	Веще		
C4H10[-124.68]		-[7	0.2	Dr.		
N54.63014.67[0, 1.012]			15.675 [500]			
				Coxp		
		•		Спра		
				Вы		
— Параметры равновесия — 1-й параметр: внутренняя энергия 2-й параметр: удельный объем	□ Ha □ Ha □ Ha	клн клн клн	• Ограничения — очить ионы очить конд. вещества очить вещества из сп	1 21.СКА		
	Химическая формула вещества СЗН8[-103.84] С4Н10[-124.68] N54.63014.67[0, 1.012] — Параметры равновесия — 1-й параметр: внутренняя энергия 2-й параметр: удельный объем	Химическая формула бещества C3H8[-103.84] C4H10[-124.68] N54.63014.67[0, 1.012] — Параметры равновесия — 1-й параметр: внутренняя энергия 2-й параметр: удельный объем	Химическая формула вещества СЗН8[-103.84] С4H10[-124.68] N54.63014.67[0,1.012] — Параметры равновесия — 1-й параметр: внутренняя энергия 2-й параметр: удельный объем	Химическая формула вещества Содержание С3H8[-103.84] 0.8 C4H10[-124.68] 0.2 N54.63014.67[0, 1.012] 15.675[500] • - Ограничения - 1-й параметр: внутренняя энергия 2-й параметр: удепьный объем		

Рисунок 2.1 – Интерфейс программы TERRA

В основу использованного метода положен принцип максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия (формула 2.1) [28].

$$S = \sum_{i=1}^{k} S_{i}^{(p_{i})} \cdot n_{i} + \sum_{l=1}^{L} S_{l} \cdot n_{l} = \sum_{i=1}^{k} (S_{i}^{0} - R_{0} \ln \frac{R_{0} T n_{i}}{\nu}) \cdot n_{i} + \sum_{l=1}^{L} S_{l}^{0} \cdot n_{l}$$
(2.1)

где $S_i^{(p_i)}$ – энтропия i-го компонента газовой фазы при парциальном давлении $p_i = (R_0 T n_i)/\nu$; S_l – энтропия конденсированной фазы l, зависящая только от температуры; ν – удельный объем всей системы; S_i^0 – стандартная энтропия i-го компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном l физической атмосфере [28].

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых энтропия(S) доходит до максимума [28].

В программу TERRA для работы с часто применяемыми простыми веществами встроена база данных, открытая для расширения [27].

Равновесное состояние любой закрытой и изолированной термодинамической системы определяется значениями двух параметров состояния. Определено, что в качестве таких характеристик достаточно рассматривать любые две из следующих шести термодинамических величин [27]:

- 1) давление, МПа;
- 2) температура, К;
- 3) удельный объем, м³/кг;
- 4) энтропия, кДж/(кг·К);
- 5) полная энтальпия, кДж/кг;
- 6) полная внутренняя энергия, кДж/кг.

Диапазон изменения может быть назначен как для первого, так и для второго параметра или одновременно для обоих параметров [27].

После завершения подготовки исходных данных расчеты могут быть запущены кнопкой «Старт».

После нажатия на клавишу «Результаты» можно увидеть рассчитанные параметры равновесного состояния и концентрации компонентов фаз.

Результаты расчета равновесного состава и свойств отображаются на экране компьютера в графическом виде (рисунок 2.2) и в виде таблиц.



Рисунок 2.2 – Пример отображения результатов вычислений программы TERRA

2.2 Результаты термодинамического анализа

2.2.1 Термодинамическое моделирование термических процессов при нагреве реакторного графита в парах воды

Информация об исходном составе реакторного графита взята из [29, 30] и приведена в таблице 2.1. Массовый процент(мас%) рассчитывался по формуле 2.2.

$$X = \frac{m_{\text{комп}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\%$$
(2.2)

где X – массовый процент компонента в смеси, мас% ; $m_{\rm комп}$ – количество компонента, г; $m_{\rm смеси}$ – суммарное количество всех компонентов в смеси, г.

Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в таблице 2.2 Расчеты проводились в температурном интервале 373 – 3273 К (шаг изменения температуры – 100 К) при давлении – 0,1 МПа. Скоростью протекания реакций пренебрегаем [31 – 57].

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (75 %)	H ₂ O	100
	С	99,98611793
	U	0,01159839
	Cl	0,001889738
	Ca	0,000269963
¥	Pu	7,199.10-5
конденсированная-радиоактивныи	Be	1,19983.10-5
трафит (25 76)	Ni	7,99889.10-6
	Cs	3,99944.10-6
	Sr	9,99861.10-6
	Am	9,99861.10-6
	Eu	7,99889.10-6

	\mathbf{n} 1		0		U	
Гаолина	2.	_	()	остав	исхолнои	системы
тастица			~	00100	menopinon.	•11•1•1•1101

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
¹² C, ¹⁴ C	$\begin{array}{l} C_{(\kappa)}, C_{(r)}, CO_{(r)}, CO_{2(r)}, C_{2}O_{(r)}, C_{3}O_{2(r)}, CH_{(r)}, CH_{2(r)}, CH_{3(r)}, CH_{4(r)}, C_{2}H_{(r)}, C_{2}H_{4(r)}, C_{2}H_{5(r)}, \\ C_{2}H_{6(r)}, C_{3}H_{8(r)}, CHO_{(r)}, CHO_{2(r)}, CH_{2}O_{(r)}, CH_{2}O_{2(r)}, CH_{3}O_{(r)}, C_{2}H_{4}O_{2(r)}, C_{3}H_{6}O_{(r)}, Ni_{3}C_{(\kappa)}, NiCO_{3(\kappa)}, \\ ClCO_{(r)}, CH_{3}Cl_{(r)}, HClCO_{(r)}, BeCO_{3(\kappa)}, CaCO_{3(\kappa)}, Cs_{2}CO_{3(\kappa)}, CO^{+}, CO_{2}^{+}, CHO^{+}, UO_{2}CO_{3(\kappa)}, CaC_{2(\kappa)}, \\ PuC_{2(\kappa)}, Be_{2}C_{(\kappa)}, NiCO_{4(\kappa)}, Ni_{2}(CO)_{8(\kappa)}, SrCO_{3(\kappa)}, SrC_{2(\kappa)}, Am_{2}C_{3(\kappa)}, EuC_{2(\kappa)}, EuCO_{3(\kappa)} \end{array}$
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	$\begin{array}{c} U_{(r)},UO_{(r)},UO_{2(\kappa)},UO_{2(r)},UO_{3(\kappa)},UO_{3(r)},U_{3}O_{8(\kappa)},U_{4}O_{9(\kappa)},UOCl_{(\kappa)},UO_{2}Cl_{2(\kappa)},CaUO_{4(\kappa)},U^{+},UO^{+},UO_{2}^{-},UO_{2}^{-},UO_{3}^{-},UH_{3(\kappa)},UO_{2}CO_{3}_{-(\kappa)},U(OH)_{3(\kappa)},UO_{2}(OH)_{2(\kappa)},UO_{4(\kappa)},U_{5}O_{13(\kappa)},UCl_{3(\kappa)},UCl_{4(\kappa)},UCl_{5(\kappa)},UCl_{5(\kappa)},UCl_{6(\kappa)} \end{array}$
³⁶ Cl	$\begin{array}{l} Cl_{(r)}, ClO_{(r)}, HCl_{(r)}, HOCl_{(r)}, UO_2Cl_{2(\kappa)}, ClCO_{(r)}, CH_3Cl_{(r)}, HClCO_{(r)}, NiCl_{(r)}, UOCl_{(\kappa)}, UO_2Cl_{2(\kappa)}, BeCl_{(r)}, BeOHCl_{(r)}, CaCl_{(r)}, CaCl_{2(\kappa)}, CaCl_{2(r)}, CaOHCl_{(r)}, CsCl_{2(\kappa)}, CsCl_{(r)}, Cl^-, CaCl^+, UCl_{3(\kappa)}, UCl_{4(\kappa)}, UCl_{5(\kappa)}, UCl_{6(\kappa)}, PuOCl_{(\kappa)}, PuCl_{3(\kappa)}, PuCl_{4(\kappa)}, BeCl_{2(\kappa)}, NiCl_{2(\kappa)}, SrCl_{2(\kappa)}, AmCl_{2(\kappa)}, AmCl_{3(\kappa)}, AmCl_{4(\kappa)}, AmOCl_{(\kappa)}, EuCl_{2(\kappa)}, EuCl_{2(\kappa)}, EuCl_{3(\kappa)}, EuOCl_{(\kappa)} \end{array}$
⁴¹ Ca	$\begin{array}{c} Ca_{(r)}, CaO_{(\kappa)}, CaO_{(r)}, CaH_{(r)}, CaOH_{(r)}, Ca(OH)_{2(\kappa)}, Ca(OH)_{2(r)}, CaCl_{(r)}, CaCl_{2(\kappa)}, CaCl_{2(r)}, CaUO_{4(\kappa)}, \\ CaOHCl_{(r)}, CaCO_{3(\kappa)}, Ca^{+}, CaO^{+}, CaOH^{+}, CaCl^{+}, CaH_{2(\kappa)}, CaC_{2(\kappa)} \end{array}$
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu,	Pu(r), PuO(r), PuO(k), PuO(k), PuO(k), Pu2O(k), PuOCl(k), Pu ⁺ , PuO ⁺ , PuO(k), PuH2(k), PuH3(k), PuC2(k), PuCl(k),
²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	$PuCl_{4(\kappa)}, PuO_{4(\kappa)}$
¹⁰ Be	$\begin{array}{c} Be_{(r)}, BeO_{(\kappa)}, BeO_{(r)}, BeH_{(r)}, BeH_{2(r)}, Be(OH)_{(r)}, Be(OH)_{2(\kappa)}, Be(OH)_{2(r)}, BeCl_{(r)}, BeOHCl_{(r)}, \\ BeCO_{3(\kappa)}, Be^+, Be_2C_{(\kappa)}, BeC_2O_{4(\kappa)}, BeO_{2(\kappa)}, BeCl_{2(\kappa)} \end{array}$
⁵⁹ Ni	$ \begin{split} Ni_{3}C_{(\kappa)}, NiCO_{3(\kappa)}, Ni_{(r)}, NiO_{(\kappa)}, NiO_{(r)}, NiH_{(r)}, NiOH_{(r)}, Ni(OH)_{2(\kappa)}, Ni(OH)_{2(r)}, NiCl_{(r)}, Ni^{+}, NiH_{2(\kappa)}, \\ NiOH_{(\kappa)}, Ni_{2}O_{(\kappa)}, Ni_{2}O_{3(\kappa)}, NiO_{2(\kappa)}, Ni_{3}O_{4(\kappa)}, Ni_{2}(CO)_{8(\kappa)}, NiCO_{4(\kappa)}, NiCl_{2(\kappa)} \end{split} $
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	$Cs_{(r)}, CsO_{(r)}, CsH_{(r)}, CsOH_{(r)}, CsCl_{2(\kappa)}, CsCl_{(r)}, Cs_2CO_{3(\kappa)}, Cs^+, CsH_{(\kappa)}, CsO_{2(\kappa)}, CsO_{3(\kappa)}, Cs_2O_{(\kappa)}, Cs_2O_{2(\kappa)}, CsO_{2(\kappa)}, CsO_{3(\kappa)}, CsO_{3(\kappa$
⁹⁰ Sr	$\begin{array}{c} Sr_{(\pi.)}, SrO_{(\kappa.)}, SrO_{(\pi.)}, SrH_{(\pi.)}, SrOH_{(\pi.)}, Sr(OH)_{2(\kappa.)}, Sr(OH)_{2(\pi.)}, SrCO_{3(\kappa.)}, Sr^{+}, SrO^{+}, SrOH^{+}, SrH_{2(\kappa.)}, \\ SrC_{2(\kappa.)}, SrO_{2(\kappa.)}, SrCl_{2(\kappa.)} \end{array}$
²⁴¹ Am, ²⁴³ Am	$\begin{array}{c} Am_{(r)}, AmO_{2(\kappa)}, Am_2O_{3(\kappa)}, AmO_{(\kappa)}, AmH_{2(\kappa)}, AmH_{3(\kappa)}, Am_4H_{15(\kappa)}, Am_2C_{3(\kappa)}, AmCl_{2(\kappa)}, AmCl_{3(\kappa)}, \\ AmCl_{4(\kappa)}, Am(OH)_{3(\kappa)}, AmOCl_{(\kappa)} \end{array}$
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	$\begin{split} Eu_{(r)}, EuO_{(\kappa)}, EuO_{(r)}, Eu_{2}O_{3(\kappa)}, Eu_{3}O_{4(\kappa)}, EuCl_{2(\kappa)}, EuCl_{2(\kappa)}, EuCl_{3(\kappa)}, EuOCl_{(\kappa)}, Eu^{+}, EuH_{2(\kappa)}, EuH_{3(\kappa)}, \\ Eu(OH)_{3(\kappa)}, EuC_{2(\kappa)}, EuCO_{3(\kappa)} \end{split}$

Таблица 2.2 – Предполагаемые формы существования радионуклидов

После завершения вычислений, полученные данные сохранялись в виде excel-файла (равновесный состав и свойства системы). Для каждого элемента и всех образуемых с ним соединений создавалась отдельная excel-таблица. В первом столбце (summ) таблицы для каждой температуры в диапазоне от 373 до 3273 К (шаг 100 К) суммировался равновесный состав (моль/кг) элемента и всех образуемых с ним соединений. Второй столбец таблицы – температура (от 373 до 3273 К). В третьем столбце и последующих столбцах таблицы рассчитывался мольный % компонента в смеси по формуле 2.3.

$$X = \frac{\vartheta_{\text{комп}}}{\vartheta_{\text{смеси}}} \cdot 100\% \tag{2.3}$$

где X — мольный % компонента в смеси, моль% ; $\vartheta_{\text{комп}}$ — количество компонента, моль/кг; $\vartheta_{\text{комп}}$ — суммарное количество всех соединений в смеси, моль/кг.

Для проверки расчетов в последнем столбце таблицы суммировались мольные проценты всех компонентов в смеси.

Распределение углерода и урана по фазам представлено на рисунке 2.1. В диапазоне температур от 373 до 573 К уменьшается содержание конденсированного С до ~20 мол% и увеличивается содержание газа CH₄ до ~38 мол%. В области температур от 573 до 873 К уменьшается содержание конденсированного углерода до нуля с образованием газа CO (~32 мол%). При температуре от 373 до 773 К увеличивается содержание газа CO₂ до ~54 мол%. В интервале температур от 573 до 973 К уменьшается содержание газа CH₄ до ~30 мол%. В диапазоне температур от 573 до 3273 К уменьшается содержание газа CO₂ до ~64 мол%. В диапазоне температур от 573 до 973 К уменьшается содержание газа CH₄ до ~20 мол% и увеличивается содержание газа CO₄ до ~20 мол%. В диапазоне температур от 573 до 3273 К уменьшается содержание газа CO₂ до ~8 мол% и увеличивается содержание газа CO до ~92 мол%.

Конденсированный С при температуре ~873 К переходит в газовую фазу в виде CH₄ ~16 мол%, CO ~32 мол%, CO₂ ~52 мол%. При повышении температуры до ~1073 К уменьшается содержание газообразного CH₄ до нуля. В диапазоне температур от 1073 до 3273 К в газовой фазе увеличивается содержание CO до ~92 мол%, уменьшается содержание CO₂ до ~8 мол%.



Рисунок 2.2 – Распределение углерода и урана по фазам: $1 - CO_{2(\Gamma,)}; 2 - CH_{4(\Gamma,)}; 3 - C_{(\kappa,)}; 4 - CO_{(\Gamma,)}; 5 - UO_{2(\kappa,)}; 6 - UO_{3(\Gamma,)}; 7 - UO_2Cl_{2(\kappa,)};$ $8 - CaUO_{4(\kappa,)}; 9 - UO_{3^{-}(\Gamma,)}; 10 - UO_{2^{+}(\Gamma,)}; 11 - UO_{2(\Gamma,)}$

При температуре от 373 до 673 К уран находится в конденсированной фазе в виде UO₂ (78,1 мол%) и UO₂Cl₂ (21,3 мол%). При повышении температуры от 673 до 873 К исчезает конденсированный UO₂Cl₂ и увеличивается содержание конденсированного UO₂ до 99,3 мол%.

В интервале температур от 873 до 1273 К уменьшается содержание конденсированного UO₂ до 93,1 мол% и увеличивается содержание конденсированного «двойного» оксида CaUO₄ до 6,84 мол%.

При температуре от 1273 до 1673 К увеличивается содержание конденсированного UO₂ (93,1 – 95 мол%) и уменьшается содержание конденсированного CaUO₄ (6,8 – 3,8 мол%).

В диапазоне температур от 1673 до 1973 К исчезает конденсированный UO_2 и конденсированный CaUO₄. В этом же интервале температур увеличивается содержание газообразного UO₃ до 79,67 мол%, ионизированного UO₃ – до 9,85 мол%, ионизированного UO₂⁺ до 7,35 мол%, газообразного UO₂ до 3,11 мол%. При 1973 К в системе не остается конденсированных форм урана, он весь находится в газовой фазе.

При температуре от 1973 до 2973 К начинается процесс уменьшения содержания газообразного UO₃ (79,6 – 54,7 мол%), при этом увеличивается содержание газообразного UO₂ (3,11 – 10,51 мол%), увеличивается содержание ионизированного UO₃⁻ (9,8 – 20,7 мол%), увеличивается содержание ионизированного UO₂⁺ (7,3 – 13,9 мол%).

В интервале температур от 2973 до 3273 К продолжается уменьшение содержания газообразного UO₃ (54,7 – 46,1 мол%), увеличивается содержание газообразного UO₂ (10,51 – 14,4 мол%), уменьшается содержание ионизированного UO₃⁻ (20,7 – 15,9 мол%), увеличивается содержание ионизированного UO₂⁺ (13,9 – 23,2 мол%).

Конденсированные формы UOCl, UO₃, U₃O₈, а также газообразные UO⁺, U⁺, UO, U в исследованном температурном интервале не достигают высоких концентраций. В этих соединениях находится менее 0,09% от общего количества урана в исследуемой системе.
Распределение хлора и кальция по фазам показано на рисунке 2.3. До температуры 573 К хлор находится в виде конденсированного UO_2Cl_2 . При температуре от 573 до 873 К хлор из конденсированного UO_2Cl_2 переходит в газообразный HCl. В интервале температур от 873 до 1973 К хлор находится в виде газообразного HCl. В области температур от 1973 до 3273 К уменьшается содержание газообразного HCl до ~70 мол% и увеличивается содержание газообразного Cl до ~30 мол%.

Конденсированный UO₂Cl₂ разлагается при температуре ~873 К. В области температур от 873 до 1973 К в газовой фазе находится HCl ~100 мол%. При температуре от 1973 до 3273 К в газовой фазе уменьшается содержание HCl до ~70 мол%, увеличивается содержание Cl до ~30 мол%.



Рисунок 2.3 – Распределение хлора и кальция по фазам: $1 - UO_2Cl_{2(\kappa.)}; 2 - HCl_{(r.)}; 3 - Cl_{(r.)}; 4 - CaCO_{3(\kappa.)}; 5 - CaUO_{4(\kappa.)}; 6 - CaO_{(\kappa.)}; 7 - Ca(OH)_{2(r.)}; 8 - CaOH^+_{(r.)}; 9 - CaOH_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 11 - Ca^+_{(r.)}; 9 - CaOH_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 11 - Ca^+_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca^+_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca^+_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.)}; 10 - Ca_{(r.$

Кальций до температуры 673 К находится в виде конденсированного CaCO₃. В диапазоне температур от 673 до 1173 К уменьшается содержание конденсированного CaCO₃ до ~4 мол% и увеличивается содержание конденсированного CaUO₄ до ~50 мол%. При температуре от 873 до 1273 К уменьшается содержание конденсированного CaO до ~1 мол% и увеличивается содержание конденсированного CaO до ~49 мол%. В диапазоне температур от 1173 до 1473 К уменьшается содержание конденсированного CaO до ~51 мол%. В области температур от 1473 до 1873 К уменьшается содержание конденсированного CaO до ~6 мол% и увеличивается содержание газообразного Ca(OH)₂ до ~80 мол%. В интервале температур от 1973 до 3073 К уменьшается содержание газообразного Ca(OH)₂ до ~12 мол% и увеличивается содержание ионизированного CaOH⁺ до ~57 мол%, газообразного CaOH до ~12 мол%. В области температур от 1973 до 3273 К уменьшается содержание газообразного Ca(OH)₂ до ~6 мол% и увеличивается содержание газообразного Ca до ~13 мол%, ионизированного Ca⁺ до ~14 мол%. При температуре от 3073 до 3273 К уменьшается содержание ионизированного CaOH⁺ до ~56 мол%, газообразного CaOH до ~10 мол%.

Конденсированные CaO, CaUO₄ исчезают при температуре ~1973 К. При температуре 3273 К в газовой фазе находятся: Ca(OH)₂ ~ 6 мол%, CaOH ~ 10 мол%, Ca ~ 13 мол%, Ca⁺ ~ 14 мол%, CaOH⁺ ~ 56 мол%.

Распределение плутония и бериллия по фазам представлено на рисунке 2.4. Примерно до температуры 1773 К плутоний находится в виде конденсированного PuO₂. В интервале температур от 1773 до 1873 К содержание конденсированного плутония уменьшается незначительно и увеличивается содержание парообразного PuO₂ до 1 % мол, что соответствует началу процесса перехода плутония в газовую фазу. При повышении температуры до 1973 К исчезает конденсированный PuO₂. В этом же интервале температур увеличивается содержание парообразного PuO₂ до 98 % мол., парообразного PuO до 1,3 % мол., ионизированного PuO⁺ до 0,68 % мол. При температуре от 1973 до 3273 К уменьшается содержание парообразного PuO₂ (98 – 78,7 % мол.) и увеличивается содержание парообразного PuO₂ мол.), ионизированного PuO⁺ (0,68 – 10,21 % мол.).

Конденсированные формы PuOCl, Pu₂O₃ и газообразные PuO₂+, Pu+, Pu в исследованном температурном интервале не достигают высоких концентраций. В этих соединениях находится менее 0,04% от общего количества плутония в исследу емой системе.



Рисунок 2.4 – Распределение плутония и бериллия по фазам: 1 – PuO_{2(к.)};2 – PuO_{2(г.)};3 – PuO_(г.);4 – PuO⁺_(г.);5 – BeO_(к.);6 – Be(OH)_{2(к.)}; 7 – Be(OH)_{2(г.)};8 – BeOH_(г.);9 – Be_(г.);10 – BeO_(г.)

При температуре 473 К уменьшается содержание конденсированного $Be(OH)_2$ до нуля и увеличивается содержание конденсированного BeO до ~100 мол%. Состав данной фазы не меняется до температуры 973 К. В интервале температур от 973 до 1873 К уменьшается содержание конденсированного BeO до нуля и увеличивается содержание газообразного $Be(OH)_2$ до ~100 мол%. При увеличении температуры до 3273 К уменьшается содержание газообразного $Be(OH)_2$ до ~100 мол%. Ве(OH)_2 до ~76 мол% и увеличивается содержание газообразных BeOH до ~19 мол%, Be до ~4 мол%, BeO до ~1 мол%.

Конденсированный BeO разлагается при температуре ~1873 К. В области температур от 1873 до 2373 К в газовой фазе присутствует $Be(OH)_2 \sim 100 \text{ мол}\%$. При температуре от 2373 до 3273 К в газовой фазе уменьшается содержание $Be(OH)_2$ до ~76 мол% и увеличивается содержание BeOH до ~19 мол%, Be до ~4 мол%, BeO до ~1 мол%.

Распределение никеля и цезия по фазам представлено на рисунке 2.5. При температуре от 373 до 573 К уменьшается содержание конденсированных Ni(OH)₂, NiCO₃ до нуля и увеличивается содержание конденсированного NiO до ~100 мол%. В области температур от 673 до 973 К уменьшается содержание конденсированного NiO до ~73 мол% и увеличивается содержание конденсированного Ni₃C до ~27

39

мол%. В интервале температур от 973 до 1173 К уменьшается содержание конденсированного Ni₃C до ~5 мол% и увеличивается содержание конденсированного NiO до ~95 мол%. При температуре от 1173 до 1373 К уменьшается содержание конденсированного Ni₃C до нуля и увеличивается содержание газообразного NiH до ~36 мол%. В интервале температур от 1173 до 1473 К уменьшается содержание конденсированного NiO до ~10 мол% и увеличивается содержание газообразного Ni(OH)₂ до ~7 мол%. В диапазоне температур от 1273 до 1473 К увеличивается содержание газообразных NiH до ~52 мол%, NiOH до ~7 мол%. В области температур от 1273 до 1673 К уменьшается содержание конденсированного NiO до нуля и увеличивается содержание газообразного Ni до ~47 мол%. В интервале температур от 1473 до 2573 К уменьшается содержание газообразного NiH до ~9 мол% и увеличивается содержание газообразного Ni до ~87 мол%. При температуре от 1473 до 2173 К уменьшается содержание газообразного Ni(OH)₂ до нуля и увеличивается содержание газообразного Ni до ~78 мол%. В области температур от 1573 до 2573 К уменьшается содержание газообразного NiOH до ~3 мол% и увеличивается содержание газообразного Ni до ~87 мол%. В интервале температур от 2573 до 3273 К уменьшается содержание газообразных NiH до ~4 мол%, NiOH до ~2 мол% и увеличивается содержание газообразного Ni до ~94 мол%.

Конденсированный NiO исчезает при температуре ~1673 К. В интервале температур от 1673 до 2173 К в газовой фазе уменьшается содержание Ni(OH)₂ до нуля, NiOH до ~5 мол%, NiH до ~17 мол% и увеличивается содержание Ni до ~78 мол%. При температуре от 2173 до 3273 К в газовой фазе уменьшается содержание NiH до ~4 мол%, NiOH до ~2 мол% и увеличивается содержание Ni до ~94 мол%.



Рисунок 2.5 – Распределение никеля и цезия по фазам: $1 - \text{NiO}_{(\kappa.)}; 2 - \text{Ni}(\text{OH})_{2(\kappa.)}; 3 - \text{NiCO}_{3(\kappa.)}; 4 - \text{Ni}_{3}C_{(\kappa.)}; 5 - \text{NiH}_{(r.)}; 6 - \text{Ni}(\text{OH})_{2(r.)}; 7 - \text{Ni}(\text{OH})_{(r.)}; 8 - \text{Ni}_{(r.)}; 9 - \text{CsCl}_{(\kappa.)}; 10 - \text{CsCl}_{(r.)}; 11 - \text{Cs}^{+}_{(r.)}; 12 - \text{Cs}_{2}\text{CO}_{3(\kappa.)};$ $13 - \text{CsOH}_{(r.)}.$

В области температур от 373 до 473 К уменьшается содержание конденсированного Cs_2CO_3 до нуля и увеличивается содержание конденсированного CsCl до ~100 мол%. В интервале температур от 473 до 573 К цезий находится в виде конденсированного CsCl. При температуре от 573 до 973 К уменьшается содержание конденсированного CsCl до нуля и увеличивается содержание газообразного CsCl до ~100 мол%. В интервале температур от 973 до 1273 К уменьшается содержание газообразного CsCl до ~37 мол% и увеличивается содержание газообразного CsOH до ~35 мол%. В интервале температур от 973 до 1573 К уменьшается содержание газообразного CsOH до нуля и увеличивается содержание газообразного CsOH до нуля и увеличивается содержание содержание газообразного CsOH до нуля и увеличивается содержание ионизированного Cs⁺ до ~100 мол%. В диапазоне температур от 1273 до 1573 К уменьшается содержание газообразного CsOH до нуля.

Конденсированный CsCl исчезает при температуре ~973 К. В области температур от 973 до 1273 К в газовой фазе увеличивается содержание CsOH до ~35 мол%, Cs⁺ до ~28 мол% и уменьшается содержание CsCl до ~37 мол%. При температуре от 1273 до 1573 К уменьшается содержание CsCl до нуля и увеличивается содержание CsCl до нуля и увеличивается содержание Cs⁺ до ~100 мол%. При температуре от 1573 до 3273 К состав газовой фазы не изменяется.

41

Распределение стронция и америция по фазам представлено на рисунке 2.6. До температуры 873 К стронций находится в конденсированном состоянии в виде SrCO₃. В диапазоне температур от 873 до 1373 К уменьшается содержание конденсированного SrCO₃ до ~21 мол% и увеличивается содержание конденсированного SrO до ~61 мол%. На участке температур от 1273 до 1573 К исчезает конденсированный SrCO₃ и увеличивается содержание газообразного Sr(OH)₂ до ~77 мол%. При температуре от 1373 до 1573 К уменьшается содержание конденсированного SrO до ~18 мол%. В интервале температур от 1573 до 2573 К уменьшается содержание газообразного Sr(OH)₂ до ~12 мол% и увеличивается содержание ионизированного SrOH⁺ до ~79 мол%. На участке температур от 1873 до 2573 К увеличивается содержание газообразного SrOH. В области температур от 1873 до 3273 К уменьшается содержание газообразного Sr(OH)₂ до ~12 мол% и увеличивается содержание ионизированного Sr⁺ до ~19 мол%, газообразного Sr до ~4 мол%, ионизированного SrO⁺ до ~4 мол%, газообразного SrO до ~2 мол%. При температуре от 2573 до 3273 К уменьшается содержание ионизированного SrOH⁺ до ~64 мол% и увеличивается содержание ионизированного Sr⁺ до ~19 мол%. На участке температур от 2973 до 3273 К уменьшается содержание газообразного SrOH до ~5 мол% и увеличивается содержание газообразного Sr до ~4 мол%, ионизированного SrO⁺ до ~4 мол%.





До температуры 1873 К америций находится в виде конденсированного AmO₂. В диапазоне температур от 1873 до 1973 К конденсированный AmO₂ уменьшается до нуля и переходит в конденсированный Am₂O₃. В интервале температур от 1973 до 2473 К исчезает конденсированный Am₂O₃ и переходит в парообразный Am. При 2743 К конденсированные формы америция в системе исчезают, весь америций находится в газовой фазе. В интервале температур 2473 – 3273 К америций находится в виде газообразного Am.

Распределение европия по фазам показано на рисунке 2.7. В области температур от 373 до 573 К исчезает конденсированный Eu_2O_3 и увеличивается содержание конденсированного EuOCl до ~100 мол%. При температуре от 673 до 873 К уменьшается содержание конденсированного EuOCl до ~99 мол% и увеличивается содержание конденсированного EuO до ~1 мол%. При температуре от 873 до 1073 К увеличивается содержание конденсированного Eu₂O₃ до ~74 мол%, уменьшается содержание конденсированного EuOCl до ~9 мол% и увеличивается содержание конденсированного Eu₂O₃ до ~74 мол%, уменьшается содержание конденсированного EuOCl до ~9 мол% и увеличивается содержание конденсированного EuO до ~16 мол%. В интервале температур от 1073 до 1373 К уменьшается содержание конденсированного Eu₂O₃ до нуля, уменьшается содержание конденсированного Eu₂O₃ до нуля, уменьшается содержание конденсированного EuOCl до ~1 мол% и увеличивается содержание конденсированного Eu₂O₃ до нуля, уменьшается содержание конденсированного EuOCl до ~1 мол% и увеличивается содержание конденсированного EuOCl до ~1 мол% и увеличивается содержание конден-

конденсированный EuOCl и увеличивается содержание конденсированного EuO до ~100 мол%. На участке температур от 1573 до 1873 К исчезает конденсированный EuO и увеличивается содержание ионизированного Eu⁺ до ~10 мол%, парообразного Eu до ~9 мол%. В интервале температур от 1973 до 2873 К уменьшается содержание парообразного Eu до ~13 мол% и увеличивается содержание парообразного EuO до ~51 мол%. При температуре от 2873 до 3273 К уменьшается содержание EuO до ~44 мол% и увеличивается содержание ионизированного Eu⁺ до ~45 мол%.



Рисунок 2.7 – Распределение европия по фазам:

 $1 - EuOCl_{(\kappa.)}; 2 - Eu_2O_{3(\kappa.)}; 3 - EuO_{(\kappa.)}, 4 - Eu^+_{(\Gamma.)}, 5 - EuO_{(\Gamma.)}, 6 - Eu_{(\Gamma.)}.$

Проведенное термодинамическое моделирование (система радиоактивный графит – пары воды) показало, что радионуклиды, исходно находящиеся в графитсодержащей системе в виде примесей, при нагреве склонны переходить в газовую фазу. Это может быть объяснено взаимодействием графита и оксидной конденсированной фазы с парами воды в исследованном диапазоне температур, что приводит к увеличению неустойчивости конденсированных фаз и переходу их компонентов в газовую фазу.

Определена температура полного окисления углерода ~ 873 К (предполагаемая температура переработки реакторного графита) как видно из рисунков 2.3, 2.5 при нагревании до данной температуры хлор переходит в летучее состояние – хлороводород, цезий в газообразный хлорид цезия. Для предотвращения их перехода в газообразное состояние необходимо рассмотреть способ переработки, который позволит снизить температуру полного окисления углерода.

2.2.2 Термодинамическое моделирование термических процессов при нагреве реакторного графита в оксидно-солевых системах в разных средах

Для снижения температуры полного окисления углерода необходимо добавить в систему оксид металла. Согласно [25, 26] переработка реакторного графита производится в расплаве карбонатов щелочных металлов в присутствии оксида свинца. Для совершенствования существующего способа переработки (уменьшение рабочей температуры переработки, замена оксида свинца первого класса опасности на оксиды меди и никеля второго класса опасности), исследовалась возможность применения четырех способов переработки: система оксидов меди и никеля с добавлением хлоридов натрия и калия, система оксидов меди и никеля с добавлением хлоридов и карбонатов натрия и калия. Термодинамическое моделирование проводилось для трех сред: пары воды, воздух, аргон [35, 37 – 39, 54, 55]. Состав исходных систем приведен в таблицах 2.3 – 2.14.

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (36,8 %)		Ar	57,14285714
		H ₂ O	42,85714286
	Оксидная (26,3 %)	CuO	100
	Солевая	NaCl	50
	(31,5 %)	KCl	50
		С	97,57022812
	Γ	U	2,341685475
		Cl	0,035125282
Конденсированная (63,2 %)		Ca	0,050736519
		Pu	0,001365983
	Радиоактивный графит	Be	0,000234169
	(3,4 %)	Ni	0,000156112
	-	Cs	7,80562.10-5
		Sr	3,90281.10-5
		Am	0,00019514
		Eu	0,000156112

Таблица 2.3 – Состав системы CuO – C – NaCl – KCl – пары воды

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		N_2	77
		O_2	23
	Оксидная (15,6 %)	CuO	100
	Солевая	NaCl	50
	(18,7 %)	KCl	50
	(10,7 70)	С	97,57022812
		U	2,341685475
		Cl	0,035125282
Конденсированная (37,5 %)		Са	0,050736519
	D	Pu	0,001365983
	Радиоактивный графит	Be	0,000234169
	(5,2 %)	Ni	0,000156112
		Cs	7,80562.10-5
		Sr	3,90281.10-5
		Am	0,00019514
	Eu	0,000156112	

Таблица 2.4 – Состав системы CuO – C – NaCl – KCl – воздух

Таблица 2.5 – Состав системы CuO – C – NaCl – KCl – аргон

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		Ar	100
Оксидная (15,6 %)	Оксидная (15,6 %)	CuO	100
	Солевая	NaCl	50
	(18,7 %)	KC1	50
		С	97,57022812
	[U	2,341685475
		Cl	0,035125282
Конденсированная (37,5 %)		Ca	0,050736519
	D	Pu	0,001365983
	Радиоактивный графит	Be	0,000234169
	(3,2 %)	Ni	0,000156112
		Cs	7,80562.10-5
		Sr	3,90281.10-5
		Am	0,00019514
		Eu	0,000156112

Таблица 2.6 – Состав системы $CuO-C-NaCl-KCl-Na_2CO_3-K_2CO_3$ – пары воды

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (36,8 %)		Ar	57,14285714
		H_2O	42,85714286
Конденсированная (63,2 %)	Оксидная (26,3 %)	CuO	100
		NaCl	25
	Солевая	KCl	25
	(31,5 %)	Na_2CO_3	25
		K_2CO_3	25
		С	97,57022812
	Радиоактивный графит	U	2,341685475
	(3,4 %)	Cl	0,035125282

Продолжение таблицы 2.6

Ca	0,050736519
Pu	0,001365983
Be	0,000234169
Ni	0,000156112
Cs	7,80562.10-5
Sr	3,90281.10-5
Am	0,00019514
Eu	0,000156112

Таблица 2.7 – Состав системы $CuO-C-NaCl-KCl-Na_2CO_3-K_2CO_3-$ воздух

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		N_2	77
		O_2	23
	Оксидная (15,6 %)	CuO	100
		NaCl	25
	Солевая	KCl	25
	(18,7 %)	Na_2CO_3	25
		K_2CO_3	25
		С	97,57023
		U	2,341685
Конденсированная (37,5 %)		Cl	0,035125
		Са	0,050737
	Po unoorrupui u rochur	Pu	0,001366
	(3.2.%)	Be	0,000234
	(3,2 %)	Ni	0,000156
		Cs	7,81.10-5
		Sr	3,9.10-5
		$\begin{tabular}{ c c c c c } \hline NaCl & 25 \\ \hline KCl & 25 \\ \hline Na_2CO_3 & 25 \\ \hline K_2CO_3 & 25 \\ \hline C & 97,57023 \\ \hline U & 2,341685 \\ \hline Cl & 0,035125 \\ \hline Ca & 0,050737 \\ \hline Pu & 0,001366 \\ \hline Be & 0,000234 \\ \hline Ni & 0,000156 \\ \hline Cs & 7,81\cdot10^{-5} \\ \hline Sr & 3,9\cdot10^{-5} \\ \hline Am & 0,000195 \\ \hline Eu & 0,000156 \\ \hline \end{tabular}$	
			0,000156

Таблица 2.8 – Состав системы $CuO-C-NaCl-KCl-Na_2CO_3-K_2CO_3$ – аргон

Фаза:		Фазовый состав:	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		Ar	100
Оксидная (15,6 %)	CuO	100	
		NaCl	25
		KCl	25
	Солевая (10,7 %)	Na ₂ CO ₃ 25	25
		K_2CO_3	25
		С	97,57022812
		U	2,341685475
Конденсированная		Cl	0,035125282
фаза (37,5 %)		Ca	0,050736519
		Pu	0,001365983
	Гадиоактивный графия (2, 2, %)	Be	0,000234169
	трафит (3,2 %)	Ni	0,000156112
		Cs	7,80562.10-5
		Sr	3,90281.10-5
		Am	0,00019514
		Eu	0,000156112

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (36,8 %)		Ar	57,14285714
		H_2O	42,85714286
	Оксидная (28,9 %)	NiO	100
	Солевая	NaCl	50
	(31,5 %)	KCl	50
	-	С	95,25573116
		U	4,572275096
	Γ	Cl	0,068584335
Конденсированная (63,2 %)		Ca	0,099066262
	D	Pu	0,002667169
	Радиоактивный графит	Be	0,000457229
	(2,8 %)	Ni	0,000304818
		Cs	0,00015241
		Sr	7,62048.10-5
		Am	0,000381024
		Eu	0,000304819

Таблица 2.9 – Состав системы NiO – С – NaCl – KCl – пары воды

Таблица 2.10 – Состав системы NiO – С – NaCl – KCl – воздух

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		N_2	77
		O_2	23
	Оксидная (17,2 %)	NiO	100
	Солевая	NaCl	50
	(18,7 %)	KC1	50
		С	95,25573116
		U	4,572275096
		Cl	0,068584126
Конденсированная (37,5 %)		Ca	0,09906596
		Pu	0,00266716
	Радиоактивный графит	Be	0,000457228
	(1,0 %)	Ni	0,000304818
		Cs	0,000152409
		Sr	7,62046.10-5
		Am	0,000381023
		Eu	0,000304818

Таблица 2.11 — Состав системы NiO - C - NaCl - KCl - аргон

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		Ar	100
	Оксидная (17,2 %)	NiO	100
	Солевая	NaCl	50
	(18,7 %)	KC1	50
		С	95,25573116
Конденсированная (37,5 %)		U	4,572275096
	D	Cl	0,068584126
	Радиоактивный графит	Ca	0,09906596
	(1,0 %)	Pu	0,00266716
		NaCl 50 KCl 50 C 95,25573116 U 4,572275096 Cl 0,068584126 Ca 0,09906596 Pu 0,00266716 Be 0,000457228 Ni 0,000304818	0,000457228
		Ni	0,000304818

Продолжение таблицы 2.11

Cs	0,000152409
Sr	7,62046 • 10-5
Am	0,000381023
Eu	0,000304818

Таблица 2.12 – Состав системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – пары

воды

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (36,8 %)		Ar	57,14285714
		H ₂ O	42,85714286
Конденсированная (63,2 %)	Оксидная (26,3 %)	NiO	100
		NaCl	25
	Солевая	KC1	25
	(31,5 %)	Na ₂ CO ₃	25
		K_2CO_3	25
		С	97,57022812
		U	2,341685475
		Cl	0,035125282
		Ca	0,050736519
		Pu	0,001365983
	Гадиоактивный графит	Be	0,000234169
	(3,4 %)	Ni	0,000156112
	Cs	7,80562.10-5	
	Sr	3,90281.10-5	
		Am	0,00019514
		Eu	0,000156112

Таблица 2.13 – Состав системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – воздух

Фаза		Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (62,5 %)		N ₂	77
		O_2	23
Конденсированная (37,5 %)	Оксидная (15,6 %)	NiO	100
	Солевая (18,7 %)	NaCl	25
		KCl	25
		Na ₂ CO ₃	25
		K_2CO_3	25
	Радиоактивный графит (3,2 %)	С	97,57023
		U	2,341685
		Cl	0,035125
		Ca	0,050737
		Pu	0,001366
		Be	0,000234
		Ni	0,000156
		Cs	7,81.10-5
		Sr	3,9.10-5
		Am	0,000195
		Eu	0,000156

Фаза:		Фазовый состав:	Содержание, % массовый
Газовая (62,5 %)		Ar	100
Конденсированная фаза (37,5 %)	Оксидная (15,6 %)	NiO	100
	Солевая (18,7 %)	NaCl	25
		KC1	25
		Na ₂ CO ₃	25
		K_2CO_3	25
	Радиоактивный графит (3,2 %)	С	97,57022812
		U	2,341685475
		Cl	0,035125282
		Ca	0,050736519
		Pu	0,001365983
		Be	0,000234169
		Ni	0,000156112
		Cs	7,80562.10-5
		Sr	3,90281.10-5
		Am	0,00019514
		Eu	0,000156112

Таблица 2.14 — Состав системы $NiO - C - NaCl - KCl - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - аргон$

Результаты термодинамического моделирования (температурные интервалы фазового распределения радионуклидов) системы CuO – C – NaCl – KCl в трех средах (пары воды, воздух, аргон) приведены в таблице А.1 (приложение А).

Углерод в парах воды полностью переходит в газообразное состояние при температуре 573 К, в аргоне при 1173 К. В воздухе в исследуемом температурном интервале конденсированный углерод отсутствует. В парах воды до температуры 973 К образуется метан. Во всех трех средах в исследуемом температурном интервале присутствует диоксид углерода. Угарный газ в парах воды образуется при температуре >573 К, в воздухе при температуре >1873 К, в аргоне при температуре >673 К.

Переход урана в газообразное состояние в парах воды начинается при температуре >1373 К, в воздухе при температуре >1473 К, в аргоне при температуре >1673 К.

Конденсированные формы хлора начинают переходить в газообразное состояние при температуре >1073 К во всех трех средах.

Кальций начинает переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в воздухе при температуре >2273 К, в аргоне при температуре >1373 К.

Переход плутония в газообразное состояние в парах воды начинается при температуре >1673 К, в воздухе при температуре >2273 К, в аргоне при температуре >1873 К.

Бериллий начинает переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в воздухе при температуре >2273 К, в аргоне при температуре >1373 К.

Конденсированные формы никеля начинают переходить в газообразное состояние в парах воды и в аргоне при температуре >1873 К, в воздухе при температуре >2073 К.

Начало перехода цезия в газообразную фазу в парах воды наблюдается при температуре >873 К, в воздухе и аргоне при температуре >973 К.

Конденсированные соединения стронция начинают переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в воздухе при температуре >2173 К, в аргоне при температуре >1373 К.

Америций начинает переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в воздухе при температуре >2473 К, в аргоне при температуре >1673 К.

Конденсированные формы европия начинают переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1873 К, в воздухе при температуре >2273 К, в аргоне при температуре >1773 К.

Результаты термодинамического моделирования (температурные интервалы фазового распределения радионуклидов) системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ в трех средах (пары воды, воздух, аргон) приведены в таблице 2, приложения №1.

Твердофазный углерод переходит в газообразное состояние в парах воды при температуре >573 К, в аргоне при температуре >1273 К. В атмосфере воздуха конденсированные формы углерода отсутствуют. В парах воды до температуры 973 К образуется метан. Во всех трех средах в исследуемом температурном интервале присутствует диоксид углерода. Угарный газ в парах воды образуется при температуре >573 К, в воздухе при температуре >1973 К, в аргоне при температуре >573 К. Конденсированные карбонатные соединения натрия и калия в парах воды присутствуют при температуре от 373 до 1673 К, в воздухе при температуре от 373 до 1973 К, в аргоне при температуре от 373 до 1573 К.

Переход конденсированных форм урана в газообразное состояние начинается при температуре >1373 К во всех трех средах.

Конденсированные соединения хлора начинают переходить в газообразное состояние при температуре >1073 К во всех трех средах.

Переход конденсированных соединений кальция в газообразное состояние начинается при температуре >1573 К в парах воды, при температуре >2273 К в воздухе, при температуре >1773 К в атмосфере аргона.

Конденсированный оксид плутония (IV) начинает переходить в газообразную фазу в парах воды при температуре >1873 К, в воздухе при температуре>2273 К, в атмосфере аргона> 1973 К.

Конденсированные соединения бериллия начинают переход в газообразное состояние в парах воды при температуре >1573 К, в воздухе при температуре >2473 К, в атмосфере аргона при температуре >2173 К.

Соединения никеля начинают переходить в газообразное состояние в парах воды и аргоне при температуре >1873 К, в атмосфере воздуха при температуре >2073 К.

Переход конденсированных соединений цезия в газообразное состояние начинается при температуре >873 К, в атмосфере воздуха и аргоне при температуре >973 К.

Соединения стронция начинают переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в атмосфере воздуха при температуре >2173 К, в аргоне при температуре >1373 К.

Переход конденсированных соединений америция в газообразное состояние начинается при температуре >1473 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К, в аргоне при температуре >1673 К.

Конденсированные соединения европия начинают переходить в газообразное в парах воды при температуре >1873 К, в атмосфере воздуха при температуре >2273 К, в аргоне при температуре >1773 К.

Результаты термодинамического моделирования (температурные интервалы фазового распределения радионуклидов) системы NiO-C-NaCl-KCl в трех средах (пары воды, воздух, аргон) приведены в таблице 3, приложения №1.

Конденсированный углерод переходит в газообразное состояние в парах воды при температуре >473 К, в аргоне при температуре >873 К. В атмосфере воздуха конденсированные формы углерода не наблюдаются. Образование метана наблюдается в парах воды до температуры 773 К. Присутствие диоксида углерода наблюдается во всех трех средах. В парах воды и среде аргона при температуре> 573 К образуется угарный газ. В атмосфере воздуха образование угарного газа начинается при температуре 1873 К. Конденсированный карбонат никеля (II) присутствует в парах воды и атмосфере воздуха до температуры 473 К.

Переход конденсированных форм урана в газообразное состояние начинается при температуре >1473 К в парах воды и среде аргона, при температуре >1573 К в атмосфере воздуха.

Конденсированные соединения хлора начинают переходить в газообразное состояние при температуре >1073 К во всех трех средах.

Переход конденсированных соединений кальция в газообразное состояние начинается при температуре >1573 К в парах воды, при температуре >1973 К в атмосфере воздуха, при температуре >1373 К в среде аргона.

Конденсированный оксид плутония (IV) начинает переходить в газообразную фазу в парах воды при температуре >1773 К, в атмосфере воздуха при температуре>2473 К, в атмосфере аргона при температуре > 1673 К.

Конденсированные соединения бериллия начинают переход в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К, в атмосфере аргона при температуре >1573 К.

Соединения никеля начинают переходить в газообразное состояние в парах воды и атмосфере воздуха при температуре >2073 К, в среде аргона при температуре >1973 К.

Переход конденсированных соединений цезия в газообразное состояние начинается при температуре >873 К в среде аргона, в парах воды и атмосфере воздуха при температуре >973 К.

Соединения стронция начинают переходить в газообразное состояние в парах воды при температуре >1473 К, в атмосфере воздуха при температуре >1773 К, в среде аргона при температуре >1373 К.

Переход конденсированных соединений америция в газообразное состояние начинается при температуре >2373 К в парах воды и среде аргона, в атмосфере воздуха при температуре >2573 К.

Конденсированные соединения европия начинают переходить в газообразное в парах воды и среде аргона при температуре >1873 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К.

Результаты термодинамического моделирования (температурные интервалы фазового распределения радионуклидов) системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ в трех средах (пары воды, воздух, аргон) приведены в таблице 4, приложения №1.

Твердофазный углерод переходит в газообразное состояние в парах воды при температуре >573 К, в аргоне при температуре >1273 К. В атмосфере воздуха конденсированные формы углерода отсутствуют. В парах воды до температуры 973 К образуется метан. Во всех трех средах в исследуемом температурном интервале присутствует диоксид углерода. Угарный газ в парах воды и в атмосфере аргона образуется при температуре >573 К, в воздухе при температуре >2073 К. Конденсированные карбонатные соединения натрия и калия в парах воды присутствуют при температуре от 373 до 1673 К, в воздухе при температуре от 373 до 2073 К, в аргоне при температуре от 373 до 1573 К. Переход конденсированных форм урана в газообразное состояние в парах воды и в атмосфере аргона начинается при температуре >1373 К, в атмосфере воздуха при температуре >1473 К.

Конденсированные соединения хлора начинают переходить в газообразное состояние при температуре >1073 К во всех трех средах.

Переход конденсированных соединений кальция в газообразное состояние начинается при температуре >1573 К в парах воды, при температуре >2473 К в воздухе, при температуре >1773 К в атмосфере аргона.

Конденсированный оксид плутония (IV) начинает переходить в газообразную фазу в парах воды при температуре >1873 К, в воздухе при температуре>2473 К, в атмосфере аргона> 1873 К.

Конденсированные соединения бериллия начинают переход в газообразное состояние в парах воды при температуре >1573 К, в воздухе при температуре >2473 К, в атмосфере аргона при температуре >2273 К.

Соединения никеля начинают переходить в газообразное состояние в парах воды и аргоне при температуре >1973 К, в атмосфере воздуха при температуре >2173 К.

Переход конденсированных соединений цезия в газообразное состояние начинается при температуре >973 К в атмосфере воздуха, при температуре >973 К в атмосфере воздуха.

Соединения стронция начинают переходить в газообразное состояние в парах воды и атмосфере воздуха при температуре >1573 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К.

Переход конденсированных соединений америция в газообразное состояние начинается в парах воды при температуре >2373 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К, в атмосфере аргона при температуре >2673 К.

Конденсированные соединения европия начинают переходить в газообразное в парах воды при температуре >1873 К, в атмосфере воздуха при температуре >2473 К, в атмосфере аргона при температуре >1873 К.

55

2.2.3 Определение основных реакций и констант равновесия при нагреве реакторного графита в оксидно-солевых системах в разных средах

По балансам распределения элементов по фазам и по составу газовой фазы (по наиболее значимым компонентам), были определены основные реакции (Таблицы Б.1 – Б.13 Приложение Б).

На основании расчетов программы TERRA мольные содержания (моль/кг) всех соединений были переведены в мольные доли (мол. дол.). По полученным значениям мольных долей (мол. дол.) были рассчитали константы равновесия (К) для каждой реакции по формуле (2.4):

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$
(2.4)

где [A], [B], [C], [D] – равновесные молярные концентрации веществ, мол. дол.; *a*, *b*, *c*, *d* – стехиометрические коэффициенты.

По полученным значениям констант равновесия и температурным интервалам, в которых возможно протекание предполагаемых реакций (Δ T), были построены графики зависимости LnK. Далее используя линейную функцию в программе Excel, которая рассчитывает статистику для ряда с применением метода наименьших квадратов вычислялась прямая линия, которая наилучшим образом аппроксимировала имеющиеся данные (1/T, LnK). Данная функция вернула массив данных (A, B, Δ A, Δ B) который описывает полученную прямую. Константы равновесия реакций могут быть вычислены по следующей формуле (2.5):

$$K = 2,71^{(A+B/T)}$$
(2.5)

где A, B – коэффициенты для расчета константы равновесия при любой температуре в выбранном диапазоне; ΔA , ΔB – значения показывают, насколько зависимость от обратной температуры близка к линейной зависимости (точность накладывания точек).

Рассчитанные коэффициенты для расчета константы равновесия приведены в приложении Б (таблицы Б.1 – Б.13 Приложение Б). Согласно таблице Б.1 (Приложение Б) повышение температуры системы радиоактивный графит – пары воды ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций кроме № 8, 83.

Согласно таблице Б.2 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – пары воды ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций кроме № 118, 177.

Согласно таблице Б.3 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – атмосфера воздуха ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.4 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – атмосфера аргона ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.5 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – пары воды ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.6 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера воздуха ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.7 (Приложение Б) повышение температуры системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера аргона ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.8 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – пары воды ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций кроме № 43, 72.

Согласно таблице Б.9 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – атмосфера воздуха ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.10 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – атмосфера аргона ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций кроме №58.

Согласно таблице Б.11 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – пары воды ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.12 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера воздуха ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций.

Согласно таблице Б.13 (Приложение Б) повышение температуры системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера аргона ведет к изменению направления протекания реакций в сторону образования продуктов для всех реакций кроме №5.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов при нагревании радиоактивного графита в различных системах, в интервалах температур от 373 до 3273 К с целью установления возможного состава конденсированной, газо-конденсированной и газовой фаз.

Определена температура полного окисления углерода ~ 873 К (предполагаемая температура переработки реакторного графита), при нагревании до данной температуры хлор переходит в летучее состояние – хлороводород, цезий в газообразный хлорид цезия. В качестве окислителя углерода выступают пары воды с образованием газообразных CH₄, CO, CO₂.

В соответствии с полученными данными записаны протекающие химические реакции при нагревании рассматриваемой системы и рассчитаны константы равновесия этих реакций. Для определения более рациональных систем переработки реакторного графита с меньшим температурным режимом и меньшей токсичностью, в работе рассмотрены различные комбинации оксидно-солевых систем: $C - CuO - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - NaCl - KCl$, $C - NiO - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - NaCl - KCl$, C - CuO - NaCl - KCl, C - CuO - NaCl - KCl, C - NiO - NaCl - KCl.

Результаты термодинамического моделирования показывают, что:

 добавление оксидно-солевых систем позволяет снизить температуру окисления углерода на 300 – 400 К;

переход радионуклида Cl в парообразный HCl происходит при больших температурах: для двойной системы солей – 1073 К; для четверной системы солей – 1673 – 2073 К;

переход радионуклида Сѕ в парообразный СѕСІ происходит при больших
 температурах: для двойной системы солей – 873 К; для четверной системы солей –
 973 К.

Таким образом определен подробный процесс и характеристики для разрабатываемых технологических способов переработки реакторного графита.

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ

3.1 Анализ работ по восстановлению оксидов металлов углеродом

Углетермическое восстановление оксидов металлов это сложный гетерогенный, физико-химический процесс в котором принимают участие вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях.

Исследованы следующие механизмы восстановления твердых оксидов [58, 59]:

1. Контактный;

2. Термодиссоционный;

3. Двухстадийный адсорбционно-автокаталитический (с регенерацией CO);

- 4. Оксид сублимационный;
- 5. Газо-карбидный;
- 6. Восстановление неустойчивыми газообразными веществами;
- 7. Электрохимический.

Контактный механизм предложен W.Bouklon в 1930-х годах [60 – 62]. Взаимодействие происходит в точках контакта твердых фаз – оксида металла и углеродосодержащего материала.

Реакция сопровождается образованием восстановленного твердого металла и газообразного оксида углерода (3.1):

$$MeO_{(t.)} + C_{(t.)} = Me_{(t.)} + CO_{(t.)}$$
 (3.1)

Данный механизм возможен при достаточно большой поверхности контакта реагирующих фаз, особенно на начальных этапах взаимодействия. Термодиссоционный механизм разработан G. Tamman в 1920 – 30-х годах [60 – 63] и развит в научных трудах российских металлургов.

Данный механизм применим при достаточно большом значении упругости диссоциации оксида (CuO, MnO₂, PbO₂).

Термодиссоционный механизм осуществляется в два этапа:

• образование твердого металла и газообразного кислорода (3.2):

$$2MeO_{(T.)} = 2Me_{(T.)} + O_{2(\Gamma.)}$$
(3.2)

• взаимодействие газообразного кислорода с твердым углеродом с последующим образованием газообразного оксида углерода (3.3):

$$O_{2(r.)} + 2C_{(r.)} = 2CO_{(r.)}$$
 (3.3)

Восстановление оксида металла твердым углеродом может протекать по следующей схеме (3.4, 3.5):

$$MeO_{(T.)} = Me_{(T.)} + 0,5O_{2(T.)}$$
 (3.4)

$$2C_{(r.)} + 1,5O_{2(r.)} + = CO_{(r.)} + CO_{2(r.)}$$
(3.5)

Данные реакции являются независимыми и при определенной температуре в закрытом пространстве достигают равновесия.

Позднее А.А. Байков и А.С. Тумарев [63] пришли к выводу что процесс восстановления идет по трехстадийной схеме (3.6 – 3.8):

$$MO = M + \frac{1}{2}O_2$$
 (3.6)

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$$
 (3.7)

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$$
 (3.8)

Эффективность вышеприведенных концепций А.А. Байкова и сотрудников подтверждается термодинамическими, кинетическими, масс-спектрометрическими и другими исследованиями систем углерод – кислород, металл – кислород и металл – кислород – углерод.

Механизм диссоциации по мнению А.А. Байкова, А.С. Тумарева [63] может быть сложнее, т.е. может образовываться атомарный кислород О который отличается более высокой химической активностью.

На кинетику процессов диссоциации оксидов значительное влияние оказывают:

• процессы тепло- и массообмена восстановительных реагентов и продуктов реакции;

• температура;

• давление;

• состав восстановителя;

• исходная физическая структура оксида, ее изменение в процессе восстановления;

- химический состав;
- строение и физико-химическое состояние поверхностных слоев оксидов;
- степень контактирования фаз [58].

Двухстадийный адсорбционно-автокаталитический механизм. В 1885 г. предложен Л. Грюнером, развит в трудах российских металлургов И.А. Соколовым, А.А. Байковым, М.А. Павловым, О.А. Есиным, П.В. Гельда, С.Т. Ростовцевым, Г.И. Чуфаровым и др.

Данный механизм заключается в участии газа-восстановителя СО на первой стадии и его регенерации твердым углеродом на второй стадии (3.9, 3.10):

$$MO_{(T.)} + CO_{(\Gamma)} = M_{(T.)} + CO_{2(\Gamma.)}$$
 (3.9)

$$C_{(T.)} + CO_{2(\Gamma.)} = 2CO_{(\Gamma.)}$$
(3.10)

Данный механизм применим при условии, что обе стадии протекают с достаточными скоростями, например, при восстановлении оксидов «средней» термодинамической прочности (NiO, FeO). Восстановление легко- и трудновосстановимых оксидов данный механизм не объясняет.

Оксид сублимационный механизм разработан в научных трудах В.П. Елютина с сотрудниками [64]. Осуществляется в два этапа. На первом этапе твердый оксид металла проходит процесс сублимации, на втором этапе конденсируется на поверхности твердого углерода (3.11, 3.12):

$$MeO_{(r.)} = MeO_{(r.)}$$
(3.11)

$$MeO_{(r.)} + C_{(r.)} = Me_{(r.)} + CO_{(r.)}$$
 (3.12)

Данный механизм применим для восстановления летучих оксидов MoO₃, WO₃, Nb₂O₅ при температурах 400 – 600 °C, а также для высокотемпературного восстановления (1500 – 2000 °C) углеродом трудновосстановимых оксидов Al₂O₃, SiO₂.

Газо-карбидный механизм разработан Б.В. Львовым [65]. Проходит в два этапа. На первом этапе твердый оксид металла взаимодействует с газообразными карбидами восстанавливаемого металла с образованием СО. На втором этапе происходит восстановление карбида металла твердым углеродом (3.13, 3.14).

$$MeO_{(r.)} + MeC_{(r.)} = 2Me_{(r.)} + CO_{(r.)}$$
 (3.13)

$$Me_{(r.)} + C_{(r.)} = MeC_{(r.)}$$
(3.14)

Механизм восстановления неустойчивыми газообразными веществами. Разработан Г.П. Швейкиным [66] и развит В.Д. Любимовым, Г.П. Швейкиным с сотрудниками [67]. Основан на использовании неустойчивых газообразных углеродосодержащих молекул (субоксид C_2O_3). Проходит в три этапа. На первом этапе идет образование субоксида C_2O_3 путем окисления твердофазного углерода монооксидом углерода СО. На втором этапе неустойчивый газообразный субоксид C_2O_3 распадается на атомарный углерод и монооксид углерода СО. На третьем этапе идет процесс взаимодействия твердого оксида с атомарным углеродом с образованием твердого металла и монооксида углерода (3.15 – 3.17).

$$C_{(r.)} + 2CO_{(r.)} = C_3O_{2(r.)}$$
(3.15)

$$C_{3}O_{2(r.)} = C^{*} + 2CO_{(r.)}$$
(3.16)

$$MeO_{(r.)} + C^* = Me_{(r.)} + CO_{(r.)}$$
 (3.17)

Электрохимический механизм исследуется во многих сложных механизмах восстановления [61, 62, 64, 68] в виде составной части. Данный механизм используется для описания диффузии анионов кислорода, катионов металла и электронов в кристаллической решетке оксида, в тех случаях, когда твердый или газообразный восстановитель не способен попасть внутрь оксидной частицы. Определено, что кинетическая температура начала интенсивного восстановления, практически совпадает с температурой перехода оксида в состояние проводимости при нагревании. Усилить восстановление можно при помощи изменения состава оксида (изменится

поведение ионов кислорода) и применения восстановителя, который резко понизит парциальное давление кислорода на поверхности оксида (увеличится разность электрохимических потенциалов кислорода внутри частицы и на ее поверхности).

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод о том, что перечисленные выше механизмы восстановления оксидов металлов твердым углеродом позволяют объяснить процесс восстановления только определенных оксидов в различных интервалах температур. Единого подхода, объясняющего всю совокупность явлений, происходящих в процессе твердофазного восстановления оксидов углеродосодержащими материалами, не существует [58, 69].

3.2 Восстановление окислов меди графитом

В работе [70] проведено экспериментальное исследование кинетики восстановления окислов меди графитом с целью установления специфики их восстановления при низких температурах.

Эксперименты [70] проводились в вакуумной аппаратуре. Авторами было установлено, что для начала реакции необходим тесный контакт между твердыми фазами. Для проведения эксперимента брали 1 г чистого окисла меди и 3 г графита виде порошков и основательно перемешивались в агатовой ступке методом растирания. Полученная смесь помещалась в лодочку для прокаливания, затем она помещалась в реакционную кварцевую пробирку. Далее из системы выкачивался газ до получения вакуума – 10⁻⁵ мм. рт. ст. и на лодочку с навеской надвигалась предварительно нагретая печь [70].

При различных температурах одновременно проводились два опыта:

1 опыт – с постоянным откачиванием газообразных продуктов реакции;

2 опыт – без откачивания газообразных продуктов реакции.

64

Первый опыт заключался в следующем: полученный газ проходил через ловушку, помещенную в жидкий азот N, где происходило вымораживание углекислого газа CO₂. Для определения скорости протекания реакции через определенные промежутки времени эксперимент останавливался и полученный газ размораживался в установленном объеме [70].

Второй опыт проводился без откачки газообразного продукта, т.е. происходило его накопление в известном объеме системы. Скорость протекания реакции определялась по изменению давления в системе через определенные участки времени [70].

По результатам первого опыта (с постоянным откачиванием газообразных продуктов реакции) автокаталитическое развитие реакции восстановления окислов меди определялось только при температуре ниже 600 С°. Ввиду больших скоростей реакции восстановления и периодической остановкой эксперимента удавалось фиксировать лишь моменты резкого спада скоростей реакций при всех температурах [70].

По результатам второго опыта (в присутствии газообразного продукта) было определено что начало протекания реакции фиксируется для оксида двухвалентной меди CuO при температуре 500 C° а для закиси меди Cu₂O при температуре 600 C°. В диапазоне температур от 550 до 750 C° наблюдаются основные кинетические изменения для оксида двухвалентной меди CuO и от 650 до 800 C° для закиси меди Cu₂O. При температуре выше 800 C° начало реакции экспериментально не определятось, так как скорость протекания реакции достаточно высокая [70].

При температурах от 700 до 800 С° процент восстановления оксидов меди достигает ~98 %, при этом продукт реакции – только углекислый газ CO₂ [70].

Определено что в вакууме и в присутствии газообразных продуктов реакций оксид двухвалентной меди CuO восстанавливался значительно быстрее, чем закись меди Cu₂O [70]. Также было определено, что скорость восстановления оксидов меди в присутствии газообразных продуктов выше, чем в вакууме, то есть можно сказать о том, что роль газовой фазы при прямом восстановлении неоспорима [70].

65

Проведены опыты для оценки влияния углекислого газа CO_2 при разных давлениях (100 – 300 мм.рт.ст.) и вакуума на скорость восстановления оксидов. По результатам опытов было определено, что скорость восстановления оксидов выше в среде углекислого газа CO_2 . При увеличении давления углекислого газа CO_2 до 100 мм.рт.ст. и температуре 750 С° скорость восстановления CuO увеличивается, дальнейшее повышение давления не эффективно. Увеличение скорости восстановления закиси меди Cu₂O хорошо определяется при давлении углекислого газа CO_2 200 мм.рт.ст. и температуре 650 С° дальнейшее повышение или понижение давления также не эффективно [70].

Опытами определено, что для начала реакции восстановления необходим плотный контакт между окислом и графитом. Также установлено, что восстановление окисла достигает ~95%, если окисел, тщательно перемешанный с графитом, восстанавливался до ~50% при температуре 700 С° при этом газообразный продукт удалялся из системы перед продолжением эксперимента. То есть даже при появлении восстановленного слоя, нарушающего контакт между окислом и графитом, реакция восстановления все равно проходит. Взаимодействия твердых фаз не наблюдалось при раздельном расположении исходных веществ [70].

В научных работах [71 – 74] приводятся данные о том, что при адсорбции кислорода на поверхности графита обнаруживаются различные виды связи кислорода (углерод-кислородные комплексы) которые по прочности соответствуют обычным химическим соединениям. В ходе взаимодействия углерод-кислородные комплексы распадаются на углекислый газ CO₂ и монооксид углерода CO которые необходимы для развития реакции восстановления окиси меди и регенерации монооксида углерода CO.

В научных работах [75 – 77] исследовалась кинетика взаимодействия углекислоты CO₂ с углем. Согласно данных исследований окислы щелочных и щелочноземельных металлов, железа, марганца, меди, никеля и других (минеральные примеси в графите) катализируют восстановление углекислоты углем. По мнению Курчатова М.С. реакция восстановления окислов меди начинается даже тогда, когда реагирующие вещества находятся на определенном расстоянии друг от друга только проходит с меньшей скоростью [78].

Автор [78] считает, что нет оснований предполагать, что восстановление окислов меди проходит только в присутствии окиси углерода СО. Также в работе Курчатова М.С. говорится о том, что минеральные примеси могут ингибировать процесс восстановления углекислоты.

Присутствие углеродно-кислородных комплексов на поверхности графита при его адсорбции подтверждается Курчатовым М.С., однако, по его мнению, их количества недостаточно для развития реакций (восстановление окиси металла и регенерация окиси углерода).

Автор [78] не отождествляет процессы восстановления через реакцию взаимодействия углекислоты CO₂ с графитом и окислов меди CuO, Cu₂O с графитом ввиду схожести их кажущихся энергий активации, так как кажущаяся энергия активации при восстановлении через реакцию диссоциации CuO до Cu₂O имеет тот же порядок величин.

Курчатовым М.С. были проделаны серии опытов [78]. В опытах использовались чистые оксиды меди (CuO, Cu₂O) и углерод в виде графита и сажи. Расположение твердых фаз было следующим: в первом случае исходные вещества тщательно смешивались и растирались в агатовой ступке, во втором случае реагирующие вещества располагались в разных лодочках и в разных расположениях относительно друг друга.

Первая серия опытов заключалась в том, что реагирующие вещества в реакционной трубке выдерживались в печи до определенных температур до практически полного прекращения газоотделения, затем вынимались из ее пространства. Температуры изменялись с шагом 200 С° от 200 до 1000 С°, последнее значение составило 1180 С°. Время начала реакции определялось от момента, когда достигалась необходимая температура, окончание реакции фиксировалось по прекращению газоотделения реагирующих веществ. Вторая серия опытов проводилась под вакуумом на почти аналогичной аппаратуре [70]. Отличие заключалось в том, что в опытах использовалось несколько ловушек для газов (CO₂, O₂, CO).

По данным, полученным из серии опытов Курчатовым М.С. были сделаны выводы о том, что на скорость восстановления окислов меди влияет ряд факторов:

- температура;
- давление;
- характер восстанавливаемого окисла;
- вид применяемого твердого углерода;
- расположение реагирующих веществ в реакционном пространстве.

Серией опытов [78] было определено, что, когда исходные вещества были тщательно перемешаны, температура и давление не значительно влияли на состав газовой фазы. В газовой фазе при этом присутствовала практически только углекислота CO_2 . В вакууме при температуре до 800 С°, когда исходные вещества находились в разных лодочках, в газовой фазе тоже присутствовала почти только углекислота CO_2 . При расположении восстановителя перед окислом меди в вакууме, а также в условиях накопления газообразных продуктов при дальнейшем нагреве системы уменьшалось количество углекислоты CO_2 и увеличивалось количество кислорода O_2 и окиси углерода CO. Количество кислорода O_2 резко увеличивалось, когда расположение восстановителя было за окислом меди.

По результатам опытов Курчатов М.С. сделал вывод о том, что состав газовой фазы определялся протеканием двух процессов: диссоциации и горения.

По мнению автора, [78] реакция диссоциации лимитирует скорость процесса восстановления окислов и зависит от следующих процессов:

– образования атомов кислорода, адсорбированных на границе раздела фаз;

 нейтрализации зарядов противоположно заряженных соударяющихся частиц кислорода;

- десорбции молекул кислорода О₂;

– образования зародышей новой твердой фазы и их роста.

Восстановление окислов меди твердым углеродом автор [78] описывает так. При низких температурах, когда твердый восстановитель и окисел разделен, то начало реакции и ее скорость определяется процессами, описанными выше. При более высоких температурах возможно автокаталитическое восстановление окислов меди окисью углерода СО, образованной в результате раскисления углекислоты CO₂ углеродом. Окись углерода СО может образовываться при окислении углерода как правило при высоких температурах.

Начало реакции восстановления при смешивании восстановителя и окисла осуществляется в точках их контакта. Температура протекания данной реакции зависит от структурных особенностей восстановителя и условий для протекания процесса диссоциации.

При восстановлении окислов меди твердым углеродом по мнению М.С. Курчатова, возможно протекание следующих реакций:

- диссоциация окисла;

- окисление углерода кислородом окисла;

раскисление углекислоты СО₂ углеродом;

автокаталитическое восстановление окисла меди окисью углерода СО.
 Таким образом, автор [78] сделал ряд выводов:

 механизмы протекания реакций восстановления окислов меди твердым углеродом и газообразными восстановителями отличаются;

 восстановление окислов меди происходит как при смешивании твердых фаз реагирующих веществ, так и раздельно;

 основной продукт реакции при смешивании реагирующих веществ – углекислота CO₂.

 при разделении реагирующих веществ в газовой фазе обнаружено достаточное количество кислорода;

восстановление окислов при температуре <800 С° идет через диссоциацию окисла.

Позднее группа авторов М.С. Курчатов, В. Николов, М. Стоименова [79] исследовали кинетику и механизм восстановления закиси меди Cu₂O углеродом. Для экспериментов были выбраны следующие восстановители: графит, сажа, кокс, древесный уголь. Авторами были проделаны три серии опытов. В первой серии опытов поддерживалось давление 10⁻² мм рт.ст. Во второй серии опытов установка заполнялась аргоном Ar. В третьей серии экспериментов вначале устанавливалось остаточное давление как в первой серии опытов и исследование проводилось в атмосфере получаемых газообразных продуктов.

Первая серия опытов показала, что процесс восстановления закиси меди Cu_2O сажей и древесным углем начинается при температуре 400 C° и длится 170 минут. При температуре 600 C° длительность восстановления закиси меди Cu_2O составляет всего 10 минут. При температуре 550 C° начинается процесс восстановления закиси меди Cu_2O графитом, но его длительность увеличивается. По мнению авторов [80], процесс восстановления ускоряется, если оксид и восстановитель совместно истирать в течении 30 минут. При увеличении количества углерода (> теоретически необходимого по стехиометрии) скорость восстановления также увеличивается, но процесс истирания оказывает на нее большее влияние [80]. При совместном истирании углерод «внедряется» в оксид [80].

Результаты второй серии опытов были практически аналогичными [80]. В опытах со участием всех восстановителей в газовой фазе был обнаружен кислород О₂. Больше всего кислорода обнаружено при участии графита [80]. При увеличении количества восстановителя до 15% (> теоретически необходимого по стехиометрии) происходит уменьшение содержания кислорода в газовой фазе, что положительно сказывается на процессе восстановления [80].

Давление в системе увеличивалось от 10^{-2} до 100 мм рт.ст. во время проведения третьего опыта. Продолжительность процесса восстановления при температуре от 400 до 500 С° было меньше, чем в первой серии опытов, но больше, чем во второй. Дальнейшее повышение давления системы малоэффективно при увеличении температуры [80].

М.С. Курчатов со авторами сделали ряд выводов:

 регенерация монооксида углерода СО через реакцию СО₂ + С невозможна;

 монооксид углерода СО может образовываться только при окислении твердого углерода С кислородом О₂, образующимся при диссоциации закиси меди Cu₂O;

вместе с монооксидом углерода СО может образовываться углекислота CO₂.

А.Л. Цефт [81] определил, что процесс восстановления двухвалентного оксида меди твердым углеродом начинается в области температур от 320 до 340 С°. В интервале температур от 420 до 440 С° наблюдается неравномерное увеличение скорости восстановления CuO (II). Автором было обнаружено три последовательных пика увеличения скорости процесса восстановления двухвалентного оксида меди твердым углеродом. Первый пик связан с образованием эвтектической смеси куприта и тенорита. Второй пик объясняется протеканием процесса восстановления всего оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. Третий пик показывает процесс восстановление закиси меди Cu₂O до металлического Cu.

В работе Х.К. Аветисяна [82] говорится о том, что оксиды меди могут легко восстанавливаться малой концентрацией монооксида углерода СО с большим выделением тепла. Реакции, по которым может протекает восстановление (3.18, 3.19):

$$2\mathrm{CuO} + \mathrm{CO} = \mathrm{Cu}_2\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2 \tag{3.18}$$

$$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2 \tag{3.19}$$

Автор П.В. Гельд [83] считает, что восстановителем оксидов металлов в системе МО + С является монооксид углерода СО. Твердый углерод С необходим для постоянной регенерации монооксида углерода СО через реакцию СО₂ + С.

И.В. Рябчиков [84] утверждает, что при относительно низких температурах (600 – 800 С°) процесс восстановления начинается с диссоциации оксида. По мнению автора, восстановление оксидов меди относится к низкотемпературным процессам. В этих условиях могут протекать: диссоциация окисла, окисление углерода атомарным кислородом и каталитическое окисление окиси углерода кислородом на окисле [84].

Изучением процесса восстановления закиси меди Cu_2O углеродом в интервале температур от 600 до 800 С° методом радиоактивных индикаторов занимались М.М. Павлюченко, И.Ф. Кононюк, А.Е. Переверзев [85]. По заключению авторов [85], при углетермическом восстановлении закиси меди Cu_2O радиоактивный углерод С не обнаружен ни в металлической фазе, ни в окисных фазах. Таким образом, в металлической меди и ее оксиде углерод заметно не растворяется и внутрь не проникает. Следовательно, весь процесс восстановления протекает с помощью монооксида углерода CO, который перемещается через трещины и поры оксидного металла [85].

Исследованием восстановления оксида меди CuO (II) твердым углеродом в интервале температур от 580 до 740 С° занималась группа авторов А.К. Ашин, С.Т. Ростовцев и О.Л. Костелов [86]. Перед проведением опытов оксид меди CuO (II) помещали в ток кислорода O_2 на 5 часов при температуре 700 С°, восстановители (графит, древесный уголь) прокаливали в восстановительной атмосфере при температуре 1500 С°. Кинетические кривые при восстановлении оксида меди CuO (II) графитом и древесным углем имели схожий характер и единственным газообразным продуктом протекаемых реакций была углекислота [86]. По заключению авторов [86] двухстадийная схема, предложенная П.В. Гельдом не применима к процессу восстановления оксида меди CuO (II) графитом и древесным углем. Необходимо учитывать стадию диссоциации, так как оксид меди CuO (II) является легкодиссоциирующим [86]. Реакции, по которым может протекает восстановление, по мнению авторов [86] (3.20 - 3.22):

$$2CuO = Cu_2O + \frac{1}{2}O_2, \qquad (3.20)$$

$$mO_2 + nC = pCO_2 + qCO, \qquad (3.21)$$

$$2CuO + CO = Cu_2O + CO_2.$$
(3.22)

Реакция диссоциации оксида меди CuO (II) протекает с существенным поглощением тепла, а окисление твердого углерода С кислородом O₂ сопровождается выделением тепла, которое необходимо для процесса диссоциации [86]. Восстановление оксида меди CuO (II) твердым углеродом С протекает с заметной скоростью даже при разделении их твердых фаз [86].
3.3 Восстановление окислов никеля графитом

Исследованием процессов восстановления окиси никеля NiO и закиси никеля Ni₂O₃ твердым углеродом C в 1928 г. занимались G. Tamman и A.Я. Зворыкин [87]. Опыты проводились методом кривых нагревания с последующим испытанием магнитости продуктов. Авторы не зафиксировали термические эффекты на кривых нагревания. Однако на основании магнитости продуктов восстановления G. Tamman и A.Я. Зворыкин определили, что окись никеля переходит в закись, которая восстанавливается в диапазоне температур от 625 до 825 C°.

А.Л. Цефт [81] исследовал процесс восстановления окиси никеля путем его смешивания с прокаленным древесным углем с дальнейшим нагреванием в атмосфере азота. Опыт показал, что в интервале температур от 120 до 400 С° в системе образовывалось большое количество газа, которое автор объяснял протеканием процесса диссоциации окиси никеля. Значительное увеличение газа наблюдалось в диапазоне температур от 640 до 660 С°.

Авторы Baukloh W., Durrer R. [88] определили, что при восстановлении двуокиси никеля NiO₂ и окиси никеля NiO графитом при температурах 600, 700, 950 С° выделяется около 97 – 99 % углекислоты (в перерасчете на CO+CO₂ = 100 %). При восстановлении закиси никеля Ni₂O₃ в диапазоне температур от 650 до 1050 С° образуется 64 – 79 % CO₂.

Восстановление закиси никеля Ni_2O_3 древесным углем и графитом по мнению авторов Baukloh W., Springorum T. [89], Krupowsky A. [90] начинается в интервале температур от 790 до 800 С°.

Д.П. Богацким [91, 92] были проведены следующие экспериментальные исследования:

 дифференциальное термографическое исследование процесса восстановления двуокиси никеля NiO₂, окиси никеля NiO, закиси никеля Ni₂O₃ твердым углеродом C; исследование интенсивности процесса восстановления закиси никеля Ni₂O₃ твердым углеродом С в зависимости от различных условий.

На термограмме нагревания смеси двуокиси никеля NiO₂ и твердого углерода С первый процесс определялся в интервале температур от 115 до 120 С°, который носил эндотермический характер. Данный эффект объяснялся процессом диссоциации двуокиси никеля NiO₂ [93]. При температуре от 320 до 390 С° определялся процесс диссоциации окиси никеля NiO, которая образовывалась из его двуокиси NiO₂. Одновременно проходил процесс образования твердого раствора окиси никеля NiO с получаемой закисью никеля Ni₂O₃. При дальнейшем повышении температуры от 390 до 630 С° экзотермический процесс восстановления окиси никеля NiO усиливался. В интервале температур от 630 до 670 С° данный процесс сильно замедлялся из-за одновременного протекания реакции восстановления закиси никеля Ni₂O₃ из твердого раствора. При дальнейшем нагревании системы NiO₂ – С определялось два эндотермических эффекта с минимумами при 740 С° и 825 С°, которые объяснялись процессом восстановления закиси никеля Ni₂O₃[93].

На термограмме нагревания смеси окиси никеля NiO с твердым углеродом C начало восстановления окиси никеля NiO твердым углеродом C определялось при температуре от 200 до 220 C°. Одновременно с реакцией диссоциации окиси никеля NiO при температуре от 200 до 220 C° проходила реакция окисления углерода C активным кислородом. По мнению автора, [91, 92] кислород, образующийся в результате диссоциации окиси никеля NiO, обладает большей реакционной способностью, чем кислород обычного атмосферного воздуха поэтому на термограммах при более низких температурах реакция окисления углерода протекает более интенсивно. В интервале температур от 220 до 710 C° экзотермический процесс восстановления окиси никеля NiO и ее твердых растворов углеродом усиливался. При этом образуемая окись углерода CO вступала в реакцию с окисью никеля NiO в ее твердых растворах. Однако в интервале температур от 450 до 500 C° одновременно с экзотермическим процессом проходила регенерация окиси углерода CO. В области температур от 710 до 720 C° процесс восстановления окиси никеля NiO сильно

замедлялся по общеизвестному закону действующих масс, а также вследствие понижения величины упругости ее диссоциации. При дальнейшем нагревании системы наблюдался процесс восстановления закиси никеля Ni₂O₃ с минимумом 790 С° [91, 92].

На термограмме нагревания смеси закиси никеля Ni_2O_3 с твердым углеродом C восстановление закиси никеля Ni_2O_3 твердым углеродом C определялось в интервале температур от 585 до 600 C° (эндотермический процесс). При этом образованная окись углерода CO также интенсивно восстанавливала закись никеля Ni_2O_3 это определялось по экзотермическому перегибу кривой дифференциальной записи. В диапазоне температур от 775 до 825 C° восстановление закиси никеля Ni_2O_3 с регенерацией окиси углерода CO при участии твердого углерода C вновь усиливалось. Восстановление остатков закиси никеля Ni_2O_3 продолжалось в интервале температур от 930 до 940 C°, которое происходило в основном окисью углерода CO [91, 92].

Результаты термографического исследования процессов восстановления окислов никеля твердым углеродом С согласуются с материалами G. Tamman, А.Я. Зворыкина и А.Л. Цефта.

Также автором [91, 92] было определено что процесс восстановления закиси никеля Ni_2O_3 твердым углеродом С получает заметное развитие при самой низкой из исследованных температур – 700 С°. Исследования проводились для нескольких температур 700 С°, 800 С°, 900 С°, 1000 С° и продолжительность их проведения варьировалась от 0,5 до 3 часов. В результате проведения эксперимента автор [91, 92] сделал вывод о том, что повышение температуры процесса оказывало большее влияние на степень восстановления закиси никеля Ni_2O_3 чем его продолжительность. Практически полное восстановление закиси никеля Ni_2O_3 (~99 %) определялось при температуре 1000 С° [91, 92].

Результаты проведенного опыта процесса восстановления закиси никеля Ni₂O₃ твердым углеродом C в атмосфере азота показали, что в этих условиях восстановление протекает интенсивнее. Это объясняется более высокой концентрацией окиси углерода CO. Кинетику восстановления монооксида никеля NiO графитом в вакууме в диапазоне температур от 650 до 900 С° исследовали Г.И. Чуфаров, Е.П. Татиевская, М.Г. Журавлева, Б.Д. Авербух, С.С. Лисняк, В.К. Антонов, В.Н. Богословский и Н.М. Стафеева [93]. Опыты проводились в замкнутой системе. С помощью ловушки, погруженной в жидкий азот N, вымораживалась получаемая углекислота СО₂. При температурах 650 и 700 С° на построенных изотермах наблюдалось ускорение реакции восстановления на начальной стадии. При температурах 800 и 900 С° скорость восстановления на начальном этапе определить не удавалось ввиду ее большого значения, определялось только окончание реакции [93]. Металлический никель Ni, получаемый в процессе восстановления монооксида никеля NiO, по мнению авторов [94], катализирует реакцию взаимодействия диоксида углерода с графитом.

Восстановление монооксида никеля NiO твердым углеродом, по заключению авторов [93], протекает при помощи монооксида углерода CO, который образуется в результате газификации твердого углерода C диоксидом углерода CO₂.

По мнению авторов, [93] поставщиком первых порций газа – восстановителя (монооксида углерода СО) являются углерод-кислородные комплексы, которые распадаются на монооксид углерода СО и диоксид углерода СО₂.

При взаимодействии монооксида никеля NiO с твердым углеродом или углеродосодержащим твердым восстановителем как отмечают авторы [94] могут протекать следующие реакции (3.23 – 3.26):

$$NiO_{(T)} + C_{(T)} = Ni_{(T)} + CO_{(\Gamma)}$$
 (3.23)

$$NiO_{(T)} + CO_{(\Gamma)} = Ni_{(T)} + CO_{2(\Gamma)}$$
 (3.24)

$$2NiO_{(T)} + C_{(T)} = 2Ni_{(T)} + CO_{2(T)}$$
(3.25)

$$CO_{2(\Gamma)} + C_{(T)} = 2CO_{(\Gamma)}$$

$$(3.26)$$

В работе авторов Kodera K., Kusunoki I., Shimizu S. [95] приводится зависимость давления кислорода O_2 от температуры при диссоциации монооксида никеля NiO. Авторами [95] были определены следующие значения P(O_2) мм рт.ст.: 2,10 $\cdot 10^{-6}$ (1127 C°), 2,86 $\cdot 10^{-5}$ (1227 C°), 2,81 10^{-4} (1327 C°). В монографии Х.К. Аветисян, В.Ф. Вебер [96] указаны более низкие значения давления диссоциации монооксида никеля NiO.

По заключению авторов [94], диссоциация монооксида никеля NiO не является лимитирующей стадией восстановительного процесса.

Для восстановления монооксида никеля NiO, по мнению авторов [94], больше всего применим адсорбционно-каталитический механизм, разработанный Г.И. Чуфаровым с сотрудниками.

3.4 Определение плотности экспериментального реакторного графита

Для определения плотности экспериментального реакторного графита нами была проведена серия опытов: определение насыпной плотности измельченного графита, определение плотности кусочка графита через объем вытесненной воды.

Насыпная плотность сыпучих материалов – масса единицы объема материала в насыпном состоянии.

Насыпную плотность определяли с помощью, установки, которая состоит из: электронных весов (точность измерений 0,0001 гр.), измерительный стакан (объем 50 мл), воронка для засыпки реакторного графита, измельченный графит (размер частиц не более 0,09 мм).

Сначала взвешивали измерительный стакан, затем его наполнили порошком реакторного графита до отметки 25 мл и провели повторное взвешивание.

Насыпную плотность реакторного графита определяли по формуле 3.27:

$$p = (m_1 - m_2)/V \tag{3.27}$$

где p – плотность реакторного графита; m_1 – масса измерительного стакана с материалом, гр.; m_2 – масса измерительного стакана; V – объем измерительного стакана.

Таким образом, насыпная плотность реакторного графита составила – 0,89 гр./см³.

Далее определяли плотность кусочка графита через объем вытесненной воды с помощью установки, которая состоит из: электронных весов (точность измерений 0,0001 гр.), измерительный стакан (объем 150 мл), линейка (100 мм), кусочек реакторного графита.

Сначала наполнили измерительный стакан водой (объем 100 мл), затем взвесили кусочек реакторного графита и опустили его на дно измерительного стакана. Далее определили разность уровня воды до погружения кусочка графита и после.

Плотность реакторного графита определяли по формуле (3.28):

$$p = m/V \tag{3.28}$$

Таким образом, плотность реакторного графита, рассчитанная через объем вытесненной воды, составила – 1,52 гр./см³. По литературному источнику [1] плотность реакторного графита составляет 1,6 – 1,7 гр./см³.

3.5 Технология проведения эксперимента

Предметом исследования является графит ядерной чистоты, измельченный механическим способом до размеров частиц не более 0,09 мм. К графиту в разных пропорциях добавлялись химически чистые оксиды меди и никеля, хлориды и карбонаты натрия и калия.

Нагревание исследуемых веществ осуществляли в закрытой шахтной печи с вертикальной загрузкой при температуре от 373 до 1373 К, в атмосфере воздуха, при нормальном атмосферном давлении. Составы и масса исследуемых веществ приведены в таблицах 3.1, 3.2.

№ состава	Масса вещества, г							
	CuO	NiO	NaCl	KCl	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃		
1	-	5	-	-	-	-		
2	5	-	-	-	-	-		
3	-	-	4	-	-	-		
4	-	-	-	4	-	-		
5	-	-	-	-	4	-		
6	-	-	-	-	-	4		
7	-	_	1,5*	1,5*	-	-		

Таблица 3.1 – Составы и масса исследуемых веществ без участия твердого углерода

8	-	-	-	-	1,5*	$1,5^{*}$
9	-	-	1*	1*	1*	1*
10	2,75 ⁽¹⁾	-	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$
11	2,5 ⁽¹⁾	-	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$
12	2,75 ⁽¹⁾	-	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-
13	2,5 ⁽¹⁾	-	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-
14	-	2,75 ⁽¹⁾	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$
15	-	2,5 ⁽¹⁾	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$
16	-	1,5 ⁽¹⁾	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$
17	-	2,75 ⁽¹⁾	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-
18	-	2,5 ⁽¹⁾	1,5*(2)	$1,5^{*(2)}$	-	-
19	-	1,5 ⁽¹⁾	1,5*(2)	$1,5^{*(2)}$	-	-

Продолжение таблицы 3.1

Примечание – (*) – исходные вещества тщательно перемешивались и перетирались в ступке; (1,2) – порядок засыпки исходных веществ в корундовый тигель (слои между собой не перемешивались).

Таблица 3.2 – Составы и масса исследуемых веществ с участием твердого углерода

№ состава	Масса вещества, г							
	С	CuO	NiO	NaCl	KCl	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	
1	3	-	-	-	-	-	-	
2	1+	5+	-	-	-	-	-	
3	0,5+	5,5+	-	-	-	-	-	
4	1,5+	1,5+	-	-	-	-	-	
5	1+	-	5+	-	-	-	-	
6	0,5+	-	5,5+	-	-	-	-	
7	1,5+	-	1,5+	-	-	-	-	
8	0,25+(1)	2,75+(1)	-	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	
9	0,25+(1)	2,5+(1)	-	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	
10	0,25+(1)	2,75+(1)	-	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-	
11	0,5+(1)	2,5+(1)	-	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-	
12	0,25+(1)	-	$2,75^{+(1)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	
13	0,5+(1)	-	2,5+(1)	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	
14	$1,5^{+(1)}$	-	$1,5^{+(1)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	$0,75^{*(2)}$	
15	0,25+(1)	-	$2,75^{+(1)}$	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	-	-	
16	0,5+(1)	-	$2,5^{+(1)}$	$1,5^{*(2)}$	1,5*(2)	_	-	
17	$1,5^{+(1)}$	-	$1,5^{+(1)}$	$1,5^{*(2)}$	$1,5^{*(2)}$	_	-	

Примечание – (+[,] *) – исходные вещества тщательно перемешивались и перетирались в ступке; (1,2) – порядок засыпки исходных веществ в корундовый тигель (слои между собой не перемешивались).

Процесс окисления графита исследовали при помощи метода термического анализа.

Термический анализ (TA) — это метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе при программированном изменении температуры как при нагревании, так и при охлаждении. Результатом TA являются термические кривые – термограммы (кривые нагревания), которые зависят от химического состава и структуры исследуемого вещества.

При помощи метода ТА определяют эндо- или экзотермический эффект и температурный интервал превращения.

Принципиальная схема установки термического анализа изображена на рисунке 3.1. Установка состоит из нагревательной печи (1), измерительной ячейки (2), электрической цепи (3), контрольно-измерительного комплекса (4).



Рисунок 3.1 – Принципиальная электрическая схема установки термического анализа: А – амперметр для измерения силы тока в катушке нагревательной печи сопротивления (П), V – вольтметр для измерения напряжения, подаваемого с регулятора напряжения (РНО) на катушку нагревателя, ZET220 – аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователь сигнала для измерения ТЭДС холодных концов термопары, D – сосуд с тающим льдом, T – термопары, ПК - персональный

компьютер

Контрольно-измерительный комплекс состоит из следующего оборудования: – модуль аналого-цифрового и цифроаналогового преобразователя сигнала (ZET220); – персональный компьютер со специальным программным обеспечением; – термопары (T); – соединительные провода.

Модуль ZET220 оснащен 24 – разрядным аналого-цифровым преобразователем, который предназначен для измерений параметров сигналов (с частотой дискретизации до 8 кГц). Модуль функционирует в режиме непрерывного ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов в память персонального компьютера. Оцифровывание выбранных каналов происходит последовательной коммутацией ключей с использованием одного аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Базовое программное обеспечение ZETLab, предварительно устанавливаемое на персональный компьютер, позволяет приступить к процессу измерения и управления сразу после подключения к нему модуля. В него уже входят все необходимые программы для проведения испытаний и измерений, длительного мониторинга по нескольким выбранным каналам, контроль измеряемых величин, вывод текущих измеряемых величин, вывод текущих измеряемых параметров на монитор ПК. ZET220 позволяет подключить одновременно до 8 термопар, тем самым позволяет измерить значения ТЭДС не только внутри измерительной ячейки, но и в нагревательной печи. Контрольно-измерительный комплекс позволяет производить многоканальную фиксацию значений ТЭДС во временных интервалах 2·10⁻³ – 20 с. Все измерения автоматически записываются на ПК при помощи программного обеспечения ZETLAB [97, 98].

В корундовый тигель засыпали подготовленную смесь исследуемых веществ (таблицы 3.1, 3.2), помещали его в измерительную ячейку – специальный корундовый подвес, закрепленный на огнеупорной крышке нагревательной печи. Туда же погружали горячий спай первой хромель-алюмелевой термопары (0,5 мм), проложенной в двухканальной корундовой соломке из оксида алюминия, защищенный корундовым чехлом для исключения химических влияний на исследуемый образец. Горячий спай второй термопары помещали в печное пространство для возмож-

ности измерения ТЭДС вне измерительной ячейки. Холодный спай первой и второй термопар опускали в сосуд с тающим льдом для их стабилизации и при помощи медных проводов подключали к модулю ZET220. После чего измерительная ячейка погружалась в печное пространство для последующего нагрева [97, 98].

Числовые значения ТЭДС регистрировали при помощи модуля ZET220 через равные промежутки времени (20 с). Значения температур определяли по ГОСТ Р 8.585-2001 «Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования» используя функцию «Тенденция» в программе Microsoft Excel [97, 98].

Для повышения точности определения температур начала и окончания термических процессов строили термограммы в координатах $\Delta TЭДС$ и времени нагрева (t, c), температуры (T, K) и времени нагрева (t, c).

Экзотермические и эндотермические эффекты определялись по точке начала отклонений от базовой линии до точки ее перегиба.

3.6 Результаты термического анализа

3.6.1 Термограммы нагрева чистых веществ

На рисунке В.1 (Приложение В) показана термограмма нагрева оксида никеля NiO (5г) от 373 до 1373 К. На участке температур от 373 до 1373 К изменений не наблюдается. Температура плавления оксида никеля ~ 2228 К [99].

Термограмма нагрева оксида меди CuO (2г) от 373 до 1373 К представлена на рисунке В.2 (Приложение В). При температуре 1366 К наблюдается начало процесса термического разложения меди. Температура плавления оксида меди ~ 1421 К [99].

На рисунке В.3 (Приложение В) приведена термограмма нагрева хлорида натрия NaCl (4г). При температуре 1073 К происходит плавление NaCl с поглощением тепла. Температура плавления хлорида натрия – 1073,8 К [99].

Изменение ТЭДС хлорида калия КСl(4г) в интервале температур от 373 до 1373 К показано на рисунке В.4 (Приложение В). При нагреве системы до 1054 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением КСl. Температура плавления хлорида калия – 1043 К [99].

Термограмма нагрева карбоната натрия Na₂CO₃(4г) от 373 до 1373 К показана на рисунке В.5 (Приложение В). При температуре – 1133 К происходит плавление Na₂CO₃ с поглощением тепла. Температура плавления карбоната натрия – 1125 К [99].

На рисунке В.6 (Приложение В) показана термограмма нагрева карбоната калия K₂CO₃(4г) в интервале температур от 373 до 1373 К. При температуре 1169 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением K₂CO₃. Температура плавления карбоната калия – 1164 К [99].

Вывод: данные, полученные при обработке вышеприведенных термограмм, практически совпадают со справочными [99], что говорит о надежности проводимых экспериментов.

3.6.2 Термограммы нагрева систем без углерода

Изменение ТЭДС бинарной системы солей NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показано на рисунке В.7 (Приложение В). При температуре 934 К происходит плавление системы данных солей.

При нагреве бинарной системы солей Na₂CO₃(1,5г) и K₂CO₃(1,5г) от 373 до 1373 К наблюдается единственный эндотермический процесс при – 976 К, связанный с плавлением системы данных солей (рисунок В.8 (Приложение В)).

Термограмма нагрева четверной солевой системы, а именно NaCl(1r) – $KCl(1r) - Na_2CO_3(1r) - K_2CO_3(1r)$ в интервале температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.9 (Приложение В). На всем температурном интервале наблюдается

единственный эндотермический процесс при 820 К, обусловленный плавлением солевой системы.

На рисунке В.10 (Приложение В) представлена термограмма нагрева системы CuO(2,75г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) – NaCl(0,75г) – KCl(0,75г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К. При температуре 828 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением солей данной системы. При достижении температуры – 1338 К наблюдается вторая эндотермическая реакция, вызванная началом термического разложения CuO.

Изменение ТЭДС системы CuO(2,5г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) – NaCl(0,75г) – KCl(0,75г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показано на рисунке В.11 (Приложение В). При температуре 834 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением солей данной системы. При температуре 1353 К наблюдается вторая эндотермическая реакция, вызванная термическим разложением CuO.

Термограмма нагрева тройной системы CuO(2,75г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К представлена на рисунке В.12 (Приложение В). При температуре 929 К происходит плавление системы солей NaCl, KCl. При температуре 1348 К наблюдается вторая эндотермическая реакция, вызванная термическим разложением CuO.

На рисунке В.13 (Приложение В) показана термограмма нагрева системы CuO(2,5г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в области температур от 373 до 1373 К. При температуре – 936 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением солей данной системы. При температуре 1345 К наблюдается вторая эндотермическая реакция, вызванная термическим разложением CuO.

Изменение ТЭДС системы NiO(2,75г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) – KCl(0,75г) – NaCl(0,75г) в области температуре от 373 до 1373 К показано на рисунке В.14 (Приложение В). При температуре 818 К происходит плавление системы солей.

Термограмма нагрева системы NiO(2,5г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) – KCl(0,75г) – NaCl(0,75г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.15 (Приложение В). При температуре 819 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением системы данных солей.

На рисунке В.16 (Приложение В) представлена термограмма нагрева системы NiO(1,5г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) – KCl(0,75г) – NaCl(0,75г) в интервале температур от 373 до 1373 К. При температуре 818 К происходит плавление системы солей.

Изменение ТЭДС системы NiO(2,75г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показано на рисунке В.17 (Приложение В). При температуре 924 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением системы данных солей.

Термограмма нагрева системы NiO(2,5г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К представлена на рисунке В.18 (Приложение В). При температуре 922 К происходит плавление системы данных солей.

На рисунке В.19 (Приложение В) показана термограмма нагрева системы NiO(1,5г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К. При температуре 917 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением системы данных солей.

Выводы: из представленных выше термограмм нагрева систем без углерода в различных массовых соотношениях можно сделать ряд заключений:

 температура плавления двойной системы NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) составляет 934 К, что на 139 К ниже температуры плавления чистого NaCl(4г) и на 110 К ниже температуры плавления чистого KCl(4г);

 температура плавления двойной системы Na₂CO₃(1,5г) – K₂CO₃(1,5г) составляет 976 К, что на 157 К ниже температуры плавления чистого Na₂CO₃(3г) и на 193 К ниже температуры плавления чистого K₂CO₃(3г); 3) температура плавления четверной системы $NaCl(1r) - KCl(1r) - Na_2CO_3(1r) - K_2CO_3(1r)$ составляет 820 К, что на 114 К ниже температуры плавления двойной системы NaCl(1,5r) - KCl(1,5r) и на 156 К ниже температуры плавления двойной системы $Na_2CO_3(1,5r) - K_2CO_3(1,5r)$;

4) в системе CuO – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – NaCl-KCl наблюдается два эндотермических процесса: первый при температуре ~830 К связанный с плавлением системы солей и карбонатов. Второй процесс протекает при температуре ~1343 К связанный с термическим разложением CuO.

5) в системе CuO – NaCl – KCl наблюдается два эндотермических процесса: первый при температуре ~926 К связанный с плавлением системы хлоридов, второй при температуре ~1346 К связанный с плавлением CuO.

6) в системе NiO – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – KCl – NaCl наблюдается один эндотермический процесс, связанный с плавлением системы солей и карбонатов, который протекает при температуре ~819 К.

7) в системе NiO – NaCl – KCl наблюдается один эндотермический процесс, связанный с плавлением двойной системы хлоридов, который протекает при температуре ~921 К.

3.6.3 Термограммы нагрева систем с углеродом

На рисунке В.20 (Приложение В) показана термограмма нагрева чистого углерода С (3г). На всем температурном интервале не происходит каких-либо изменений ТЭДС. Температура плавления графита составляет ~ 4073 К [99, 100].

Изменение ТЭДС бинарной системы CuO(5г) – C(1г) в интервале температур от 373 до 1373 К представлено на рисунке В.21 (Приложение В). В интервале температур от 373 до 817 К наблюдается нагрев системы. При температуре 817 К наблюдается первый экзотермический пик – восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. Второй экзотермический пик определяется при температуре

1035 К характеризующий процесс восстановления закиси меди Cu₂O до металлического Cu. Третий эндотермический пик (1350 К) связан с процессом плавлением оставшегося оксида меди CuO.

На рисунке В.22 (Приложение В) представлена термограмма нагрева бинарной системы CuO(5,5г) – C(0,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К. В диапазоне температур от 373 до 842 К происходит нагрев системы без значительных искажений кривой ТЭДС. При температуре 842 К наблюдается небольшой экзотермический пик, который можно объяснить процессом восстановления оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. При температуре 1010 К определяется второй экзотермический пик, связанный с процессом восстановления закиси меди Cu₂O до металлического Cu. В интервале температур от 1048 до 1096 К наблюдается выравнивание температур исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температур от 1132 до 1346 К наблюдается планомерный нагрев печного пространства без заметных изменений кривой ТЭДС. При температуре 1346 К определяется эндотермический процесс, связанный с плавлением оставшегося оксида меди CuO.

Термограмма нагрева бинарной системы CuO(1,5r) - C(1,5r) в интервале температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.23 (Приложение В). В диапазоне температур от 373 до 870 К нагрев системы без заметных изменений кривой ТЭДС. При температуре 870 К определяется первый экзотермический процесс – восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. При температуре 1020 К наблюдается второй экзотермический процесс – восстановление закиси меди Cu₂O до металлического Cu. В области температур от 1062 до 1090 К происходит выравнивание температур исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температур от 1130 до 1323 К наблюдается планомерный нагрев печного пространства без заметных изменений кривой ТЭДС. При температуре 1323 К определяется эндотермический процесс, связанный с плавлением оставшегося оксида меди CuO.

На рисунке В.24 (Приложение В) представлена термограмма нагрева бинарной системы NiO(5г) – C(1г) в интервале температур от 373 до 1373 К. При температуре 1135 К происходит взаимодействие оксида никеля и углерода с поглощением температуры. Скорость восстановления оксида никеля при температурах 1073 и 1173 К максимальная [93].

Термограмма нагрева бинарной системы NiO(5,5г) – C(0,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.25 (Приложение В). При температуре 1157 К происходит взаимодействие оксида никеля и углерода с поглощением температуры.

Изменение ТЭДС бинарной системы NiO(1,5г) – C(1,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К представлено на рисунке В.26 (Приложение В). При температуре 1114 К происходит взаимодействие оксида никеля и углерода с поглощением температуры.

На рисунке В.27 (Приложение В) показана термограмма нагрева системы $CuO(2,75r) - C(0,25r) - NaCl(0,75r) - KCl(0,75r) - Na_2CO_3(0,75r) - K_2CO_3(0,75r) в интервале температур от 373 до 1373 К. При температуре от 373 до 723 К происходит нагрев исследуемой системы. При температуре 743 К наблюдается начало протекания первого экзотермического процесса – восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. При температуре 848 К наблюдается два процесса, первый - плавление четверной карбонатно-солевой системы с поглощением тепла, второй – процесс взаимодействия оксида меди (II) с углеродом с выделение при втором процессе, поэтому общая кривая <math>\Delta T$ ЭДС носит эндотермический характер. При температуре 893 К кривая ΔT ЭДС устремляется вверх, что говорит о выравнивании температуре 1033 до 1370 К нагрев исследуемой смеси проходит без изменений. При температуре – 1370 К наблюдается эндотермический процессе расплавления меди.

Термограмма нагрева системы CuO(2,5г) – C(0,25г) – NaCl(0,75г) – KCl(0,75г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.28 (Приложение В). В области температур от 373 до 752 К происходит нагрев системы. При температуре 752 К наблюдается начало протекания первого экзотермического процесса – восстановление оксида меди CuO до

закиси меди Cu₂O. При температуре 846 К наблюдается два процесса, первый – плавление четверной карбонатно-солевой системы с поглощением тепла, второй – процесс взаимодействия оксида меди (II) с углеродом с выделением тепла с выделением тепла. Кривая ΔТЭДС носит эндотермический характер так как поглощение тепла в первом процессе идет быстрее чем его выделение при втором процессе. При температуре 899 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температур от 1034 до 1346 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 1346 К наблюдается эндотермический процессе расплавления меди.

Изменение ТЭДС системы $CuO(2,75\Gamma) - C(0,25\Gamma) - NaCl(1,5\Gamma) - KCl(1,5\Gamma)$ в 373 до 1373 К показано на рисунке В.29 интервале температур от (Приложение В). В области температур от 373 до 742 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 742 К определяется экзотермический процесс - восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. При температуре 898 К наблюдается два процесса: первый – плавление бинарной солевой системы с поглощением тепла, второй – взаимодействие оксида меди (II) с углеродом с выделением тепла. Поглощение тепла в первом процессе идет быстрее, чем его выделение при втором процессе, поэтому общая кривая $\Delta T \exists J C$ носит эндотермический характер. При температуре 981 К кривая $\Delta T \exists J C$ устремляется вверх, что говорит о выравнивании температур исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. При температуре от 1095 до 1355 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре – 1355 К происходит эндотермический процесс расплавления не прореагировавшего оксида меди.

На рисунке В.30(Приложение В) представлена термограмма нагрева системы CuO(2,5г) – C(0,5г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в интервале температур от 373 до 1373 К. При нагреве системы от 373 до 751 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 751 К определяется первый экзотермический процесс – восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O. При температуре 922 К наблюдается ется два процесса, первый – плавление четверной карбонатно-солевой системы с

поглощением тепла, второй – взаимодействие оксида меди (II) с углеродом с выделением тепла. Кривая ТЭДС носит эндотермический характер, так как поглощение тепла в первом процессе идет быстрее чем его выделение при втором процессе. При температуре 967 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температур от 1097 до 1335 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 1335 К наблюдается эндотермический процесс расплавления непрореагировавшего оксида меди.

Термограмма нагрева системы NiO(2,75г) – C(0,25г) – NaCl(0,75г) – KCl(0,75г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.31(Приложение В). При нагреве системы от 373 до 818 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 818 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с плавлением четверной карбонатно-солевой системы. При температуре 869 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуре 1074 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 1074 К наблюдается начало взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода С с поглощением тепла. При температуре от 1114 до 1149 К происходит выравнивание температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В поведении кривой ТЭДС не происходит.

Изменение ТЭДС системы NiO(2,5г) – C(0,5г) – NaCl(0,75г) – KCl(0,75г) – Na₂CO₃(0,75г) – K₂CO₃(0,75г) в интервале температур от 373 до 1373 К показано на рисунке В.32(Приложение В). При нагреве системы от 373 до 807 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 807 К наблюдается первый процесс – плавление четверной карбонатно-солевой системы. При температуре 859 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температур от 947 до 1050 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 1050 К наблюдается второй про-

цесс – начало взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода C с поглощением тепла. При температуре от 1084 до 1124 К происходит выравнивание температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температур от 1171 до 1373 К изменений в поведении кривой ТЭДС не происходит.

На рисунке В.33(Приложение В) показана термограмма нагрева системы NiO(1,5r) – C(1,5r) – NaCl(0,75r) – KCl(0,75r) – Na₂CO₃(0,75r) – K₂CO₃(0,75r) в интервале температур от 373 до 1373 К. При нагреве системы от 373 до 811 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 811 К на кривой ТЭДС наблюдается перегиб, связанный с плавлением четверной карбонатно-солевой системы. При температуре 861 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуре 1031 К изменений в поведении кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 1031 К наблюдается эндотермический процесс, связанный с взаимодействием монооксида никеля NiO и твердого углерода С. При температуре от 1063 до 1095 К происходит выравнивание температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температуро т 1170 до 1373 К изменений в поведении кривой ТЭДС не происходит.

Термограмма нагрева системы NiO(2,75г) – C(0,25г) – NaCl(1,5г) – KCl(1,5г) в диапазоне температур от 373 до 1373 К представлена на рисунке 3.34(Приложение 3). При нагреве системы от 373 до 912 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 912 К на кривой ТЭДС наблюдается перегиб, связанный с плавлением четверной карбонатно-солевой системы. При температуре 953 К начинается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. При температуре 1084 К наблюдается взаимодействие монооксида никеля NiO и твердого углерода С (эндотермический процесс). При температуре от 1094 до 1146 К происходит выравнивание температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В интервале температур от 1228 до 1373 К изменений в поведении кривой ТЭДС не происходит.

Изменение ТЭДС системы NiO(2,5 Γ) – C(0,5 Γ) – NaCl(1,5 Γ) – KCl(1,5 Γ) в интервале температур от 373 до 1373 К показано на рисунке B.35 (Приложение В). В интервале температур от 373 до 909 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 909 К на кривой ТЭДС наблюдается перегиб, связанный с плавлением четверной карбонатно-солевой системы. В интервале температур от 960 до 1132 К определяется процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. При температуре 1132 К наблюдается эндотермический процесс – взаимодействие монооксида никеля NiO и твердого углерода С. В интервале температур от 1162 до 1194 К определяется процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температур от 1229 до 1373 К изменений в поведении кривой ТЭДС не происходит.

Термограмма нагрева системы NiO(1,5r) – C(1,5r) – NaCl(1,5r) – KCl(1,5r) в интервале температур от 373 до 1373 К показана на рисунке В.36 (Приложение В). В интервале температур от 373 до 916 К изменений кривой ТЭДС не наблюдается. При температуре 916 К наблюдается эндотермический процесс - плавление системы данных солей (NaCl – KCl). В интервале температур от 962 до 1091 К определяется процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. При температуре 1091 К наблюдается процесс взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода С с поглощением тепла. В интервале температур от 1109 до 1150 К наблюдается процесс выравнивания температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температуры исследуемой смеси в тигле и нагревательной печи. В диапазоне температур тур от 1230 до 1373 К изменений в поведении кривой ТЭДС не происходит.

В приложении Г (Таблицы Г.1 – Г.6) приведены температурные точки взаимодействия оксидов металлов с углеродом.

Выводы: из представленных выше термограмм нагрева систем с углеродом в различных массовых соотношениях можно сделать ряд заключений:

1) в системе NiO – С наблюдается один эндотермический процесс, связанный с взаимодействием монооксида никеля NiO и твердого углерода С протекающий в интервале температур 1135 – 1248 К; процесс взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода С протекает интенсивнее при соотношении компонентов оксида никеля и углерода – 1,5:1,5;

3) в системе CuO – C – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – NaCl – KCl наблюдается три физико-химических процесса. Первый процесс связан с восстановлением оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O, начало которого определяется при температуре 743 – 752 K, что на 74 – 118 K ниже при сравнении с системой CuO – C. Второй (плавление четверной карбонатно-солевой системы) и третий процесс (взаимодействие оксида меди(II) с углеродом) протекают одновременно при температуре 846 – 848 K, что на 164 – 187 K ниже при сравнении с системой CuO – C. Четвертый процесс связан с эндотермическим процессом расплавления меди протекаемым при температуре 1346 – 1370 K.

4) в системе CuO – C – NaCl – KCl происходит три физико-химических процесса. Первый процесс связан с восстановлением оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O, начало которого определяется при температуре 742 - 751 K, что на 75 - 119 K ниже при сравнении с системой CuO – C. Второй и третий процесс связан с плавлением бинарной солевой системы и с экзотермической реакцией протекаемой между оксидом меди(I) с углеродом при температуре 898 - 922 K, что на 112 - 113 K ниже при сравнении с системой CuO – C. Четвертый процесс связан с эндотермическим процессом расплавления меди протекаемым при температуре 1335 °C.

5) в системе NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ наблюдается два физико-химических процесса. Первый процесс связан с плавлением четверной карбонатно-солевой системы. Второй процесс связан с взаимодействием монооксида никеля NiO и твердого углерода C. Определено, что добавление в систему четверного карбонатно-солевого состава NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ снижает температуру взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода C с 1114 – 1157 K до 1031 – 1074 K (на 40 – 126 ниже K). 6) в системе NiO – C – NaCl – KCl происходит два физико-химических процесса. Первый процесс связан с плавлением двойной солевой системы. Второй процесс связан с взаимодействием монооксида никеля NiO и твердого углерода С. При добавлении в систему двойного солевого состава NaCl – KCl снижается температура взаимодействия монооксида никеля NiO и твердого углерода С с 1114 – 1157 до 1091 (23 – 73 K).

3.7 Сравнительный анализ тепловых эффектов, полученных по результатам теоретических расчетов и термограммам

Для определения вида образовываемого газа (CO, CO₂) при протекании твердофазных реакций с оксидами CuO, NiO был проведен сравнительный анализ тепловых эффектов полученных по результатам теоретических расчетов и термограммам.

Для расчета тепловых эффектов пользовались уравнением Кирхгофа в интегральной форме [101] и заполнялись в таблицу 3.4 (формула 3.29):

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$
(3.29)

где $\Delta H_{T_2}^0$ – изменение теплового эффекта реакции при температуре T₂, КДж/моль; $\Delta H_{T_1}^0$ – изменение теплового эффекта реакции при температуре T₁, КДж/моль; ΔC_p^0 – изменение теплоемкости реагирующих веществ от температуры, КДж/моль·К.

Теплоемкость твердофазной реакции определялась по формуле [101] (формула 3.30):

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}$$
(3.30)

где a, b, c' - коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)[101]$.

Возможные твердофазные реакции	Температура начала реакции, К	∆ <i>Н</i> _{реакции} , КДж/моль	Тепловой эффект, определяемый расчет- ным путем	Тепловой эффект, определяемый по термограммам
$2CuO + C = Cu_2O + CO$ (1 пик)	842	52,74	эндотермический	экзотермический
4CuO + C = 2Cu ₂ O + CO ₂ (1 пик)	842	-67,03	экзотермический	экзотермический
Cu ₂ O + C = 2Cu + CO (2 пик)	1010	56,86	эндотермический	экзотермический
2Cu ₂ O + C = 4Cu + CO ₂ (2 пик)	1010	-58,79	экзотермический	экзотермический
NiO + C = Ni + CO	1157	129,2	эндотермический	эндотермический
$2NiO + C = 2Ni + CO_2$	1157	85,89	эндотермический	эндотермический

Таблица 3.3 – Сравнительный анализ тепловых эффектов твердофазных реакций

Таким образом, проанализировав полученные данные (Таблица 3.3), можно сделать вывод о том, что восстановление оксида меди CuO до закиси меди Cu₂O протекает с образованием углекислоты CO₂ и носит экзотермический характер. Восстановление закиси меди Cu₂O до металлического Cu протекает с образованием углекислоты CO₂ и также носит экзотермический характер. Восстановление оксида никеля NiO до металлического Ni протекает с образованием монооксида углерода CO и диоксида углерода CO₂ и носит эндотермический характер.

3.8 Определение теплового эффекта реакции эталонных смесей

Тепловой эффект реакции определялся по площади фигуры образованной с помощью кривой ΔТЭДС, мысленно продленной через точку начального отклонения до вертикальной прямой линии, проведенной из точки максимального отклонения кривой ΔТЭДС.

Карбонаты Na₂CO₃, K₂CO₃ и хлорид NaCl выбраны нами как эталонные составы.

3.8.1 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости карбоната натрия Na₂CO₃

При температуре 1133 К происходит эндотермический процесс –плавление карбоната Na₂CO₃. Площадь фигуры находится в интервале температур от 1133 до 1151 К.

$$S_{Na2CO3} = 2,035 \text{ MB} \cdot \text{c}.$$

В эксперименте используется 4 грамма порошка карбоната Na₂CO₃, для нахождения количества вещества применим формулу (3.31):

$$v = \frac{m}{M} \tag{3.31}$$

где *v* – количество вещества, моль; *m* – масса вещества, грамм; *M* – молярная масса вещества, г/моль.

Рассчитаем количество вещества по формуле (3.31):

v =
$$\frac{4}{22,98 * 2 + 12,01 + 15,9 * 3} = 0,037$$
 моль

Значение энтальпии согласно [102] составляет $\Delta H = 28 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Для определения коэффициента теплоемкости экспериментальной установки воспользуемся формулой (3.32):

$$k = \frac{\Delta H \cdot v}{S} \tag{3.32}$$

где ΔH – энтальпия, 28 кДж ·моль⁻¹; v – количество вещества, моль; S – площадь фигуры, мВ·°С.

Рассчитаем коэффициент теплоемкости экспериментальной установки по формуле (3.32):

$$k_{Na_2CO_3} = \frac{28 \cdot 0,037}{2,035} = 0,5$$

3.8.2 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости карбоната натрия К₂СО₃

При температуре 1169 К наблюдается один эндотермический процесс –плавление карбоната K₂CO₃. Площадь фигуры находится в интервале температур от 1169 до 1189 К.

$$S_{K2CO3} = 1,64 \text{ мB} \cdot c$$

В эксперименте используется 4 грамма порошка карбоната K₂CO₃, рассчитаем количество вещества по формуле (3.32):

v =
$$\frac{4}{39,102*2+12,01+15,9*3} = 0,029$$
 моль

Значение энтальпии согласно [102] составляет $\Delta H = 30,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рассчитаем коэффициент теплоемкости экспериментальной установки по формуле (3.32):

$$k_{K_2CO_3} = \frac{30,5 \cdot 0,029}{1,6} = 0,538$$

3.8.3 Определение теплового эффекта и расчет коэффициента теплоемкости хлорида натрия NaCl

При температуре 1081 К происходит эндотермический процесс –плавление хлорида NaCl. Площадь фигуры находится в интервале температур от 1081 до 1103 К.

$$S_{NaCl} = 3,5 \text{ мB} \cdot c$$

В эксперименте используется 4 грамма порошка хлорида NaCl, рассчитаем количество вещества по формуле (3.31):

v =
$$\frac{4}{22,9+35,453}$$
 = 0,068 моль

Значение энтальпии согласно [102] составляет $\Delta H = 28,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рассчитаем коэффициент теплоемкости экспериментальной установки по формуле (3.32):

$$k_{NaCl} = \frac{28,2 \cdot 0,068}{3,5} = 0,547$$

3.8.4 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости Na₂CO₃

$$\Delta H_{Na_2CO_3} = \frac{K_{Na_2CO_3} \cdot S_{Na_2CO_3}}{v_{Na_2CO_3}} = \frac{0.5 \cdot 2.035}{0.037} = 27.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{K_2CO_3} = \frac{K_{Na_2CO_3} \cdot S_{K_2CO_3}}{v_{K_2CO_3}} = \frac{0.5 \cdot 1.64}{0.029} = 28.27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{NaCl} = \frac{K_{Na_2CO_3} \cdot S_{NaCl}}{v_{NaCl}} = \frac{0.5 \cdot 3.5}{0.068} = 25.73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

3.8.5 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости K₂CO₃

$$\Delta H_{Na_2CO_3} = \frac{K_{K_2CO_3} \cdot S_{Na_2CO_3}}{v_{Na_2CO_3}} = \frac{0,538 \cdot 2,035}{0,037} = 29,59 \text{ кДж } \cdot \text{моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{K_2CO_3} = \frac{K_{K_2CO_3} \cdot S_{K_2CO_3}}{v_{K_2CO_3}} = \frac{0,538 \cdot 1,64}{0,029} = 30,42 \text{ кДж } \cdot \text{моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{NaCl} = \frac{K_{K_2CO_3} \cdot S_{NaCl}}{v_{NaCl}} = \frac{0,538 \cdot 3,5}{0,068} = 27,69 \text{ кДж } \cdot \text{моль}^{-1}$$

3.8.6 Расчет теплового эффекта по коэффициенту теплоемкости NaCl

$$\Delta H_{Na_2CO_3} = \frac{K_{NaCl} \cdot S_{Na_2CO_3}}{v_{Na_2CO_3}} = \frac{0,547 \cdot 2,035}{0,037} = 30,085 \text{ кДж } \cdot \text{ моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{K_2CO_3} = \frac{K_{NaCl} \cdot S_{K_2CO_3}}{v_{K_2CO_3}} = \frac{0,547 \cdot 1,64}{0,029} = 30,93 \text{ кДж } \cdot \text{ моль}^{-1}$$
$$\Delta H_{NaCl} = \frac{K_{NaCl} \cdot S_{NaCl}}{v_{NaCl}} = \frac{0,547 \cdot 3,5}{0,068} = 28,15 \text{ кДж } \cdot \text{ моль}^{-1}$$

В таблице 3.4 сведены рассчитанные значения тепловых эффектов по коэффициентам теплоемкости Na₂CO₃, K₂CO₃, NaCl.

Таблица 3.4 – Расчетные значения тепловых эффектов по коэффициентам теплоемкости Na₂CO₃, K₂CO₃, NaCl

Карбонат ы и хлориды	Справонное	Расчетные	значения ΔН, к	лц	Относительное от-	
	справочное значение ∆Н _{спр} ., кДж моль ⁻¹	k _{Na2CO3}	kk2CO3	k _{NaCl}	$\Delta \Pi_{cp.},$	клонение
		0,5	0,538	0,547	кдж •моль ⁻¹	ΔH _{спр} . от ΔH _{ср.} , кДж ∙моль ⁻¹
Na ₂ CO ₃	28	27,5	29,59	30,08	29,05	1,05
K ₂ CO ₃	30,5	28,27	30,42	30,93	29,87	0,62
NaCl	28,2	25,73	27,69	28,15	27,19	1

Относительное отклонение рассчитанных значений тепловых эффектов от справочных составляет приблизительно от 2 до 4% согласно таблице 3.4.

Рассчитаем среднеарифметическое значение коэффициентов k_{cp} (Na₂CO₃, K₂CO₃, NaCl) по формуле:

$$k_{\rm cp} = \frac{k_{Na_2CO_3} + k_{K_2CO_3} + k_{NaCl}}{3} = \frac{0.5 + 0.538 + 0.547}{3} = 0.528 \frac{\kappa \# \pi}{MB \cdot c}$$

3.9 Расчет энтальпии реакций, протекающих при нагревании систем без участия графита

В таблицах 3.5, 3.6 приведены значения энтальпии процессов при нагревании систем без участия графита.

Таблица 3.5 – Энтальпия процессов, протекающих при нагреве чистых веществ в интервале температур от 373 до 1373 К

	Энтальпия процесс		
Вещество(г)	значение, полученное по тер-	справонное знанение	
	мограммам		
NiO(5)	-	42	-
CuO(2)	48,97	48,275	0,695
NaCl(4)	26,959	28,5	1,5
KCl(4)	26,3	25,5	0,8
$Na_2CO_3(4)$	28,385	28	0,385
$K_2CO_3(4)$	29,855	30,5	0,645

Таблица 3.6 – Энтальпия процессов, протекающих при нагреве систем без углерода в интервале температур от 373 до 1373 К

	Энтальпия процесса, кДж/моль			
	хлори-			
Система(г)	дов(кар-	оксидов металла		
Choroma(I)	бонатов)			
	значени	значения, полученные по термограммам		
NaCl(1,5)-KCl(1,5)	52,54	-		
Na ₂ CO ₃ (1,5)- K ₂ CO ₃ (1,5)	58,33	-		
NaCl(1)-KCl(1)- Na ₂ CO ₃ (1)- K ₂ CO ₃ (1)	81,7	-		
CuO(2,75)-NaCl(0,75)-KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)-K ₂ CO ₃ (0,75)	37,3	27,14		
CuO(2,5)-NaCl(0,75)-KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	37,89	24,47		
CuO(2,75)-NaCl(1,5)-KCl(1,5)	30,86	23,31		
CuO(2,5)-NaCl(1,5)-KCl(1,5)	31,43	20,77		
NiO(2,75)-NaCl(0,75)-KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)-K ₂ CO ₃ (0,75)	35,8	-		
NiO(2,5)-NaCl(0,75)-KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	36,62	-		
NiO(1,5)-NaCl(0,75)-KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	50,39	-		
NiO(2,75)-NaCl(1,5)-KCl(1,5)	29,38	-		
NiO(2,5)-NaCl(1,5)-KCl(1,5)	29,96	-		
NiO(1,5)-NaCl(1,5)-KCl(1,5)	35,64	-		

3.10 Расчет энтальпии реакций, протекающих при нагревании систем с участием графита

В таблицах 3.7, 3.8 приведены значения энтальпии процессов при нагревании систем с участием графита.

Таблица 3.7 – Энтальпия процессов, протекающих при нагреве систем (CuO) с участием графита

	Энтальпия процесса, кДж/моль				
Система(г)	взаимодействия углерода с оксидом меди	взаимодействия углерода с закисью меди (карбонатов)		оксидов ме- талла	
		значения, полученные по	термограммам		
CuO(5,5)- C(0,5)	-2,37	-13,4	-	22,52	
CuO(5)- C(1)	-3,32	-2,74	-	13,33	
CuO(1,5)- C(1,5)	-8,55	-3,52	-	53,19	
CuO(2,75)- C(0,25) - NaCl(0,75)-KCl(0,75)- Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	-1,21	48,67*		9,99	
$\begin{array}{c} CuO(2,5)\text{-}C(0,5)\text{-}\\ NaCl(0,75)\text{-}KCl(0,75)\text{-}\\ Na_2CO_3(0,75)\text{-}\\ K_2CO_3(0,75)\end{array}$	-2,14	49,89*		9,82	
CuO(2,75)-C(0,25) - NaCl(1,5)-KCl(1,5)	-1,53	112,58*		6,87	
CuO(2,5)-C(0,5) - NaCl(1,5)-KCl(1,5)	-2,72	76,99)*	12,2	

Примечание – (*) – суммарная энтальпия двух процессов: взаимодействие углерода с оксидом Cu₂O и плавление солей (процессы протекают в одном температурном диапазоне).

Таблица 3.8 – Энтальпия процессов, протекающих при нагреве систем (NiO) с участием графита

	Энтальпия процесса, кДж/моль			
	v toputop(kopfouotop)	взаимодействия углерода с окси-		
Система(г)	хлоридов(кароонатов)	дом никеля		
	значения, полученные по термограммам			
NiO(5)- C(1)	-	63,24		
NiO(5,5)- C(0,5)	-	64,1		
NiO(1,5)- C(1,5)	-	39,75		
NiO(2,75)-C(0,25) -NaCl(0,75)-				
KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)-	38,35	9,87		
K ₂ CO ₃ (0,75)				

NiO(2,5)-C(0,5) -NaCl(0,75)- KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	26,75	26,41
NiO(1,5)-C(1,5) -NaCl(0,75)- KCl(0,75)-Na ₂ CO ₃ (0,75)- K ₂ CO ₃ (0,75)	21,93	25,26
NiO(2,75)-C(0,25)-NaCl(1,5)- KCl(1,5)	41,93	1,48
NiO(2,5)-C(0,5)-NaCl(1,5)- KCl(1,5)	26,17	10,55
NiO(1,5)-C(1,5)-NaCl(1,5)- KCl(1,5)	36,61	8,28

Продолжение таблицы 3.8

3.11 Расчет статистических характеристик, полученных данных

При проведении опытов нельзя получить абсолютно точные данные ввиду их случайного варьирования. Для определения величины случайных ошибок при большом числе наблюдений применяют закон нормального распределения (n >20-30, где n – это количество измерений), а при ограниченном числе параллельных наблюдений – закон t-распределения Стьюдента (англ. стьюдент – студент, псевдоним В. Госсета). При ограниченном числе измерений результаты как правило близки, большие отклонения практически не проявляются. Это объясняется закон ном нормального распределения, по которому вероятность появления малых отклонений больше, чем отклонений значительных [103].

Распределение Стьюдента позволяет определить доверительный интервал, накрывающий среднюю совокупности µ, и проверить ту или иную гипотезу относительно генеральной совокупности [103].

Расчеты статистических характеристик выполнены в программе Microsoft Excel по формулам (3.33 – 3.38) [103]:

$$\bar{x} = \frac{\Sigma X}{n} \tag{3.33}$$

$$s^{2} = \frac{\Sigma(X - \bar{x})^{2}}{n - 1}$$
(3.34)

$$s = \sqrt{s^2} \tag{3.35}$$

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \tag{3.36}$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} \tag{3.37}$$

$$s_{\bar{x}}\% = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100$$
 (3.38)

 $\bar{x} \pm t_{05} s_{\bar{x}}$ – доверительный интервал, в котором находится среднее значение рассматриваемой совокупности с 95%-ым уровнем вероятности;

 $\bar{x} \pm t_{01} s_{\bar{x}}$ – доверительный интервал, в котором находится среднее значение рассматриваемой совокупности с 99%-ым уровнем вероятности.

Результаты расчетов статистических характеристик сведены в таблицу Д.1 (Приложение Д).

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Добавление двойной смеси солей к оксиду меди позволяет снизить температуру в среднем на 111 К, а четверной смеси солей на 174 К. Для оксида никеля при добавлении двойной системы солей температура уменьшается в среднем на 33 К, а четверной системы солей на 84 К, что благоприятно влияет на уменьшение температурного режима переработки реакторного графита в части меньшего уноса радионуклидов и меньшей энергозатратности.

Проведенные статистические расчеты показывают, что результаты экспериментов укладываются в 95 % доверительный интервал. А также хорошо согласуются с данными других авторов.

Кроме того, на основании термограмм нами были определены значения энтальпий протекающих процессов. Полученные энтальпии плавления чистых веществ сравнивались с справочными данными. Относительное отклонение рассчитанных значений тепловых эффектов от справочных составляет приблизительно от 2 до 4 %.

Для исследования степени окисления и скорости процесса взаимодействия графита с оксидами металлов в солевом расплаве необходимо провести термогравиметрическое исследование.

ГЛАВА 4. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА В ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

4.1 Краткий обзор термических методов анализа

Термогравиметрия – это метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры [104].

Выделяют три вида термогравиметрии:

1. Изотермическую (статическую), при которой масса образца измеряется на протяжении некоторого времени при постоянной температуре;

2. Квазистатическую, при которой образец нагревается при каждой из ряда возрастающих температур до достижения постоянного значения массы;

3. Динамическую, при которой температура среды, окружающей нагреваемый образец, изменяется по заданному закону (как правило с постоянной скоростью).

Исследования, описанные в этой главе, относятся к изотермической (статической) термогравиметрии.

4.2 Кинетика восстановления оксида никеля и меди углеродом

Экспериментальное изучение процесса восстановления различных окислов никеля за счет твердого углерода проводилось Д. П. Богацким [91, 92]. Автором было установлено что при температуре 700 °C процесс восстановления закиси никеля за счет твердого углерода уже получал заметное развитие. Степень восстановления закиси никеля закиси никеля при этой температуре в течение 30 минут достигала 14,7 % и повышалась до 17,2 % при увеличении продолжительности процесса до трех часов,

т.е. степень восстановления закиси никеля увеличилась незначительно (2,5 %) [91, 92].

При повышении температуры процесса степень восстановления закиси никеля за счет твердого углерода повышалась весьма существенно. Увеличение степени восстановления закиси никеля за счет повышения температуры процесса более значительнее (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты экспериментального исследования процесса восстановления закиси никеля за счет твердого углерода в закрытой печи

Температура процесса, °С	Продолжительность процесса, час.	Степень восстановления, %
700	0,5	14,7
700	1	16,8
700	2	17,8
700	3	17,2
800	0,5	63,5
800	1	66,3
800	2	65
800	3	66,2
900	0,5	89,8
900	1	91,7
900	2	91,8
900	3	91,4
1000	0,5	99,5
1000	1	99,6
1000	2	99,7
1000	3	99,8

Экспериментальное изучение восстановления окиси меди углеродом проводилось А. К. Ашиным, С. Т. Ростовцевым, О. Л. Костеловым [85]. Основная серия экспериментов по восстановлению оксида меди графитом была проведена в области температур от 580 до 740 °C при расходе аргона 4 л/час (рисунок 4.1) [86]. Максимальная скорость восстановления наблюдалась в самом начале процесса. Далее скорость восстановления резко снижалась. Газообразным продуктом восстановления был углекислый газ [86].



Рисунок 4.1 –Кинетика восстановления CuO графитом при 580 °C (1), 600 °C (2), 620 °C (3), 640 °C (4), 660 °C (5), 680 °C (6), 700 °C (7), 720 °C 8), 740 °C (9)

При относительно низких температурах (580 – 700 °C) скорость и степень восстановления возрастали плавно. При переходе к относительно высоким температурам (720 – 740 °C) скорость и степень восстановления возрастали скачкообразно. Это объясняется экзотермичностью процесса, обуславливающей повышение температуры внутри реагирующей системы по сравнению с температурой печи [86].

Таким образом, для проведения термогравиметрического исследования необходимо учесть несколько положений:

1. при повышении температуры процесса степень восстановления закиси никеля за счет твердого углерода повышается весьма существенно;

2. увеличение степени восстановления закиси никеля за счет повышения температуры процесса более значительнее;

3. при относительно высокой температуре взаимодействие оксида меди графитом происходит экзотермически, что позволяет восстановить его менее чем за 5 минут.

4.3 Методика проведения эксперимента

Эксперименты проводились в закрытой муфельной печи с горизонтальной загрузкой (рисунок 4.2). Предметом исследования является графит ядерной чистоты, измельченный механическим способом до размеров частиц не более 0,09 мм. К графиту в разных пропорциях добавлялись химически чистые оксиды меди и никеля, хлориды и карбонаты натрия и калия. Состав и масса исследуемых веществ приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Составы и масса исследуемых веществ

N⁰		Исследуемые темпе-						
со- става	С	CuO	NiO	NaCl	KCl	Na ₂ CO ₃	K_2CO_3	ратурные точки, К
1	0,25+(1)	2,75+(1)	-	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	0,75*(2)	928; 964; 1021
2	0,25+(1)	2,75+(1)	-	1,5*(2)	$1,5^{*(2)}$	-	-	1005; 1044; 1081
3	0,5+(1)	-	2,5+(1)	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$	0,75*(2)	$0,75^{*(2)}$	1084; 1124; 1171
4	0,5+(1)	-	$2,5^{+(1)}$	1,5*(2)	$1,5^{*(2)}$	-	-	1162; 1194; 1225

Примечание: (+, *) – исходные вещества тщательно перемешивались и перетирались в ступке; (1,2) – порядок засыпки исходных веществ в корундовый тигель (слои между собой не перемешивались).



Рисунок 4.2 – Муфельная печь SNOL 30/1100
Корундовый тигель с исследуемым составом взвешивался на электронных весах (точность: 200 г /0,001 г) и накрывался огнеупорной крышкой. После этого муфельная печь разогревалась до заданной температуры (таблица 4.2) и исследуемый состав выдерживался в ней заданное время (5, 10, 20, 30 мин.). После окончания эксперимента корундовый тигель извлекался из муфельной печи и охлаждался до комнатной температуры и взвешивался на электронных весах.

По формуле 4.1 определяли окисление графита – альфа (α):

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% = \frac{\Delta m}{m_1} \cdot 100 \%$$
(4.1)

где: m₁ – масса веществ до загрузки в муфельную печь, с учетом веса корундового тигля и огнеупорной крышки, гр.; m₂ – масса веществ после извлечения из муфельной печи и охлаждения, с учетом веса корундового тигля и огнеупорной крышки, гр.

Уменьшение массы тиглей связано с окислением конденсированного углерода, это подтверждают данные термодинамического моделирования рассчитанные в главе 2.

4.4 Результаты термогравиметрического исследования

На рисунках Е.1 – Е.4 (Приложение Е) представлены графические зависимости окисления графита от времени для разных температур.

В таблицах 4.3 – 4.14 представлены исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов.

Таблица 4.3 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 928 K

Время нагрева,	Масса тиглей с веще-	Масса тиглей после экс-	
МИН	ствами,	перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	29,08	28,79	31,63
10	32,86	32,46	43,6
20	33,81	33,31	54,54
30	31,05	30,5	60

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами, гр.	Масса тиглей после экс- перимента, гр.	Окисление графита, α
5	34,09	33,73	39,27
10	31,33	30,86	51,27
20	32,42	31,85	62,18
30	28	27,39	66,54

Таблица 4.4 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 964 K

Таблица 4.5 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 1021 K

Время нагрева,	Масса тиглей с веще-	Масса тиглей после экс-	
МИН	ствами,	перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	32,17	31,66	55,63
10	32,98	32,38	65,45
20	30,58	29,9	74,18
30	28,5	27,78	78,54

Таблица 4.6 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl при температуре 1005 K

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами,	Масса тиглей после экс- перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	34,55	34,4	16,36
10	25,46	25,25	22,9
20	33,88	33,6	30,54
30	35,14	34,82	34,9

Таблица 4.7 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl при температуре 1044 K

Время нагрева,	Масса тиглей с веще-	Масса тиглей после экс-	
МИН	ствами,	перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	36,68	36,48	21,81
10	32,39	32,13	28,36
20	42,92	42,59	36
30	30,89	30,52	40,36

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами, гр.	Масса тиглей после экс- перимента, гр.	Окисление графита, α
5	24,66	24,36	32,72
10	33,83	33,48	38,18
20	31,62	31,22	43,63
30	30,38	29,95	46,9

Таблица 4.8 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы CuO – C – NaCl – KCl при температуре 1081 K

Таблица 4.9 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 1084 K

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами, гр.	Масса тиглей после экс- перимента, гр.	Процент окисления гра- фита, α
5	30,45	30,1	30
10	32,24	31,65	50,57
20	36,21	35,45	65,14
30	26,2	25,35	72,85

Таблица 4.10 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 1124 К

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами, гр.	Масса тиглей после экс- перимента, гр.	Окисление графита, α
5	34,32	33,86	39,42
10	32,49	31,83	56,57
20	45,76	44,93	71,14
30	32,96	32,06	77,14

Таблица 4.11 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ при температуре 1171 К

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами,	Масса тиглей после экс- перимента,	Окисление графита, α
5	34,68	34,13	47.14
10	32,98	32,25	62,57
20	39,78	38,9	75,42
30	36,17	35,23	80,57

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами,	Масса тиглей после экс- перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	32,06	31,88	15,42
10	32,27	31,95	27,43
20	40,14	39,75	33,41
30	33,71	33,25	39,42

Таблица 4.12 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl при температуре 1162 К

Таблица 4.13 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl при температуре 1194 К

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами,	Масса тиглей после экс- перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	35,64	35,37	23,14
10	32,55	32,13	36
20	31,66	31,18	41,14
30	30,55	30	47,14

Таблица 4.14 – Исходные и расчетные данные проведенных серий экспериментов для системы NiO – C – NaCl – KCl при температуре 1225 K

Время нагрева, мин	Масса тиглей с веще- ствами,	Масса тиглей после экс- перимента,	Окисление графита, α
	гр.	гр.	
5	35,48	35,09	33,42
10	32,87	32,34	45,42
20	34,59	34,01	49,71
30	30,02	29,4	53,14

По формуле 4.2 определена скорость окисления графита для каждого временного интервала:

$$\vartheta_{a_n} = \frac{a_n - a_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \tag{4.2}$$

где: a_n , a_{n-1} – окисление углерода для n-го интервала времени, %; t_n , t_{n-1} – время нагрева системы для n-го интервала времени, мин.

На рисунках Ж.5 – Ж.8 (Приложение Ж) представлены графические зависимости скорости окисления графита от времени нагрева системы. Рассмотрев полученные данные сделаем ряд выводов: в интервале от 0 до 5 мин наблюдается период ускорения взаимодействия между углеродом и расплавом, скорость процесса взаимодействия углерода и расплава максимальна в точке 5 мин, в интервале времени от 5 до 10 мин наблюдается процесс замедления процесса окисления углерода, в интервале времени от 10 до 20 мин скорость процесса взаимодействия углерода и расплава значительно снижается, интервал времени от 20 до 30 мин – период завершения процесса взаимодействия углерода и расплава.

4.5 Анализ теоретических(расчетных) и экспериментальных данных для оксидов меди и никеля при их взаимодействии с углеродом

Уменьшение массы тиглей происходит вследствие взаимодействия оксида меди и никеля с конденсированным углеродом (MeO – C). Наличие карбонатов, хлоридов натрия и калия никак не влияет на уменьшение массы веществ при их нагревании.

Рассчитаем максимальное теоретическое изменение массы для системы CuO – С. Произведем расчет для двух вариантов (таблица 3.3).

Рассмотрим 1 вариант возможных твердофазных реакций, которые протекают с образованием углекислоты (4.3 – 4.5):

$$4CuO + C = 2Cu_2O + CO_2$$
(4.3)

$$2Cu_2O + C = 4Cu + CO_2$$
(4.4)

Запишем итоговую реакцию:

$$2\mathrm{CuO} + \mathrm{C} = 2\mathrm{Cu} + \mathrm{CO}_2 \tag{4.5}$$

Рассчитаем теоретическое количество получаемой углекислоты соотношением (4.6):

$$\frac{m(CO_2)}{(\upsilon * M)} = \left(\frac{m(CuO)}{\upsilon * M}\right)$$
(4.6)

где: *m* – масса вещества, г; υ – количество моль вещества; *M* – молярная вещества, г/моль;

$$m(CO_2) = \left(\frac{m(CuO)}{\upsilon * M}\right) \cdot (\upsilon * M) = \left(\frac{2,75}{2 \cdot 79,545}\right) \cdot 44,009 = 0,76 \text{ r}$$

Результаты расчета запишем в таблицу 4.16.

Рассмотрим 2 вариант возможных твердофазных реакций, которые протекают с образованием оксида углерода (4.7 – 4.8):

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO \tag{4.7}$$

Запишем итоговую реакцию:

$$4CuO + 2C = 2Cu + CO_2 + Cu_2O + CO$$
(4.8)

Рассчитаем теоретическое количество получаемой углекислоты соотношением (4.9):

$$\frac{m(CO)}{(\upsilon * M)} = \left(\frac{m(CuO)}{\upsilon * M}\right)$$
(4.9)
$$m(CO) = \left(\frac{m(CuO)}{\upsilon * M}\right) \cdot (\upsilon * M) = \left(\frac{2,75}{4 \cdot 79,545}\right) \cdot 28,01 = 0,24 \text{ r.}$$

Результаты расчета запишем в таблицу 4.16.

Рассчитаем максимальное теоретическое изменение массы для системы NiO – C (таблица 4.16).

Рассмотрим 1 вариант возможной твердофазной реакции, которая протекает с образованием оксида углерода (4.10):

$$NiO + C = Ni + CO \tag{4.10}$$

Рассчитаем теоретическое количество получаемой углекислоты соотношением (4.11):

$$\frac{m(CO)}{(\upsilon * M)} = \left(\frac{m(NiO)}{\upsilon * M}\right)$$
(4.11)

$$m(CO) = \left(\frac{m(NiO)}{\upsilon * M}\right) \cdot (\upsilon * M) = \left(\frac{2.5}{1 \cdot 74.699}\right) \cdot 28.01 = 0.93 \text{ rs}$$

Результаты расчета запишем в таблицу 4.16.

Рассмотрим 2 вариант возможной твердофазной реакции, которая протекает с образованием углекислоты (4.12):

$$2NiO + C = 2Ni + CO_2 \tag{4.12}$$

Рассчитаем теоретическое количество получаемой углекислоты соотношением (4.13):

$$\frac{m(CO_2)}{(\upsilon * M)} = \left(\frac{m(NiO)}{\upsilon * M}\right)$$
(4.13)

$$m(CO_2) = \left(\frac{m(NiO)}{\upsilon * M}\right) \cdot (\upsilon * M) = \left(\frac{2.5}{1 \cdot 74.699}\right) \cdot 28.01 = 0.93 \text{ r.}$$

Результаты расчета запишем в таблицу 4.16.

Таблица 4.16 – Анализ теоретических(расчетных) и экспериментальных данных для оксидов меди и никеля при их взаимодействии с углеродом

№ п/п	Рассматриваемые си-	Итогорио воокници	Теоретическое зна-	Экспериментальное мак-	
	стемы	итоговые реакции	вещества, г	симальное изменение массы, г	
1	CuO – C с образованием углекис- лоты	$2CuO + C = 2Cu + CO_2$	0,76	0,72	
2	CuO – C с образованием оксида углерода	$\begin{array}{c} 4CuO+2C=2Cu\\ +CO_2+Cu_2O+\\ CO \end{array}$	0,24	0,72	
3	NiO – C с образованием оксида углерода	NiO + C = Ni + CO	0,93	0,93	
4	NiO – C с образованием углекис- лоты	$2NiO + C = 2Ni + CO_2$	0,73	0,93	

Проанализировав таблицу 4.16, можно сделать вывод о том, что экспериментальные значения систем CuO – C (с образованием углекислоты) и NiO – C (с образованием оксида углерода) не превышают теоретических. Восстановление закиси меди идет только с образованием углекислоты. Восстановление никеля идет только с образованием оксида углерода.

4.6 Исследование механизма протекаемых реакций в системах с оксидами меди и никеля

Процессы протекаемые в твердофазных материалах характеризуются более низкой скоростью диффузии в твердых телах, что препятствует усреднению концентрации элементов в системе и приводит к пространственной локализации протекающих процессов. Таким образом, на кинетику процессов оказывают влияние коэффициент диффузии и геометрия реакционной зоны. Такие превращения называют топохимическими, т.е. происходящие в твердой фазе на границе раздела твердого исходного вещества – твердого продукта реакции. Скорость таких превращений определяется процессами на границе раздела фаз (реакционный контроль) и скоростью подвода к этой границе исходного компонента или отвода продукта (диффузионный контроль). Рассмотренные выше процессы, для которых выполняются модельные предположения, могут быть определены в эксперименте по типу временной зависимости степени превращения(α).

Исследование механизма протекаемых реакций осуществлялось при помощи формально-кинетических моделей зависимости степени превращения от времени.

Различают следующие основные кинетические уравнения для анализа изотермических твердофазных реакций: ускоряющегося типа, сигмоидного типа, уравнения замедляющегося типа.

Уравнения ускоряющегося типа дают общее представление о процессе зародышеобразования, притом скорость реакции постоянно увеличивается.

Рассматривают два вида уравнений ускоряющегося типа: степенной и экспоненциальный законы. Оба закона являются основными уравнениями кинетики образования ядер. На основе экспоненциальной или степенной функции, при наличии двух варьируемых параметров можно описать почти любую экспериментальную кривую [105]. Степенной закон также содержит предположение об образовании ядра из-за ряда параллельных или последовательных актов реакции. Применяя степенной и экспоненциальные законы, построим графические зависимости $\alpha^{\frac{1}{2}}$, ln α от времени (рисунок 4.6.1).



Рисунок 4.6.1 – Кинетика процесса окисления углерода с применением:

а) степенного закона; б) экспоненциального закона

Уравнения сигмоидного типа предполагают изменения в соответствии с процессами, происходящими в ходе реакции [106].

Рассматривают два вида уравнений сигмоидного типа: Аврами-Ерофеева и Праута-Томпкинса [107].

Применяя степенной и экспоненциальные законы, построим графические зависимости $[-\lg (1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$, $\lg [\alpha/(1 - \alpha)]$ от времени (рисунок 4.6.2).



Рисунок 4.6.2 – Кинетика процесса окисления углерода с применением: а) Аврами-Ерофеева; б) Праута-Томпкинса

Уравнения замедляющего типа представлены в большей степени геометрическими аппроксимациями реакционной поверхности [106].

Рассматривают три вида уравнений замедляющего типа: одномерная, двумерная, трехмерная диффузия [107].

Применяя степенной и экспоненциальные законы, построим графические зависимости α^2 , $((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha)$, $(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2$ от времени (рисунок 4.6.3).









в)

Рисунок 4.6.3 – Кинетика процесса окисления углерода с применением: а) одномерной диффузии; б) двумерной диффузии в) трехмерной диффузии

Таким образом, проведя исследование механизма протекаемых реакций в системах с оксидами меди и никеля можно сделать заключение о том, что окисление углерода описывается уравнением замедляющего типа – трехмерной диффузией. Отсюда следует, что скорость таких превращений определяется скоростью подвода к этой границе исходного компонента или отвода продукта (диффузионный контроль).

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Термогравиметрическое исследование процесса окисления графита в оксидно-солевых системах показало, что при увеличении температуры системы и продолжительности ее нагрева, степень окисления графита увеличивается.

При температуре 1021 К наблюдается максимальное окисление графита для системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃.

При температуре 1171 К наблюдается максимальное окисление графита для системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃.

Окисление углерода при добавлении четверной смеси солей для системы с оксидом меди на 3 – 4 % выше по сравнению с системой, где присутствует оксид никеля во временном интервале 5 – 10 минут;

Окисление углерода при добавлении четверной смеси солей для системы с оксидом никеля на 2 – 3 % выше по сравнению с системой, где присутствует оксид меди во временном интервале 20 – 30 минут;

При добавлении четверной системы солей, температурный интервал переработки для системы с оксидом меди снижается на ~72 К, для системы с оксидом никеля на ~67 К по сравнению с двойными системами;

Взаимодействие оксидов меди и никеля с углеродом проявляется наиболее интенсивно от 5 до 20 минут. При увеличении продолжительности нагрева систем

до 30 минут прирост окисления составляет от 3 до 6 %. Таким образом продолжительность окисления графита должна составлять не более 30 минут.

Проведенный анализ указанных выше процессов с использованием кинетических уравнений позволяет сделать вывод, что взаимодействие углерода с данными системами описывается диффузионным механизмом.

ГЛАВА 5. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

5.1 Переработка реакторного графита в расплаве солей

Переработка радиоактивных отходов нацелена на уменьшение их объема и перевод в стабильную физико-химическую форму путем иммобилизации радионуклидов в матрицы различного типа. Включение отходов в матрицы (без концентрирования радионуклидов) с последующим захоронением достаточно дорогостоящее решение [108].

Сжигание радиоактивных отходов экономически выгодно, так как обеспечивает значительное их сокращение (до 1 – 3 % от первоначального состояния) [108].

Открытое сжигание часто применяется при переработке твердых сгораемых радиоактивных отходов (низкой и средней активности), однако имеет ряд недостат-ков:

– в газовой среде печи и газоотводах находятся мелкие частицы несгоревшей органики и негорючих материалов, создаются пары летучих металлов, образующих аэрозоли, осаждающиеся на поверхностях оборудования и улавливаемые фильтрами перед выбросом в атмосферу;

уменьшается ресурс очистного оборудования;

 использованные фильтры подлежат переработке как вторичные радиоактивные отходы;

– присутствие в отходах галогенов, серы, фосфора, мышьяка вызывает образование кислотных газов, которые оказывают коррозионное воздействие на трубопроводы, соединяющие печь и скруббер, что вызывает опасность их разгерметизации [108]. В настоящее время открытое сжигание высокоактивных радиоактивных отходов практически не применяется из-за высокого уровня рабочих температур (более 1100 – 1200 °C в камерах сгорания и 1500 °C в камерах дожигания) образуются соединения, характеризующиеся высокой летучестью (HCl, HF и др.) [108].

Переработка сгораемых радиоактивных отходов требует внедрения более совершенных технологий [108].

Один из перспективных методов переработки графитовых и содержащих органические вещества отходов – беспламенное окисление в расплавленных солях (OPC) [108].

Расплав солей обеспечивает растворение и плотный контакт реагентов; ускоряет химические процессы деструкции, окисления отходов и образования нелетучих соединений; обеспечивает устойчивость тепловых процессов при внешнем воздействии [108].

Относительно низкая рабочая температура (750 – 950 °C) способствует уменьшению выноса радиоактивных веществ за счет испарения, снижению образования токсичных окислов углерода СО и азота NO_x, а также нагрузки на конструкционные материалы оборудования [108].

Значительная часть радионуклидов и тяжелых металлов удерживается в расплаве, они растворяются и образуют комплексные нелетучие соединения [108].

Наилучшие результаты дает использование расплавов карбонатов щелочных металлов. Расплав удерживает большую часть радионуклидов, включая просыпи отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [108].

Технология ОРС впервые была применена фирмой Rockwell International (США) в 70-х годах для переработки сгораемых отходов и газификации угля. Специалисты ФГУП НИКИЭТ им. Н.А. Доллежаля и ЗАО «Химико-металлургические технологии» усовершенствовали метод, обеспечив возможность переработки крупных фрагментов (без измельчения), а также добились снижения рабочей температуры процесса и уменьшения капельного уноса расплава [108].

Рассмотрим способы переработки реакторного графита в расплаве солей $CuO - C - NaCl - KCl - Na_2CO_3 - K_2CO_3$, $NiO - C - NaCl - KCl - Na_2CO_3 - K_2CO_3$.

5.2 Технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом (Ч.1)



Рисунок 5.2 – Алгоритм переработки реакторного графита комбинированным способом Ч.1

На первом этапе осуществляется предварительный контроль графитовых блоков т.е. оценка их активности по ¹⁴С.

На втором этапе из графитовых блоков кладки РБМК механическим способом удаляется внешний наиболее радиоактивный слой толщиной около 10 мм.

На третьем этапе удаленный радиоактивный внешний слой графитового блока проходит измельчение до размеров фракций не более 1 мм в герметичных установках.

На четвертом этапе реакторный графит смешивается с оксидом металла и загружается в камеру печи №1 первым слоем. На пятом этапе смесь солей загружается в камеру печи №1 вторым слоем.

На шестом этапе происходит нагрев печи №1. Для системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ камера печи №1 разогревается до ~1021 К. Для системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ температура в камере печи устанавливается равной ~1171 К.

На седьмом этапе образуемые вторичные газы, загрязненные парами и аэрозолями радионуклидов, подаются в расплав печи №2 с температурой нагрева не выше 823 К. Расплав солей практически полностью улавливает радионуклиды в виде испарений и аэрозолей.

На восьмом этапе оставшиеся от процесса дожигания газы собираются над расплавом и попадают в циклон для дополнительной очистки от мельчайших частиц. Очищенные газы проходят через теплообменник, где охлаждаются и попадают на систему фильтрации. После системы фильтрации выбрасываются в атмосферу.

На девятом этапе восстановленный металл отправляется на окисление. Далее процесс повторяется с четвертого этапа.

На десятом этапе (при условии, что масса радионуклидов ≥ 10% от массы солей) солевая смесь с накопленными радионуклидами удаляется через сливную систему печи в конденсированной фазе.

На одиннадцатом этапе солевая смесь с накопленными радионуклидами включается в боросиликатное стекло (25 % – отходы, 75 % – измельченное боросиликатное стекло). Остекловывание необходимо для фиксации радионуклидов в неподвижном состоянии в нерастворимой, стабильной матрице.

На двенадцатом этапе осуществляется подготовка к хранению радионуклидов. Для хранения радиоактивных отходов применяют контейнеры, изготовленные из железобетона, стали, свинца или полиэтилена, обогащенного бромом, которые затем, помещают в сухотарные бочки. Хранение необходимо для снижения активности и тепловыделения радиоактивных отходов перед захоронением.

На тринадцатом этапе осуществляется захоронение радиоактивных отходов. Радиоактивные отходы перевозят для захоронения в специальных могильниках:

геологическое захоронение в сооружениях, образованных в горной породе на глубине в сотни метров (высокоактивные отходы или отходы с долгим сроком распада);

– захоронение в средних глубинах (средне-активные отходы);

 приповерхностное захоронение в неглубоких шахтах и инженерных сооружениях (низко-активные отходы);

захоронение с земляной засыпкой (очень низко-активные отходы).

На четырнадцатом этапе оставшаяся внутренняя часть графитовых блоков отправляется на газогенераторную переработку (рассмотренную в подглаве 5.6).

5.3 Предлагаемая схема солевой установки

В приложении И показана схема солевой установки по переработке реакторного графита. В качестве прототипа использовалась печь ОРС [26, 107]. Установка состоит из двух печей: высокотемпературной печи №1 с максимальной температурой нагрева 1173 К, предназначенной для беспламенного сжигания реакторного графита в оксидно-солевом расплаве; низкотемпературной печи №2 с максимальной температурой нагрева 823 К, предназначенной для дожигания отходящих газов из печи №1. Каждая печь состоит из корпуса, изготовленного из огнеупорного материала. Нагрев печей осуществляется при помощи электронагревателей (на схеме не показаны). В герметичную окислительную камеру печи №1 загружены графитооксидная смесь и смесь солей. В герметичную окислительную камеру печи №2 загружена смесь солей. В нижней части печи №1 располагается система удаления металла и солей. В нижней части печи №2 располагается система слива солевой смеси с накопленными радионуклидами. В верхней части печи №1 находится система загрузки и газоотводная система. Выделяющиеся в окислительной камере печи №1 газы поступают в солевой расплав печи №2. Оставшиеся от процесса до-

жигания газы собираются над расплавом и поступают в циклон. Далее газы поступают в теплообменник, где охлаждаются и попадают на систему фильтрации. После системы фильтрации выбрасываются в атмосферу.

5.4 О газогенераторной переработке углеродосодержащих материалов

На территории России складировано более 1 млрд м³ углеродосодержащих отходов, которые негативно воздействуют на окружающую среду. Из углеродосодержащих отходов производятся пеллеты (топливные гранулы), которые являются экологически чистым топливом [109].

На сегодняшний день разработаны технические решения, позволяющие утилизировать углеродосодержащие отходы. Одним из них является газификация биомассы с последующим использованием выработанного синтез-газа для производства электроэнергии и тепла, что позволяет повысить экономичность систем энергоснабжения [109].

Газификация – процесс образования горючего газа путем окисления углерода чистым кислородом, кислородом воздуха или водяным паром [110].

При получении воздушно-сухого газа процесс окисления углерода может протекать по следующим реакциям [110] (5.2, 5.3):

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,650\,$$
ккал/моль (5.2)

$$C + 0,5 \cdot O_2 = CO + 29\,430\,\,\mathrm{ккал/моль} \tag{5.3}$$

В реакции (5.2) идет полное горение с образованием инертного углекислого газа и выделением тепла в количестве 97 650 ккал/моль (экзотермическая реакция) [110].

В реакции (5.3) из-за неполного окисления углерода генерируется окись углерода с меньшим выделением тепла – 29 430 ккал/моль [110]. Образование окиси углерода также возможно по реакции (5.4). Данная реакция протекает с поглощением тепла, количество которого составляет – 38 790 ккал/моль.

$$C + CO_2 = 2CO - 38\,790\, \text{ккал/моль} \tag{5.4}$$

Полученный горючий газ может быть доставлен в цилиндры двигателя внутреннего сгорания (газовый двигатель). При этом будет проходить реакция (5.5) [110].

$$CO + 0,5 \cdot O_2 = CO_2 + 68\,220$$
 ккал/моль (5.5)

Полученное тепло может быть преобразовано в механическую работу [110].

Окись углерода может быть получена путем пропускания водяного пара через слой раскаленного твердого углерода. В этих условиях будет протекать реакция генерирования водяного газа (5.6) [110].

$$C + H_2 O = CO + H_2 - 28\,800\,\,\mathrm{ккал/моль} \tag{5.6}$$

На образование горючих газов (окиси углерода и водорода) расходуется 28 800 ккал/моль теплоты [110]. Реакция (5.6) эндотермическая т.е. для ее осуществления требуется внешний подвод тепла (28800 ккал/моль) [110].

5.5 Существующие схемы газификации углеродосодержащих материалов

В зависимости от способа газообразования газогенераторы могут быть следующих типов [110 – 114]:

- 1. газогенераторы прямого процесса газификации;
- 2. газогенераторы обращенного (обратного) процесса газификации;
- 3. газогенераторы поперечного процесса газификации;
- 4. газогенераторы с кипящим слоем частиц топлива;

Другими разновидностями схем газификации топлива являются [114]:

- 1. схема газификации с перемешивающимся слоем сырья;
- 2. схема газификации с проталкивающимся слоем сырья;
- 3. прямая схема газификации сырья на основе электронагрева;
- 4. схема газификации с вращающимся слоем сырья;
- 5. циклонная схема газификации сырья.

В газогенераторах прямого процесса газификации (рисунок 5.3) подача воздуха осуществляется снизу (как правило через колосниковую решетку), а газ отбирается сверху. За решеткой расположена зона горения (кислородная зона) в которой происходят окислительные процессы. Зона горения занимает 30 – 50 мм высоты слоя топлива. За счет выделяемого при этом тепла температура в зоне достигает 1300 – 1700 °C [110].





Рисунок 5.3 – Схема газогенератора прямого процесса газификации: 1 – бункер; 2 – топливник; 3 – зольник

Рисунок 5.4 – Схема газогенератора обращенного процесса газификации: 1 – бункер; 2 – топливник; 3 – зольник

Над зоной горения находится зона восстановления. Температура в зоне восстановления понижается до 700 – 900 °С [110].

Выше зоны восстановления располагаются зона сухой перегонки (450 – 150 °C) и зона подсушки (150 – 100 °C) топлива. Данные зоны обогреваются теплом излучаемым топливом зоны горения и восстановления, а также физическим теплом

проходящих через них газов [110]. Влага топлива, смолы, выделяющиеся в этих зонах, смешиваются с генераторным газом, выходящим из зоны горения и восстановления, отсасываются через газоотборный патрубок [110].

Достоинства газогенератора прямой схемы газификации: высокая степень сгорания топлива и внутреннего теплообмена, высокая теплота сгорания [113]; низкая температура выходного газа вследствие прохождения через слои влажного топлива [114]; возможность работы на разных видах топлива [110].

Наличие большого количества смол в газе делает его непригодным для питания двигателя [110]. Топливо с большим содержанием летучих газифицируют в газогенераторах обращенного процесса газификации [110].

В газогенераторе обращенного процесса (рисунок 5.4) газификации воздух подается в среднюю его часть, где происходит процесс горения, образующиеся газы отсасываются снизу [110]. Активная зона (зона горения и зона восстановления) располагается от зоны подвода воздуха до колосниковой решетки, ниже которой расположен зольник с газотборным патрубком [110].

Выше активной зоны располагаются зона сухой перегонки и зона подсушки. Влага топлива и летучие не могут выйти из газогенератора, минуя активную зону. Продукты сухой перегонки подвергаются разложению проходя через активную зону, поэтому количество смол в выходящем генераторном газе незначительно [110].

Недостатки газогенератора обращенного процесса газификации: отсутствие должного внутреннего теплообмена [114]; более низкая теплота сгорания газа (по сравнению с прямой схемой) [114]; требовательность к плотности сырья [114].

В газогенераторе поперечного процесса газификации через фурму, расположенную сбоку в нижней части газогенератора (рисунок 5.5). Со стороны газоотборного патрубка находится газоотборная решетка [114].





Рисунок 5.5 – Схема газогенератора Рисунок 5.6 – Схема газогенератора с поперечного процесса газификации: барботажным кипящим слоем 1 – бункер; 2 – топливник; 3 – зольник

Между концом фурмы и газоотборной решеткой в небольшом пространстве сосредоточена активная зона. Сверху расположены зона сухой перегонки и подсушки. Газогенератор такого типа не подходит для газификации топлив с большим содержанием летучих [110].

Преимущество газогенератора поперечной схемы газификации – малые размеры устройства [113].

В отличие от газогенераторов с неподвижным слоем сырья газогенераторы кипящего слоя менее требовательны к выбору топлива и отличаются высокими скоростями тепломассообмена и качественным перемешиванием частиц топлива. Для протекания газогенераторного процесса вводятся определенные ограничения на размер частиц топлива и требуется их некоторая соразмерность. Газификация в кипящем слое возможна как при атмосферном, так и при повышенном давлении [114].

В газогенераторах с кипящим слоем отсутствуют четкие переходы между процессами сушки, пиролиза и газификации [113]. Данные процессы протекают

130

практически одновременно и в изотермических условиях [114]. Недостатками данного газогенератора являются существенная эрозия стенок, большой перепад давления по высоте шахты, унос твердых частиц теплоносителя вместе с газом [114].

Газогенераторы кипящего слоя классифицируются по способу создания витающего состояния теплоносителя [113]. Существуют газогенераторы с барботажным кипящим слоем (БКС) и циркулирующим кипящим слоем (ЦКС) [114].

В БКС – генераторах (рисунок 5.6) измельченное топливо попадает в витающий кипящий слой, который подается через слой сыпучего инертного материала (песок, уголь, зола). При малых скоростях витания воздух проходит через слой частиц топлива в виде большого количества пузырьков. Поднимаясь к поверхности слоя, пузырьки увеличиваются в размерах и выталкиваются с поверхности слоя, захватывая частицы топлива и образуют с ними поверхностный слой [113, 114].

Существуют газогенераторы с одним кипящим слоем (однослойные), двойным, тройным и т.д. кипящими слоями (многослойные). При двухслойном процессе из-за сжигания топлива в отдельном объеме образуется большее количество энергии, что уменьшает образование жидких и твердых продуктов пиролиза [114].

Топливом в газогенераторе БКС являются мелкозернистые виды топлива (мелкая древесная чурка, мелкий полукокс, подсушенный уголь и др.) [115].

Хорошее перемешивание топлива внутри газогенератора, интенсивная теплопередача, высокая производительность аппарата – это достоинства газогенератора БКС [114].

Недостатки: основная часть золы уносится вместе с газом [116], для создания кипящего слоя необходимо наличие первичного дутья [114], использование циклонов и систем рециркуляции [114], неполное окисление углерода частиц топлива [117], невозможность переработки спекающихся сортов топлив [114].



Рисунок 5.7 – Схема газогенератора с Рисунок 5.8 – Схема газогенератора с циркулирующим кипящим слоем перемешивающимся слоем сырья

Одна из разновидностей БКС – газогенератора это ЦКС – газогенератор (рисунок 5.7). В циркулирующем кипящем слое эффективно сжигаются некачественные топлива (сорта с большим содержанием золы, влаги, трудносжигаемые), играющие роль циркулирующего теплоносителя [114]. Топливом в газогенераторе БКС являются мелкозернистые виды топлива (мелкая древесная чурка, мелкий полукокс, подсушенный уголь и др.) [115].

В ЦКС – газогенераторах частицы, унесенные потоком газа, улавливаются циклонами, скрубберами и после этого восполняют кипящий слой [114].

Достоинства ЦКС – газогенератора: низкое загрязнение атмосферы; работа на любом виде топлива; высокая производительность аппарата [114].

Недостатки: необходимость первичного дутья [114]; применение циклонов и скрубберов, высокая цена [114].

Газогенератор с перемешивающимся слоем сырья (рисунок 5.8) схож с газогенератором прямой схемы газификации, но отличие его в том, что он имеет возможность перемешивать слои с активными зонами [118].

Недостаток газогенератора – нарушение естественного распределения активных зон [114].

Газогенератор с проталкивающимся слоем сырья показан на рисунке 5.9. [118]. Теплопроводная среда (песок, углистое вещество и др.) является источником тепла и выполняет транспортную функцию. Топливом для газогенератора может служить любое измельченное топливо, а также биомасса. Газогенератор характеризуется высокой производительностью [114].

Недостаток – сложность конструкции и необходимость использования пневмотранспорта [114].





Рисунок 5.9 – Схема газогенератора с проталкивающимся слоем сырья

Рисунок 5.10 – Схема газогенератора с прямой схемой газификации сырья на основе электронагрева: 1 – корпус; 2 – дутьевой канал; 3 – канал отвода газов; 4 – электронагреватель.

Газогенератор с прямой схемой газификации сырья на основе электронагрева показан на рисунке 5.10. Газогенератор работает от тепла, генерируемого от встроенного в корпус электронагревателя [114, 119, 120].

Применение электронагревателя позволяет уменьшить время запуска газогенератора и управлять количественным и качественным выходом генераторного газа [114, 120].

Достоинства газогенератора: простота конструкции, предварительный подогрев дутья, отсутствие колосниковой решетки, небольшой объем, компактность и управляемость процесса [114].

Недостатки газогенератора: обрастание электронагревателя отложениями, появляющимися в следствии термического разложения древесины, сложность удаления зольного остатка [114].

Схема газогенератора с вращающимся слоем сырья с прямым и непрямым обогревом представлена на рисунке 5.11 [114, 118].

Недостаток газогенератора: плохая компоновка основных зон, сложность подачи топлива [114].

Циклонный газогенератор показан на рисунке 5.12. Принцип работы циклонного газогенератора заключается в следующем: измельченное топливо газифицируется в взвешенном витающем состоянии во время движения по круговой траектории в камере сгорания. Сопло для подачи воздуха в нижней закругленной части камеры сгорания обеспечивает вращательное движение газов [114].

1

2



Рисунок 5.11 – Схема газогенератора с вращающимся слоем сырья с прямым (а) и непрямым (б) обогревом Рисунок 5.12 – Схема циклонного газогенератора: 1 – топливный бункер; 2,3 – система подачи топлива со шнеком; 4 – газовая горелка для розжига; 5 – сопло для подачи воздуха; 6 – кольцевая диафрагма; 7 – металлический кожух; 8 – выходной канал; 9 – вентилятор; 10 – смеситель

10

3

8

7

6

5

Достоинства газогенератора: быстрый старт, регулирование производительности, низкое аэродинамическое сопротивление, мобильность [114]. Недостатки газогенератора: высокое энергопотребление, неэффективная работа с топливами высокой влажности, высокая тепловая напряженность стенок корпуса газогенератора, необходимость использования вентилятора, высокий уровень шума, необходимость измельчения топлива, сложность удаления зольного остатка [114].

В приложении И представлена матрица сравнения вышеперечисленных газогенераторов [114]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что существующие газогенераторы не совершенны и каждый из них обладает определенным набором недостатков.

5.6 О газогенераторной переработке реакторного графита

В настоящей работе нами рассматривается возможность переработки реакторного графита при помощи газогенераторной установки.

Цель газогенераторной переработки реакторного графита – получение искусственных горючих газов в результате неполного сгорания углеродосодержащих веществ [1]. Процесс газогенераторной переработки представлен на рисунке 5.13. Газогенераторный процесс осуществляется при температуре не ниже 500 °C [121].

С учетом состава подаваемого газа в установку искусственный генерируемый газ делится на воздушный, паровоздушный, водяной и коксовый [121].

Паровоздушный генерируемый газ по сравнению с воздушным содержит гораздо большее количество угарного горючего газа [121].

Специфическим источником сырья могут быть графитовые кладки уран-графитовых реакторов атомных электростанций [121].



Рисунок 5.13 – Процесс газогенераторной переработки

В одном энергоблоке атомной электростанции РБМК содержится 1850 тонн реакторного графита. После дезинтегрирующей электрохимической переработки графитовых блоков РБМК-1000 (удаление наиболее радиоактивного внешнего слоя графитовых блоков ~ 1 мм) можно произвести около 1,5 10⁶ м³ генераторного газа [1, 121]. Для переработки графитовой кладки одного реактора РБМК понадобится от 3 до 6 лет непрерывной работы при производительности газогенераторной установки от 20 до 50 м³/ч [1, 121].

Коэффициент разбавления остаточной удельной радиоактивности при переходе радиоактивного вещества из твердого состояния в газообразное пропорционален отношению соответствующих плотностей с учетом массовой доли радиоактивного элемента в молекуле газа (формула 5.7):

$$K = \frac{\rho_{C \cdot m_{CO}}}{\rho_{CO \cdot m_C}} \tag{5.7}$$

где ρ_C – плотность реакторного графита; ρ_{CO} – плотность оксида углерода; m_C – относительная атомная масса углерода; m_C – относительная молекулярная масса окиси углерода [1, 121].

При условии, что плотность реакторных марок графита в среднем равна 1,7 г/см³ [1, 121], а плотность окиси углерода при нормальных условиях равна 1,25 г/л [1, 121], то коэффициент разбавления остаточной удельной радиоактивности будет равен 3170. Таким образом остаточная удельная радиоактивность генераторного газа будет в 3170 раз меньше радиоактивности сжигаемого реакторного графита. Содержание золы при этом не будет превышать

0,2·10⁻³ %, это значит, что горючий газ будет являться экологически чистым продуктом. Допустимая концентрация углерода-14 в 1 г реакторного графита составит 7·10⁻³ Ки/л. Данная активность является безопасной для окружающей среды [1, 121].

5.7 Определение оптимальной температуры газогенераторной переработки реакторного графита

Для определения оптимальной температуры процесса газогенераторной переработки реакторного графита необходимо учесть следующие условия:

1. Конденсированные соединения радионуклидов не должны переходить в газовую фазу или их количество должно быть минимальным;

2. Конденсированный углерод должен перейти в газообразное состояние полностью;

3. Количество образуемого генераторного газа должно быть по возможности максимальным.

Обратимся к термодинамическим расчетам главы 2 настоящего диссертационного исследования и построим график зависимости распределения объема (M^3) всех образуемых газообразных соединений радионуклидов от температуры с границами оси от 0 до $3 \cdot 10^{-5}$ м³. Из рисунка 5.14 видно, что в этих границах наиболее значимыми газообразными соединениями радионуклидов являются HCl и UO₃. Газообразный HCl начинает образовываться при температуре 573 К. В интервале температур от 573 до 873 К наблюдается ускорение процесса образования газообразного HCl. Максимальных значений (~ 2,8 · 10⁻⁵ м³) газообразный HCl достигает при температуре 2873 К. Газообразный UO₃ образуется при температуре 1673 К. В диапазоне температур от 1673 до 2073 К прослеживается ускорение процесса образования газообразного UO₃. При температуре 2373 К газообразный UO₃ достигает максимальных значений (~ 1,66 · 10⁻⁵ м³).



Рисунок 5.14 – Распределение образуемых парообразных соединений радионуклидов (м³)

Обратимся к данным термодинамического расчета главы 2 настоящего диссертационного исследования и построим график зависимости распределения объема (м³) генераторного газа от температуры (рисунок 5.15).



Рисунок 5.15 – Распределение количества (м³) образуемого генераторного газа в паровой фазе

Газообразный H_2 начинает образовываться при температуре 473 К. На всем рассматриваемом участке температур объем газообразного H_2 увеличивается. На

участке температур от 673 до 973 К скорость образования газообразного H₂ самая высокая. Максимальных значений (~ 5,4 м³) газообразный H₂ достигает при температуре 3273 К.

Газообразный СО начинает образовываться при температуре 673 К. На всем рассматриваемом участке температур объем газообразного СО увеличивается. На участке температур от 773 до 973 К скорость образования газообразного СО самая высокая. Максимальных значений (~ 5,3 м³) газообразный СО достигает при температуре 3273 К.

Газообразный СО₂ начинает образовываться при температуре 373 К. На всем рассматриваемом участке температур объем газообразного СО₂ увеличивается. На участке температур от 773 до 973 К и от 2973 до 3273 К скорость образования газообразного СО₂ самая высокая. Максимальных значений (~ 19,7 м³) газообразный СО₂ достигает при температуре 3273 К.

Водяной пар начинает образовываться при температуре 373 К. В интервале температур от 373 до 673 К объем водяного пара увеличивается до ~ 1,19 м³. В диапазоне температур от 673 до 873 К объем водяного уменьшается до ~ 0,96 м³. На участке температур от 873 до 2973 К объем водяного пара увеличивается до ~ 4,2 м³. В интервале температур от 2973 до 3273 К объем водяного уменьшается до ~ 3,67 м³.

Газообразный СН₄ начинает образовываться при температуре 373 К. На участке температур от 373 до 673 К объем газообразного СН₄ увеличивается до ~ 0,43 м³. В диапазоне температур от 673 до 1173 К объем газообразного СН₄ уменьшается до нуля.

Обратимся к рисунку 2.2 на котором изображено распределение углерода по фазам. При температуре конденсированный углерод полностью переходит в газообразную фазу при температуре 873 К. Для определения оптимальной температуры переработки реакторного графита рассмотрим ограниченный диапазон температур от 873 до 1673 К. В таблице 5.1 показано распределение объема образуемых радионуклидов и генераторного газа в зависимости от температуры.

Виды соединений, образу- емых в	Объем паровой фазы системы реакторный графит – пары воды при температурах 873- 1673 К, м ³								
паровой фазе	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673
H_2	1,587	2,271	2,489	2,633	2,777	2,926	3,081	3,238	3,401
СО	0,486	0,953	1,212	1,424	1,628	1,825	2,017	2,205	2,389
UO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	7,96·10 ⁻⁸
UO3 ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	2,69.10-8
UO_2^+	-	-	-	-	-	-	-	-	9,4·10 ⁻¹⁰
UO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1,42.10-9
HCl	9,6·10 ⁻⁶	10⁻⁵↑	1,1.10-5↑	1,3.10-5↑	1,4.10-5↑	1,5· 10 ⁻⁵ ↑	1,6· 10 ⁻⁵ ↑	1,7· 10 ⁻⁵ ↑	1,9·10 ⁻⁵ ↑
Ca(OH) ₂	-	-	-	-	1,9·10 ⁻⁹	1,4 · 10 ⁻⁸ ↑	7,8· 10 ⁻⁸ ↑	3,2· 10 ⁻⁷ ↑	8,8.10-7↑
CaOH ⁺	-	-	-	-	1,7.10-17	5,6· 10 ⁻¹⁵ ↑	1,8· 10 ⁻¹² ↑	2,6· 10 ⁻¹⁰ ↑	8,2.10-9↑
СаОН	-	-	-	-	1,7.10-13	4,2· 10 ⁻¹² ↑	6,2· 10 ⁻¹¹ ↑	6. 10 ⁻¹⁰ ↑	3,6.10-9↑
Ca	-	-	-	-	-	_	- '		-
Ca ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PuO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PuO ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Be(OH) ₂	-	$4,9.10^{-11}$	7,3 · 10 ⁻¹⁰ ↑	6,8·10 ⁻⁹ ↑	4,1.10-8↑	1,5· 10 ⁻⁷ ↑	2,9· 10 ⁻⁷ ↑	3,9· 10 ⁻⁷ ↑	4,4.10-7↑
BeOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BeO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiH	-	-	-	$2,7.10^{-10}$	3,2.10-9↑	1,4∙ 10 ⁻⁸ ↑	2,1 · 10 ⁻⁸ ↑	2,2· 10 ⁻⁸ ↑	2.10-8↓
Ni	-	-	-	2.10-11	4,7· 10 ⁻¹⁰ ↑	3,9∙ 10 ⁻⁹ ↑	10-8↑	1,6· 10 ⁻⁸ ↑	2,2.10-8↑
Ni(OH) ₂	-	-	-	1,2.10-10	8,9· 10 ⁻¹⁰ ↑	2,6· 10 ⁻⁹ ↑	2,8· 10 ⁻⁹ ↑	2.10-9↓	1,45.10-9↓
NiOH	-	-	-	2,7.10-11	3·10 ⁻¹⁰ ↑	1,6 [.] 10 ⁻⁹ ↑	2,9· 10 ⁻⁹ ↑	3,4· 10 ⁻⁹ ↑	3,5.10-9↑
CsCl	5,1.10-9	5,9· 10 ⁻⁹ ↑	6,2·10 ⁻⁹ ↑	5,4.10-9↓	2,9.10-9↓	3,7. 10 ⁻¹⁰	1,3. 10^{-11}	-	-
CsOH	1,3.10-11	9,4· 10 ⁻¹¹ ↑	4,8· 10 ⁻¹⁰ ↑	1,6.10-9↑	2,7.10-9↑	9,2· 10 ⁻¹⁰	7,5. 10^{-11}	-	-
Cs ⁺	_	-	-	-	-	-	-	9,8·10 ⁻⁹	10-8↑
Sr(OH) ₂	-	-	-	-	5,2.10-10	5,2· 10 ⁻⁹ ↑	1,7· 10 ⁻⁸ ↑	2,8· 10 ⁻⁸ ↑	2,9.10-8↑
Sr(OH) ⁺	-	-	-	-	-	-	-	8,6· 10 ⁻¹⁰	7,3.10-9↑
Sr(OH)	-	-	-	-	-	-	-	2,2. 10^{-10}	4,2.10-10↑
Am	-		-	-	-	_	-		-
Eu+	-	-	-	-	-	-	-	1,4· 10 ⁻¹³	9,6.10-12↑
Eu	-	-	-	-	-	-	-	1,8· 10 ⁻¹²	1,8.10-11↑
EuO	-	-	-	-	-	-	-	2,3· 10 ⁻¹²	2,8.10-11↑

Таблица 5.1 – Распределение объема образуемых соединений в зависимости от тем-

Таким образом, оптимальная температура процесса газогенераторной переработки реакторного графита – 873 К. Согласно термодинамическим расчетам, при данной температуре реакторный графит массой 250 г сгорит полностью, при этом объем генераторного газа будет составлять приблизительно 7,33 м³. Количество радиоактивного газа будет минимальным и его состав будет следующим: HCl (9,6·10⁻⁶), CsCl(5,1·10⁻⁹), CsOH(1,3·10⁻¹¹).

5.8 Технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом (Ч.2)

Предлагаемая технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом Ч.2 состоит из одиннадцати этапов (рисунок 5.16).



Рисунок 5.16 – Технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом Ч.2 На первом этапе в герметичных установках проходит измельчение оставшейся части (после удаления наиболее радиоактивного слоя ~ 10 мм) реакторного графита до размеров кусков ~ 10 мм.

На втором этапе в огнеупорный тигель вставляется труба с подставкой для подачи водяного пара и сверху засыпается измельченный реакторный графит. После этого тигель помещается в окислительную камеру печи. Труба подключается к парогенератору.

На третьем этапе окислительная камера печи с помощью карбидокремниевых нагревателей разогревается до 873 К. После нагрева печного пространства в тигель подается водяной пар. Вместе с этим из пространства окислительной камеры печи удаляются парообразные продукты (H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂).

На четвертом этапе генерируемые газообразные продукты попадают в циклон для очистки от пыли. Образуемая пыль подается обратно в тигель для дожигания.

На пятом этапе очищенная от пыли смесь газов подается в газводяной теплообменник, где происходит охлаждение генераторных газов. Образуемая при этом вода удаляется через сливное устройство.

На шестом этапе газообразные продукты попадают в систему фильтров для очистки от газов HCl, CsCl, CsOH.

На седьмом этапе после очистки генераторный газ попадает в газгольдер, где происходит его накопление и далее в газопоршневую установку, где происходит его сжигание и выработка электрической энергии, которая идет к потребителям. После переработки рабочую камеру охлаждают до безопасной температуры.

На восьмом этапе рабочую камеру охлаждают до безопасной температуры, извлекается тигель с радионуклидами. Тигель очищается от радионуклидов.

На девятом этапе смесь радионуклидов включается в боросиликатное стекло (25 % – отходы, 75 % – измельченное боросиликатное стекло) для ее фиксации в неподвижном состоянии в нерастворимой, стабильной матрице.

10 этап: хранение (рассмотрен в подглаве 5.2).

11 этап: захоронение (рассмотрен в подглаве 5.2).

5.9 Предлагаемая схема газогенераторной установки

В приложении Л показано устройство предлагаемой газогенераторной установки для переработки реакторного графита. На основании матрицы сравнения (Приложение К, таблица К.1) за основу установки для газификации реакторного графита нами взята схема газогенератора с прямой схемой газификации сырья на основе электронагрева [119].

Газогенераторная печь состоит из корпуса, изготовленного из огнеупорного материала. В печь загружен огнеупорный тигель, на дне которого установлена труба с подставкой для подачи водяного пара и сверху засыпан измельченный реакторный графит. Труба подключена к парогенератору. Генераторный газ поступает на установку циклон и проходит через теплообменник, где охлаждается и попадает на систему фильтрации. После очистки генераторный газ попадает в газгольдер, где происходит его накопление и далее в газопоршневую установку, где происходит его сжигание и выработка электрической энергии, которая идет к потребителям.

В верхней части окислительной камеры печи устанавливается температурный датчик. В нижней части теплообменника установлены датчики контроля газов. Для контроля подачи водяного пара к парогенератору подключается задвижка с электроприводом. Нагрев печи осуществляется при помощи электрических карбидокремниевых нагревательных элементов, которые расположены в окислительной камере. Перечисленное выше оборудование подключается к программируемому логическому контроллеру. ПЛК подключается к персональному компьютеру, на котором установлена компьютерная программа («ГРАФИТ-ГАЗ»).

Оператор с помощью компьютерной программы, управляет процессом газогенераторной переработки реакторного графита.

143

5.10 Расчет активности радиоактивного газа

Произведем расчет удельной активности радиоактивного газа для реакции с оксидом меди на одну тонну реакторного графита. По реакции 4.5 количество радиоактивного CO₂ составит 5535 м³ (5535849 л). Рассчитаем по формуле 5.8 коэффициент разбавления удельной остаточной радиоактивности [1, 121].

$$K = \frac{\rho_{C \cdot m_{CO_2}}}{\rho_{CO_2 \cdot m_C}} \tag{5.8}$$

где ρ_C – плотность реакторного графита; ρ_{CO_2} – плотность диоксида углерода; m_C – относительная атомная масса углерода; m_{CO_2} – относительная молекулярная масса диоксида углерода.

$$K = \frac{1,7 \cdot 44,01}{1,97 \cdot 12} = 3153$$

В таблице 5.2 представлены расчетные данные активности CO₂ после переработки реакторного графита в системе с оксидом меди для разных литературных источников.

Таблица 5.2 – Показатели активности CO₂ после переработки реакторного графита в системе с оксидом меди

Вид графита	Удельная актив- ность CO ₂ , Ки/л	Общая активность CO ₂ , Ки (1 тонна графита)	Общие выбросы CO ₂ при переработке реак- торного графита в сутки, Ки
Графит активной зоны* (реактор АМБ-100)	9,82·10 ⁻⁸	0,544	26,11
Графит отражателя* (реактор АМБ-100)	2,94.10-8	1,63	78,35
Графит активной зоны** (реактор АМБ-100)	$1,77 \cdot 10^{-6}$	9,82	471,79
Графит отражателя** (реактор АМБ-100)	6,34·10 ⁻⁸	0,35	16,84
Графит активной зоны*** (реактор РБМК-1000)	1,07.10-12	5,9·10 ⁻⁶	0,000285
Графит активной зоны**** (реак- тор АВ-2)	1,6.10-5	89,03	4273,82
Графит активной зоны **** (реактор ЭИ-2)	3,5.10-6	19,62	941,8
Примечание – (*) – данные из литературного источника [8]; (**) – данные из литературного источника [9]; (***) – данные из литературного источника [10]; (****) – данные из литературного источника [11].

Произведем расчет удельной активности радиоактивного газа для реакции с оксидом никеля на одну тонну реакторного графита. По реакции 4.10 количество радиоактивного СО составит 6645 м³ (6645314 л). Рассчитаем по формуле 5.9 коэффициент разбавления удельной остаточной радиоактивности [1, 121].

$$K = \frac{\rho_{C \cdot m_{CO}}}{\rho_{CO \cdot m_C}} \tag{5.9}$$

где ρ_C – плотность реакторного графита; ρ_{CO} – плотность окиси углерода; m_C – относительная атомная масса углерода; m_{CO} – относительная молекулярная масса окиси углерода.

$$K = \frac{1,7 \cdot 28,01}{1,25 \cdot 12} = 3174$$

В таблице 5.3 представлены расчетные данные активности СО после переработки реакторного графита в системе с оксидом никеля для разных литературных источников.

Таблица 5.3 – Показатели активности СО после переработки реакторного графита в системе с оксидом никеля

Вид графита	Удельная актив- ность СО, Ки/л	Общая активность СО, Ки (1 тонна графита)	Общие выбросы СО при переработке реак- торного графита в сутки, Ки
Графит активной зоны* (реактор АМБ-100)	9,76·10 ⁻⁸	0,648	31,14
Графит отражателя* (реактор АМБ-100)	2,92.10-7	1,94	93,44
Графит активной зоны** (реактор АМБ-100)	1,76.10-6	11,72	562,69
Графит отражателя** (реактор АМБ-100)	6,3.10-8	0,41	20,0
Графит активной зоны*** (реактор РБМК-1000)	1,06.10-12	7,07.10-6	0,000339
Графит активной зоны**** (реак- тор АВ-2)	1,59.10-5	106,19	5097,224
Графит активной зоны **** (реактор ЭИ-2)	3,5.10-6	23,4	1123,24

Продолжение таблицы 5.3

Примечание – (*) – данные из литературного источника [8]; (**) – данные из литературного источника [9]; (***) – данные из литературного источника [10]; (****) – данные из литературного источника [11].

Рассчитаем по формуле 5.9 коэффициент разбавления удельной остаточной радиоактивности [1, 121].

$$K = \frac{\rho_{C \cdot m_{CH_4}}}{\rho_{CH_4 \cdot m_C}} \tag{5.10}$$

где ρ_C – плотность реакторного графита; ρ_{CH_4} – плотность метана; m_C – относительная атомная масса углерода; m_{CH_4} – относительная молекулярная масса метана.

$$K = \frac{1,7 \cdot 16,04}{0,71 \cdot 12} = 3200$$

В таблице 5.4 представлены расчетные данные активности генераторного газа после переработки реакторного графита газогенераторным способом в парах воды для разных литературных источников.

Таблица 5.4 – Показатели активности генераторного газа после переработки реакторного графита газогенераторным способом в парах воды.

Вид графита	Удельная актив- ность ГГ, Ки/л	Общая активность ГГ, Ки (1 тонна графита)	Общие выбросы при переработке реактор- ного графита в сутки, Ки
Графит активной зоны* (реактор АМБ-100)	2,92.10-7	1,87	3,17
Графит отражателя* (реактор АМБ-100)	8,78.10-7	5,63	9,51
Графит активной зоны** (реактор АМБ-100)	5,28.10-6	33,91	57,29
Графит отражателя** (реактор АМБ-100)	1,88.10-7	1,21	2,04
Графит активной зоны*** (реактор РБМК-1000)	3,19.10-12	2,04.10-5	0,000034
Графит активной зоны**** (реак- тор АВ-2)	3,19.10-5	276,12	466,51
Графит активной зоны **** (реактор ЭИ-2)	7,03.10-6	60,84	102,8

Продолжение таблицы 5.4

Примечание – (*) – данные из литературного источника [8]; (**) – данные из литературного источника [9]; (***) – данные из литературного источника [10]; (****) – данные из литературного источника [11].

Данные по выбросам АЭС в атмосферу приведены в литературном источнике [122]. Реактор типа ВВЭР образует в год около 40000 Ки (110 Ки/сутки) газообразных радиоактивных отходов. При этом реакторы типа РБМК дают на порядок больше газообразных выбросов, чем реакторы типа ВВЭР [122].

Таким образом, показатели активности радиоактивных газов при переработке реакторного графита предложенными способами являются приемлемыми.

5.11 Расчет количества радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита комбинированным способом

Рассчитаем общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом меди. Согласно термодинамическим расчетам, общее количество конденсированных радионуклидов на одну тонну графита составляет 0,545 кг. По реакции 4.5 для переработки 1 тонны реакторного графита потребуется 11 тонн CuO, а количество продуктов будет следующим: Cu – 8,4 тонны, CO₂ – 5535 м³. Восстановленный металл окисляется повторно. В качестве реакционной среды выступают соли, количество которых – 12 тонн, предельное накопление радионуклидов в солях примем 10% от их количества. Масса реакторного графита одного энергоблока РБМК ~ 1800 тонн, тогда количество радионуклидов составит – 0,982 тонны, что меньше 10% от количества солей. Тогда общее количество радиоактивных отходов подлежащих захоронению составит 21,382 тонны что в 84 раза меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК.

Рассчитаем общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом никеля. Согласно термодинамическим расчетам, общее количество конденсированных радионуклидов на одну тонну графита составляет 0,528 кг. По реакции 4.10 для переработки 1 тонны реакторного графита потребуется 5 тонн NiO, а количество продуктов будет следующим: Ni – 4,9 тонны, $CO_2 – 5535 \text{ м}^3$. Восстановленный металл окисляется повторно. В качестве реакционной среды выступают соли, количество которых – 6 тонн, предельное накопление радионуклидов в солях примем 10% от их количества. Масса реакторного графита одного энергоблока РБМК ~ 1800 тонн, тогда количество радионуклидов составит – 0,952 тонны, что больше 10% от количества солей (будет осуществляется замена солей). Тогда общее количество радиоактивных отходов подлежащих захоронению составит 17,852 тонны что в 100 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК.

Рассчитаем общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК газогенераторным способом. Согласно термодинамическим расчетам, общее количество конденсированных радионуклидов на одну тонну графита составляет 0,138 кг. Масса реакторного графита одного энергоблока РБМК ~ 1800 тонн, тогда количество радионуклидов составит – 0,25 тонны что в 7196 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК.

5.12 Описание программного обеспечения «Модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной печи (ГРАФИТ-ГАЗ)»

Программное обеспечение «ГРАФИТ-ГАЗ» разработано в интегрированной среде разработки CODESYS (рисунок 5.17). CODESYS (Controller Development

148

System) – инструментальный программный комплекс промышленной автоматизации. Среда разработки CODESYS производится и распространяется компанией 3S-Smart Software Solutions GmbH (Кемптен, Германия) [123].



Рисунок 5.17 – Интегрированная среда разработки CODESYS

Основой комплекса CODESYS является среда разработки прикладных программ для программируемых логических контроллеров (ПЛК). Среда разработки распространяется бесплатно и может быть без ограничений установлена на нескольких рабочих местах [123].

В CODESYS реализованы пять языков программирования, определяемых стандартом IEC 61131-3 (МЭК 61131-3) [123]:

- IL (Instruction List) ассемблер-подобный язык;
- ST (Structured Text) Pascal-подобный язык;
- LD (Ladder Diagram) язык релейных схем;
- FBD (Function Block Diagram) язык функциональных блоков;
- SFC (Sequential Function Chart) язык диаграмм состояний.

В дополнение к FBD поддержан язык программирования CFC (Continuous Function Chart) с произвольным размещением блоков и расстановкой порядка их выполнения [123].

Встроенные компиляторы генерируют машинный код, который загружается в контроллер [123].

При подключении к контроллеру среда программирования переходит в режим отладки. В данном режиме доступен мониторинг, изменение и фиксация значений переменных, точка останова, контроль потока выполнения, горячее обновление кода, графическая трассировка в реальном времени и другие отладочные инструменты [123].

На рисунке 5.18 изображено стартовое окно программы. На экране располагаются четыре кнопки: настройка ACP температуры, методические указания, справка, выход [124].



Рисунок 5.18 – Стартовое окно программы Рисунок 5.19 – Окно настройки АСР программы

На рисунке 5.19 изображено окно настройка АСР (автоматическая система регулирования) температуры.

После нажатия на кнопку «ПУСК» выбирается режим управления нагревом (ручной или автоматический) и задаются параметры настройки регулятора (рисунок 5.20).

		BTOMAT	
2.Установите	параметры настро	ойки регулятор	а температуры
T_UST 600	0.4		5
	Параметры на	стройки регулятора	а температуры
	3.Перейдите к схе	ме установки	
На главную	Справка	етодические указания	Общая мнемосх

Рисунок 5.20 – Настройка параметров регулятора температуры



Рисунок 5.21 – Мнемосхема газогенераторной установки

После нажатия на кнопку «Общая мнемосхема» на экране будет отображаться мнемосхема газогенераторной установки (рисунок 5.21). На мнемосхеме располагаются: индикатор времени(с), индикатор температуры в газогенераторной печи (°С), индикатор оставшейся массы реакторного графита (кг), индикатор расхода пара (кг/с) и кнопка пуска пара, индикатор мощности нагрева (%) и кнопка запуска нагрева газогенераторной печи, кнопка загрузки реакторного графита, индикатор состава влажного газа и переключатель вида газов, индикатор состава сухого газа (M^{3} /с), индикатор расхода конденсата (кг/с), индикатор скорости переработки графита (кг/с) [124].

После нажатия на кнопку «Нагрев» и затем «Температура» (рисунок 5.21) на экране будет наблюдаться график изменения температуры в газогенераторной печи (рисунок 5.22).





Рисунок 5.22 – График изменения температуры в газогенераторной печи

Рисунок 5.23 – Схема системы регулирования расхода пара

После нажатия на кнопку «АСР РАСХОДА ПАРА» (рисунок 5.21) на экране будет наблюдаться схема системы регулирования расхода пара (рисунок 5.23). Кнопка «ПУСК ПАРА» запускает подачу пара в газогенераторную печь. Для регулирования расхода пара(кг/с) на схеме имеются кнопки управления положением заслонки.

После нажатия на кнопку «Состав газа» (рисунок 5.21) на экране будет наблюдаться график изменения состава газа во времени (рисунок 5.24).



Рисунок 5.24 – График изменения состава газа во времени

5.13 Математическая модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной установке

В математической модели процесса учтены следующие реакции (5.10, 5.11, 5.12), протекающие в газогенераторе:

$$C + H_2 O = CO + H_2 \tag{5.10}$$

$$C + 2H_2 O = CO_2 + 2H_2 \tag{5.11}$$

$$C + 2H_2 = CH_4 \tag{5.12}$$

В алгоритме расчетов определены восемь этапов, пять из которых моделируют работу газогенератора:

1. Задаетсямассареакторногографита ΔG_{Γ} ,реагирующего за одну секунду (базовый вариант $\Delta G_{\Gamma} = 0,019554$ кг/с [1, 121]);

В программу ЭВМ [124] заложена зависимость ΔG_{Γ} от расхода пара G_{Π} и массы оставшегося графита G_{Γ} (формула 5.13):

$$\Delta G_{\rm r} = 0,000332 \cdot G_{\rm r} \cdot \sqrt{G_{\rm n}} \tag{5.13}$$

Проверка данной зависимости для базового варианта при $G_{\Gamma} = 250$ кг и $G_{\Pi} = 0,058$ кг/с [125] ΔG_{Γ} дает 0,02 кг/с [1, 121].

2. Рассчитываются доли массы графита, идущие на каждую реакцию: $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\alpha 3$ ($\alpha 1+\alpha 2+\alpha 3=1$), через состав генераторного газа (на сухой газ при t = 600°C) (5.14 – 5.16):

$$\alpha 1 = 2 \cdot \varphi_{CO} / (1 - \varphi_{CO_2} + 3 \cdot \varphi_{CH_4})$$
(5.14)

$$\alpha 2 = 2 \cdot \varphi_{C0} / (1 - \varphi_{C0_2} + 3 \cdot \varphi_{CH_4})$$
(5.15)

$$\alpha 3 = 2 \cdot \varphi_{CO} / (1 - \varphi_{CO_2} + 3 \cdot \varphi_{CH_4})$$
(5.16)

где φ_{CO} , φ_{CO_2} , φ_{CH_4} – доля соответствующего компонента в сухом генераторном газе.

Учтена зависимость состава газа от температуры в области 500..600 °C (5.17 – 5.20):

$$\varphi_{CO} = 0,001081 \cdot t - 0,4915 \tag{5.17}$$

$$\varphi_{CO_2} = -0,00115 \cdot t + 0,9442 \tag{5.18}$$

$$\varphi_{CH_4} = -0,00122 \cdot t + 0,8086 \tag{5.19}$$

$$\varphi_{H_2} = 0,00128 \cdot t - 0,25636 \tag{5.20}$$

Значения коэффициентов подобраны по данным таблицы 5.5 для диапазона 500 – 600 °C.

Таблица 5.5 – Распределение доли генерируемых сухих газов в диапазоне температур от 100 до 600 °C.

T, °C	СО	H_2	CO_2	CH_4
100	4,83959.10-8	0,001162903	0,499701887	0,499135162
200	1,48996.10-5	0,013890033	0,49651126	0,489583807
300	0,00061785	0,071531292	0,481650146	0,446200712
400	0,008002062	0,207917367	0,442017981	0,34206259
500	0,048450384	0,38356176	0,36777161	0,200216246
600	0,157033658	0,512241374	0,254163885	0,076561082

После подстановки нами получены выражения для α_i, запрограммированные для расчета на ЭВМ (5.21 – 5.23):

$$\alpha 1 = 0,0031 \cdot t - 1,538 \tag{5.21}$$

$$\alpha 2 = -0,001 \cdot t + 1,121 \tag{5.22}$$

$$\alpha 3 = -0,0021 \cdot t + 1,427 \tag{5.23}$$

3. Рассчитывается выход компонентов газа V_i , м³/с (5.24–5.27):

$$V_{CO} = 22.4/12 \cdot \Delta G_{\rm r} \cdot \alpha 1 \tag{5.24}$$

$$V_{CO_2} = 22.4/12 \cdot \Delta G_{\Gamma} \cdot \alpha 2 \tag{5.25}$$

$$V_{CH_4} = 22.4/12 \cdot \Delta G_{\Gamma} \cdot \alpha 3 \tag{5.26}$$

$$V_{H_2} = 22,4/12 \cdot \Delta G_{\Gamma} \cdot (\alpha 1 + 2 \cdot \alpha 2 - 2 \cdot \alpha 3)$$
(5.27)

и теоретические затраты пара G_{H2O} , кг/с на реакции 5.10 – 5.12 (5.28):

$$G_{H_20} = 18/12 \cdot \Delta G_{\Gamma} \cdot (\alpha 1 + 2 \cdot \alpha 2) \tag{5.28}$$

4. Рассчитывается оставшаяся масса графита G_{Γ} - ΔG_{Γ} , и избыточный расход пара (5.29):

$$\Delta G_{\Pi} = G_{\Pi} - G_{H2O} \tag{5.29}$$

5. Рассчитывается состав влажного газа на выходе из газогенератора (формула 5.30):

-суммарный выход влажного газа, м³/с:

$$V_{\Gamma,B,\Pi} = V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} + V_{H_2} + \Delta G_{\Pi} \cdot 22,4/18$$
(5.30)

-содержание каждого компонента, V_{СО}/V_{Г.ВЛ.} и др.

Этапы 1..5 моделируют процессы, протекающие в объекте управления.

6. Рассчитывается выход и состав сухого газа (эти данные система управления будет получать от расходометра генераторного газа и газоанализатора) (формула 5.31):

-выход сухого газа, м³/с:

$$V_{\text{cyx.r.}} = V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} + V_{H_2}$$
(5.31)

-содержание каждого компонента, V_{CO}/V_{сух.г.} и др.

7. Рассчитывается масса углерода в сухом генераторном газе (т.е. количество переработанного за 1 с графита), кг/с (формула 5.32):

$$\Delta G_{\rm r} = V_{\rm cyx.r.} \cdot (\varphi_{\rm CO} + \varphi_{\rm CO_2} + \varphi_{\rm CH_4})/22, 4 \cdot 12$$
(5.32)

8. Рассчитывается масса оставшегося графита G_{Γ} - ΔG_{Γ} .

Виртуальная модель системы управления процессом решает следующие основные задачи: регулирование температуры в печи, регулирование расхода газа, расчет количества прореагировавшего графита и определение момента окончания продувки. В качестве текущей информации используются данные о температуре в печи, расходе пара, начальной массе загруженного графита, расходе и составе сухого генераторного газа. Регулирование температуры осуществляется изменением мощности нагревателей. Для регулирования расхода водяного пара, подаваемого от парогенератора, используется клапан с электроприводом. Непосредственное управление процессом осуществляется программируемым логическим контроллером.

5.14 Расчет тепловых эффектов для реакций газогенерации

5.14.1 Расчет тепловых эффектов реакций для стандартных условий

Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции определяется, как разность суммы теплот образования (энтальпий) продуктов реакции и суммы теплот образования ваний исходных веществ (формула 5.33):

$$Qp = (Q\pi p 1 + Q\pi p 2 + ...) - (Qucx 1 + Qucx 2 + ...)$$
(5.33)

Теплота образования вещества – это энтальпия образования, взятая с обратным знаком. Q=-dH.

По справочникам [126, 127] находим энтальпии образования всех участвующих в реакции 5.10 веществ: dH(CO) = -110,53 кДж/моль; $dH(H_2) = 0$; dH(C) = 0; $dH(H_2O) = -241,81$ кДж/моль.

По вышеприведенному уравнению (5.33), согласно стехиометрическим соотношениям:

Qp= - ((-110,53+0) - (0 - 241,81)) = -(241,81-110,53) = -131,28 кДж/моль

Запишем реакцию 5.10 в следующем виде:

Поскольку тепло в реакции поглощается, она является эндотремической и без подвода тепла извне неосуществима.

По справочникам [126, 127] находим энтальпии образования всех участвующих в реакции 5.11 веществ: $dH(CO_2) = -393,51$ кДж/моль; $dH(H_2) = 0$; dH(C) = 0; $dH(H_2O) = -241,81$ кДж/моль.

По вышеприведенному уравнению (5.33), согласно стехиометрическим соотношениям:

Qp= - ((- 393,51 + 2·0) - (0 - 2·241,81)) = -(483,62 - 393,51) = -90,11 кДж/моль.

Запишем реакцию 5.11 в следующем виде:

 $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ - 90,11 кДж/моль

Поскольку тепло в реакции поглощается, она является эндотермической и без подвода тепла извне неосуществима.

По справочникам [126, 127] находим энтальпии образования всех участвующих в реакции 5.12 веществ: dH (CH₄) = -74,85 кДж/моль; dH(H₂) = 0; dH(C) = 0.

По вышеприведенному уравнению (5.33), согласно стехиометрическим соотношениям:

Запишем реакцию 5.12 в следующем виде:

 $C + 2H_2 = CH_4 - 74,85 \cdot 10^3$ кДж/кмоль

Поскольку тепло в реакции выделяется, она является экзотермической.

5.14.2 Расчет тепловых эффектов реакций для температуры 873 К с применением уравнения Кирхгофа

В таблице 5.6 приведены справочные значения для реакций газогенерации [101].

Таблица 5.6 – Справочные данные для реакций газогенерации

Вещество	Энтальпия образо- вания веществ	Коэффициенты	для продуктов и	исходных веществ	в уравнениях
	∆Н, кДж/моль	а	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	c·10 ⁶
С (графит)	0	16,86	4,77	-8,54	-
H_2	0	27,28	3,26	0,5	-
CO	-110,53	28,41	4,10	-0,46	-
CO_2	-393,51	44,14	9,04	-8,54	-
H ₂ O (Γ)	-241,81	30,00	10,71	0,33	-
CH ₄	-74,85	14,32	74,66	-	-17,43

Выведем для химической реакции (5.10) аналитическую зависимость теплового эффекта от температуры и рассчитаем тепловой эффект при температуре 873 К [128].

Рассчитаем суммы соответствующих величин для продуктов, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус соответствующая сумма для исходных веществ (Δa , Δb , Δc , Δc '):

$$\Delta a = (28,41 + 27,28) - (16,86 + 30,00) = 8,83;$$

 $\Delta b = \{(4,10+3,26) - 4,77 + 10,71)\} \cdot 10^{-3} = -8,12 \cdot 10^{-3};$

 $\Delta c = 0;$

 $\Delta c' = \{(-0,46+0,5) - (-8,54+0,33)\} \cdot 10^5 = 8,25 \cdot 10^5.$

Уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры после подстановки в него найденных значений Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ будет иметь вид [128] (формула 5.34):

$$\Delta C_{\rm P} = 8,83 - 8,12 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8,25 \cdot 10^{5} / T^2$$
(5.34)

Рассчитаем ΔC_P при температуре 873 К:

$$\Delta C_P = 8,83 - 8,12 \cdot 10^{-3} \cdot 873 + 8,25 \cdot 10^5 / 873^2 = 2,82 \ \text{Дж/K}$$

Для установления аналитической зависимости теплового эффекта от температуры подставляем найденные значение ΔH^{o}_{298} и уравнение $\Delta C_{P} = f(T)$ в формулу [128] (формула 5.35):

$$\Delta H^{\circ}_{T} = 131280 + 8,83 \cdot (T - 298) - 8,12 \cdot 10^{-3}/2 \cdot (T^{2} - 298^{2}) - 8,25 \cdot 10^{5} \cdot (1/T - 1/298)$$
(5.35)

После выполнения действий и приведения подобных получаем в окончательном виде аналитическую зависимость $\Delta H^{o}{}_{T} = f(T)$:

 $\Delta H^{o}{}_{T} = 131280 - 2631,34 + 360,54 + 2768,45 + 8,82T - 4,06 \cdot 10^{-3}T^{2} - 8,25 \cdot 10^{5}/T = 131777,65 + 8,82T - 4,06 \cdot 10^{-3}T^{2} - 8,25 \cdot 10^{5}/T$

Рассчитываем тепловой эффект реакции при 873 К:

$$\Delta H^{\circ}_{873} = 131777,65 + 8,82.873 - 4,06 \cdot 10^{-3} \cdot 873^2 - 8,25 \cdot 10^5/873 = 135438,25$$
 Дж

Данная реакция эндотермическая, с увеличением температуры от 298 К до 873 К количество поглотившейся теплоты увеличивается, так как $\Delta C_P > 0$. Для эндотермических реакций, если $\Delta C_P > 0$, то с увеличением температуры тепловой эффект возрастает.

Выведем для химической реакции (5.11) аналитическую зависимость теплового эффекта от температуры и рассчитаем тепловой эффект при температуре 873 К [128].

Рассчитаем суммы соответствующих величин для продуктов, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус соответствующая сумма для исходных веществ (Δa , Δb , Δc , Δc '):

$$\begin{split} \Delta a &= (44,14\pm2\cdot27,28) - (16,86\pm2\cdot30,00) = 21,84;\\ \Delta b &= \{(9,04\pm2\cdot3,26) - (4,77\pm2\cdot10,71)\} \cdot 10^{-3} = -10,63\cdot10^{-3};\\ \Delta c &= 0;\\ \Delta c^2 &= \{(-8,54\pm2\cdot0,5) - (-8,54\pm2\cdot0,33)\} \cdot 10^5 = 0,34\cdot10^5. \end{split}$$

Уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры после подстановки в него найденных значений Δa, Δb, Δc, Δc' будет иметь вид [128]:

$$\Delta C_{\rm P} = 21,84 - 10,63 \cdot 10^{-3} \mathrm{T} + 0,34 \cdot 10^{5} / \mathrm{T}^{2}$$

Рассчитаем ΔC_P при температуре 873 К [128]:

$$\Delta C_P = 21,84 - 10,63 \cdot 10^{-3} \cdot 873 + 0,34 \cdot 10^{5}/873^2 = 12,60 \ \text{Дж/K}.$$

Для установления аналитической зависимости теплового эффекта от температуры подставляем найденные значение ΔH^{o}_{298} и уравнение $\Delta C_P = f(T)$ в формулу [128]:

 $\Delta H^{o}_{T} = 90110 + 21,84 \cdot (T - 298) - (10,63 \cdot 10^{-3}/2) \cdot (T^{2} - 298^{2}) - 0,34 \cdot 10^{5} \cdot (1/T - 1/298).$

После выполнения действий и приведения подобных получаем в окончательном виде аналитическую зависимость $\Delta H^{o}_{T} = f(T)$ [128]:

$$\Delta H^{o}_{T} = 90110-6508,32+472+114,1+21,84T-5,315 \cdot 10^{-3}T^{2} - 0,34 \cdot 10^{5}/T = 84187,78+21,84T-5,315 \cdot 10^{-3}T^{2} - 0,34 \cdot 10^{5}/T$$

Рассчитываем тепловой эффект реакции при 873 К:

 $\Delta H^{\circ}_{873} = 84187,78 + 21,84 \cdot 873 - 5,315 \cdot 10^{-3}873^2 - 0,34 \cdot 10^{5}/873 = 99164,44$ Дж

Данная реакция эндотермическая, с увеличением температуры от 298 К до 873 К количество поглотившейся теплоты увеличивается, так как $\Delta C_P > 0$. Для эндотермических реакций, если $\Delta C_P > 0$, то с увеличением температуры тепловой эффект возрастает.

Выведем для химической реакции (5.12) аналитическую зависимость теплового эффекта от температуры и рассчитаем тепловой эффект при температуре 873 К [128].

Рассчитаем суммы соответствующих величин для продуктов, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус соответствующая сумма для исходных веществ (Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$):

$$\Delta a = 14,32 - (16,86 + 2 \cdot 27,28) = -57,1;$$

$$\Delta b = \{(74,66) - (4,77+2 \cdot 3,26)\} \cdot 10^{-3} = 63,37 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = -17,43*10^{-6};$$

$$\Delta c' = \{(0) - (-8,54 + 2 \cdot 0,5)\} \cdot 10^5 = 7,54 \cdot 10^5.$$

Уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры после подстановки в него найденных значений Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ будет иметь вид [128]:

$$\Delta C_{\rm P} = -57,1 + 63,37 \cdot 10^{-3} \text{T} - 17,43 \cdot 10^{-6} \text{ T}^2 + 7,54 \cdot 10^{5}/\text{T}^2.$$

Рассчитаем ΔC_P при температуре 873 К [128]:

 $\Delta C_P = -57.1 + 63.37 \cdot 10^{-3} \cdot 873 - 17.43 \cdot 10^{-6} \cdot 873^2 + 7.54 \cdot 10^{5}/873^2 = -14.07 \text{ Дж/K}.$

Для установления аналитической зависимости теплового эффекта от температуры подставляем найденные значение ΔH^{o}_{298} и уравнение $\Delta C_P = f(T)$ в формулу [128]:

$$\Delta H^{\circ}_{T} = -74850 - 57,1 \cdot (T - 298) + (63,37 \cdot 10^{-3}/2) \cdot (T^{2} - 298^{2}) - (17,43 \cdot 10^{-6}/3) \cdot (T^{3} - 298^{3}) - 7,54 \cdot 10^{5} \cdot (1/T - 1/298).$$

После выполнения действий и приведения подобных получаем в окончательном виде аналитическую зависимость $\Delta H^{o}_{T} = f(T)$ [128]:

 $\Delta H^{o}{}_{T} = -74850 + 17015,8 - 2813,75 + 153,75 + 2530,2 - 57,1 T + 31,68 \cdot 10^{-3} T^{2} - 5,81 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3} - 7,54 \cdot 10^{5} / T = -57964 - 57,1 T + 31,68 \cdot 10^{-3} T^{2} - 5,81 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3} - 7,54 \cdot 10^{5} / T$

Рассчитываем тепловой эффект реакции при 873 К:

Данная реакция экзотермическая, с увеличением температуры от 298 К до 873 К количество выделившейся теплоты увеличивается, так как $\Delta C_P < 0$. (Для экзотермических реакций при $\Delta C_P > 0$ с увеличением температуры будет наблюдаться уменьшение тепловыделения).

Таким образом общее тепло, затрачиваемое на химические реакции:

$$Q_{\text{oTxp}} = (-135438,25) + (-99164,44) + (88397,36) = -146205 \frac{\mu}{c}$$
$$= -146,205 \,\text{k} \,\text{k} \,\text{k} \,\text{k} \,\text{c}$$

5.14.3 Расчет тепла, затрачиваемого на нагрев водяного пара

В таблице 5.7 приведены справочные значения для водяного пара [129]. Таблица 5.7 – Свойства перегретого пара

Vanaktanuatuka	Температура, °С (при давлении 1,5 бар)			
Ларактеристика	150	600		
Энтальпия, кДж/кг	2765,08	3704,39		
Удельный объем перегретого пара, м ³ /кг	0,760293	1,60156		
Удельная теплоемкость, кДж/кг·К	2,11238	2,2067		
Вязкость, мПа-с	0,0141069	0,0326218		

Рассчитаем тепло, затрачиваемое на нагрев пара:

$$Q_{\rm H\Pi} = (H_{600} - H_{150}) \cdot G_{\Pi} = 54,47 \; \kappa {\rm Д} {\rm ж/c}$$

Рассчитаем общие затраты тепла (на х.р. и нагрев пара):

$$Q_{\text{общее}} = Q_{\text{отхр}} + Q_{\text{нп}} = |-146,205| + 54,47 = 200,675$$
кДж/с

5.14.4 Расчет теплоты сгорания полученного генераторного газа

Низшая теплота сгорания *Q_н*(МДж/м³) сухих горючих газов с достаточной точностью может быть рассчитана как сумма произведений теплот сгорания отдельных компонентов и их процентного содержания в 1 м³ газообразного топлива.

$$Q_{\rm H} = 0,108[H_2] + 0,126[CO] + 0,358[CH_4] = 10$$
 141 кДж/м3

где в скобках указано процентное (объем. %) содержание соответствующих газов в составе смеси [130].

Выход генераторного газа $Q_r = 0,0735 \text{ м}^3/\text{с}.$

Рассчитаем получаемое тепло (сколько тепла дает генераторный газ):

$$Q_{\text{пол.т.}} = Q_{\text{H}} \cdot Q_{\text{Г}} = 745,36 \,\text{кBt}$$

Сравним $Q_{\text{общее}}$ и $Q_{\text{пол.т.}}$

745,36 кВт > 200,675 кВт

Таким образом, количество получаемого тепла от генераторного газа больше в 3,71 раз чем затрачиваемое на химические реакции и нагрев пара.

5.15 Технико-экономические оценки производства электрической энергии газотурбинной и газопоршневой установками при использовании генераторного газа

Для производства электрической энергии возможно использование биогаза газа в газопоршневых и газотурбинных установках [131].

Газопоршневая установка представляет собой двигатель внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием и искровым зажиганием горючей смеси в камере сгорания, которая работает по циклу Отто и использующий в качестве топлива газ. При сгорании топлива в газовом двигателе образуется энергия, которая приводит в движение поршень, соединенный с валом двигателя. Механическая работа вала преобразуется в электрическую энергию. В таблице 5.8 представлены характеристики газопоршневой установки [131].

Таблица 5.8 – Характеристики газопоршневой установки

Характеристики газопоршневой установки	Значение
Установленная мощность, кВт	500
Срок службы, лет	30
Потребление газообразного топлива, м ³ /час	245

Преимущества газопоршневых установок:

• высокий электрический КПД по сравнению с микротурбинной газовой установкой;

• низкая зависимость КПД от электрической нагрузки;

• быстрый выход на номинальный режим работы по сравнению с микротурбинной газовой установкой.

Недостатки газопоршневых установок:

- необходима частая смена моторного масла (через 4000 моточасов) [132].
- требуют наличия катализаторов для дожигания выбросов.

В качестве основного экономического показателя работы газопоршневой установки на генераторном газе была использована нормированная стоимость электроэнергии (англ. Levelised Cost of Energy (LCOE)). LCOE – средняя расчётная себестоимость производства электроэнергии на протяжении всего жизненного цикла электростанции (включая все возможные инвестиции, затраты и доходы) [131].

Расчетная формула выглядит следующим образом (формула 5.33):

$$LCOE = \frac{C_0 + \sum_{t=1}^n \frac{M_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^n \frac{E_t}{(1+r)^t}}$$
(5.36)

где LCOE – приведенная стоимость электроэнергии, USD/кВт·ч; C_0 – начальные инвестиции, USD; M_t – стоимость эксплуатации и обслуживания в год; E_t – стоимость эксплуатации и обслуживания в год, кВт·ч/год; r – размер процентов в годом исчислении, подлежащих уплате центральному банку страны за кредиты, которые центральный банк предоставляет организации, %; n – время работы установки, год. Расчеты приведенной стоимости были проведены в предположении, что используется генераторный газ, генерируемый пилотной газогенераторной установкой, рассмотренной в подглаве 5.6.

При экономических оценках были учтены: стоимость силового агрегата, установки сбора и хранения генераторного газа, строительные работы, эксплуатационные расходы, плата за выбросы СО (таблица 5.9). За основу стоимости установки взята стоимость электростанции, построенной в Таиланде в 2017 г. [131].

Таблица	5.9	—	Стоимость	сооружения	И	обслуживания	энергокомплекса
с газопор	шнев	ой у	установкой				

Статья расходов	Стоимость, USD
Газопоршневая установка мощностью 500 кВт	200 000
Установка сбора и хранения генераторного газа	460 000
Строительные работы (заливка фундамента под систему сбора генераторного газа, возведение помещений, монтаж установок)	67 000
Эксплуатация и обслуживание газопоршневой установки за все время проекта	7 000
Эксплуатация и обслуживание системы сбора и хранения генераторного газа за все время проекта	14 000
Плата за выбросы СО за все время эксплуатации для России	55

В качестве производителей электрической энергии могут использоваться микрогазотурбинные установки. Принцип работы таких установок заключается в том, что биогаз смешивается с сжатым воздухом и воспламеняется в камере сгорания. Горючие газы, образующиеся при сгорании, вращают ротор турбины, которая сжимает газ в компрессоре [131].

Преимущества микрогазотурбинных установок:

- низкий уровень выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду;
- малое количество движущихся частей;

• возможность реализации схемы параллельного подключения силовых агрегатов [131].

Недостатки микрогазотурбинных установок:

- низкое электрическое КПД (15-25 % в зависимости от нагрузки);
- высокие капитальные затраты.

Для расчетов *LCOE* были выбраны четыре параллельно подключенных силовых агрегата разной мощности так как электрический КПД микрогазотурбинной установки значительно снижается при низкой загрузке [131]. В таблице 5.10 представлены характеристики комбинированной микрогазотурбинной установки [131]. Таблица 5.10 – Характеристики комбинированной микрогазотурбинной установки

Характеристики микрогазотурбинной установки	Значение
Установленная мощность, кВт	495
Срок службы, лет	25
Потребление газообразного топлива МГТ-30, м ³ /час (1 агрегат)	12
Потребление газообразного топлива МГТ-65, м ³ /час (1 агрегат)	23
Потребление газообразного топлива МГТ-200, м ³ /час (2 агрегата)	65
Суммарное потребление газообразного топлива комбинированной МГТ, м ³ /час	165

При экономических оценках были учтены: стоимость силового агрегата, установки сбора и хранения генераторного газа, строительные работы, эксплуатационные расходы, плата за выбросы СО (таблица 5.11) [131].

Таблица 5.11 – Стоимость сооружения и обслуживания энергокомплекса с микрогазотурбинной установки

Статья расходов	Стоимость, USD
Комбинированная МГТ установка мощностью 495 кВт	975 500
Установка сбора и хранения генераторного газа	462 963
Строительные работы (заливка фундамента под систему сбора генераторного газа, возведение помещений, монтаж установок)	66 939
Эксплуатация и обслуживание микрогазотурбинной установки за все время проекта	1 095 000
Эксплуатация и обслуживание системы сбора и хранения генераторного газа за все время проекта	13 677
Плата за выбросы СО за все время эксплуатации для России	24

Таким образом, приведенная стоимость электроэнергии для газопоршневой установки составила 0,66 (руб./кВт·ч), что в 6 раз ниже тарифа 4,08 (руб./кВт·ч) продажи электроэнергии населению проживающего в городских населенных пунктах Свердловской области [132].

Приведенная стоимость электроэнергии для микрогазотурбинной установки составила 1,8 (руб./кВт·ч), что в 2 раза ниже тарифа 4,08 (руб./кВт·ч) продажи электроэнергии населению проживающего в городских населенных пунктах Свердловской области [133]. Таким образом, рассчитанная приведенная стоимость электроэнергии для микро газотурбинной установки выше в 2,7 раза это связано с тем, что стоимость комбинированной микро газотурбинной установки гораздо выше (таблица 5.11). К тому же газовая турбина требует больше эксплуатационных затрат (необходима частая замена камеры сгорания и лопаток турбины).

В таблице 5.12 приведены показатели газогенераторной установки. Таблица 5.12 Показатели газогенераторной установки

Показатели газогенераторной установки	Значение
Количество переработанного реакторного графита, т	7500
Количество полученного сухого генераторного газа, м ³	12 467
Количество часов работы газопоршневой установки, ч	50
Количество выработанного электричества, кВт	25 000
Стоимость выработанного электричества, руб	125 000

Таким образом, общая стоимость выработанного электричества газогенераторной установкой при переработке реакторного графита одного энергоблока РБМК составит ~29 122 635 руб.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Наиболее рациональными системами для комбинированного способа переработки реакторного графита являются:

а) для способа окисления в расплаве солей (внешний наиболее радиоактивный слой реакторного графитового блока): реакторный графит – система оксид меди - четверная смесь солей (с температурой переработки 1021 К);

б) для газогенераторного способа переработки (внутренняя часть реакторного графитового блока): реакторный графит – пары воды (с рабочей температурой 873 К).

Разработана технологическая схема комбинированной переработки реакторного графита в оксидно-солевых расплавах и парах воды.

Разработаны схемы солевой и газогенераторной установок для переработки реакторного графита.

Рассчитана активность радиоактивного газа, образуемого при переработке предложенными способами. Показатели активности радиоактивного газа являются приемлемыми.

Рассчитано общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита предложенными способами. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом меди), подлежащих захоронению составит 21,382 тонны что в 84 раза меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом никеля), подлежащих захоронению составит 17,852 тонны что в 100 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК газогенераторным способом), подлежащих захоронению составит 0,25 тонны что в 7196 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК.

Разработана компьютерная программа «ГРАФИТ-ГАЗ» для управления процессом переработки радиоактивного графита в газогенераторной установке.

Рассчитаны тепловые эффекты для реакций газогенерации.

Проведена технико-экономическая оценка производства электрической энергии газотурбинной и газопоршневой установками при использовании генераторного газа. Наиболее выгодной является газопоршневая установка.

Рассчитана общая стоимость выработанного электричества газогенераторной установкой при переработке реакторного графита одного энергоблока РБМК ~29 122 635 руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов при нагревании радиоактивного графита для следующих систем: реакторный графит – пары воды, реакторный графит – оксидно-солевые расплавы – пары воды (атмосфера воздуха, атмосфера аргона). Установлены основные химические реакции и произведен расчет констант равновесия для этих реакций.

2. Методом термического анализа определены температурные интервалы взаимодействия оксидов металлов и графита в двойных и четверных солевых системах. Проведенные статистические расчеты показывают, что результаты экспериментов укладываются в 95 % доверительный интервал, а также хорошо согласуются с данными других авторов;

3. Рассчитаны энтальпии эндотермических и экзотермических процессов, протекающих в системах (реакторный графит – оксидно-солевые расплавы);

4. Термогравиметрическое исследование процесса окисления графита в оксидно – солевых системах показало, что при увеличении температуры системы и продолжительности ее нагрева, окисление графита увеличивается;

5. Взаимодействие оксидов меди и никеля с углеродом проявляется наиболее интенсивно от 5 до 20 минут;

6. При температуре 1021 К наблюдается максимальное окисление графита для системы CuO – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃;

7. При температуре 1171 К наблюдается максимальное окисление графита для системы NiO – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃;

8. При добавлении четверной системы солей, температурный интервал переработки для системы с оксидом меди снижается на ~72 К, для системы с оксидом никеля на ~67 К по сравнению с двойными системами;

9. Окисление графита при добавлении четверной смеси солей для системы с

оксидом меди на 3 – 4 % выше по сравнению с системой, где присутствует оксид никеля во временном интервале 5 – 10 минут;

10. Окисление графита при добавлении четверной смеси солей для системы с оксидом никеля на 2 – 3 % выше по сравнению с системой, где присутствует оксид меди во временном интервале 20 – 30 минут.

11. Наиболее рациональными системами для комбинированного способа переработки реакторного графита являются:

а) для способа окисления в расплаве солей (внешний наиболее радиоактивный слой реакторного графитового блока): система оксид меди – четверная смесь солей (с температурой переработки 1021 К);

б) для газогенераторного способа переработки (внутренняя часть реакторного графитового блока): пары воды (с рабочей температурой 873 К).

12. Разработана технологическая схема переработки реакторного графита комбинированным способом в оксидно-солевых расплавах и парах воды;

13. Разработаны схемы солевой и газогенераторной установок для переработки реакторного графита;

14. Рассчитана активность радиоактивного газа, образуемого при переработке предложенными способами. Показатели активности радиоактивного газа являются приемлемыми.

15. Рассчитано общее количество радиоактивных отходов, получаемых после переработки реакторного графита предложенными способами. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом меди), подлежащих захоронению составит 21,382 тонны что в 84 раза меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК для системы с оксидом никеля), подлежащих захоронению составит 17,852 тонны что в 100 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК. Общее количество радиоактивных отходов (после переработки реакторного графита одного энергоблока РБМК газогенераторным способом), подлежащих захоронению составит 0,25 тонны что в 7196 раз меньше по сравнению с исходной массой графита одного энергоблока РБМК.

16. Разработана компьютерная программа «ГРАФИТ-ГАЗ» для управления процессом переработки радиоактивного графита в газогенераторной установке;

17. Рассчитаны тепловые эффекты для реакций газогенерации;

18. Проведена технико-экономическая оценка производства электрической энергии газотурбинной и газопоршневой установками при использовании генераторного газа;

19. Для переработки генераторного газа предлагается использовать газопоршневую установку;

20. Рассчитана общая стоимость выработанного электричества газогенераторной установкой при переработке реакторного графита одного энергоблока РБМК ~29 122 635 руб.

Рекомендации. Полученные в ходе исследования результаты могут быть использованы при подготовке студентов, изучающих методы переработки твердых радиоактивных отходов, а также для повышения квалификации персонала, работающего в области ядерной энергетики. Разработанный комбинированный способ переработки реакторного графита может значительно уменьшить его объемы, за счет применения оксидно-солевых расплавов и газогенераторной переработки.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в разработке перспективных методов переработки радиоактивного графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Скачек, М.А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учебное пособие для вузов / М.А. Скачек. – М.: Издательский дом МЭИ, 2014. – 552 с.: ил.

2. Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения. URL: <u>http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585</u> (дата обращения: 06.03.2019).

3. Progress in Radioactive Graphite Waste Management. URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1647_web.pdf (дата обращения: 15.03.2019).

4. Цыганов, А.А. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов / А.А. Цыганов, В.И. Хвостов, Е.А. Комаров, С.Г. Котляревский, А.О. Павлюк, И.В. Шаманин, В.Н. Нестеров // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – т.310, вып. 2. – с. 94.

5. Федеральный закон №190 от 11.07.2011 г. «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

6. Постановление Правительства Российской Федерации №1069 от 19.10.2012 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов».

7. Что делать с радиоактивным графитом? URL: <u>https://www.ars-</u> vest.ru/rubr/4/67157 (дата обращения: 06.03.2019).

8. Панкратьев, Ю. В. О радиационном состоянии графита активной зоны реактора АМБ-100: сб. науч. трудов «Проблемы снятия с эксплуатации энергобло-ков первой очереди Белоярской АЭС» / Ю. В. Панкратьев, А. В. Крючков, В. А.

Махов, А. И. Мамаев, А. П. Зырянов, В. П. Пышкин, В. И. Токарев // УрО РАН: Екатеринбург. – 1994. – с. 62.

 9. Рогайлин, М. И. Сжигание радиоактивного графита: сб. науч. трудов «Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС»
 / М. И. Рогайлин, В. П. Александров // УрО РАН: Екатеринбург. – 1994. – с. 72.

10. Давыдова, Г. Б. Радиационная безопасность при ВРХ графитовой кладки 1-го блока Ленинградской АЭС: сб. трудов конференции «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» / Г. Б. Давыдова, Л. Н. Захарова, А. В. Краюшкин // АО «Концерн Росэнергоатом»: Москва. – с. 77.

11. Бушуев, А. В. Определение количественного содержания ³Н и ¹⁴С в реакторном графите / А. В. Бушуев, Ю. М. Верзилов, В. Н. Зубарев, А. Е. Качановский, О. В. Матвеев, И. М. Прошин, Л. В. Бидуля, А. А. Иванов, А. К. Калугин // Атомная энергия. – 1992. – №6. – с. 446.

12. Кулькова, М.А. Радиоуглерод (14С) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования: учебно-методическое пособие / М.А. Кулькова. – СПб.: Издательство РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 40 с.

13. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору №243 от 25.06.2015 г. «Об утверждении федеральных норм и правил в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твердых радиоактивных отходов. Требования безопасности»».

14. Dubourg, M. Solution to Level 3 Dismantling of Gas-Cooled Reactors: the Graphite Incineration / M. Duborg // Nuclear Eng. and Design. – 1995.– v. 154(2). – p. 47.

15. Способ переработки высокоактивных графитсодержащих отходов: патент 1718277 СССР: МПК G21F 9/32 / Натанзон Я. В., Токаревский В. В., Кремнев В. А., Петрищев В. Я., Титов В. П.; патентообладатель Институт проблем материаловедения АН УССР. – №4692678; заявл. 31.05.1989; опубл. 07.03.1992, Бюл. № 9.

16. Витушко, А.Г. Перспективы плазменной переработки радиоактивного графита в шахтной печи Нововоронежской АЭС / А.Г. Витушко, А.А. Кудринский,

С. В. Анпилов, А. Н. Бобраков, А. Ю. Маркелов, В. Л. Ширявский // Тепловые процессы в технике. – 2017. – т. 9, вып. 3. – с. 131.

17. Бобраков, А.Н. Возможности и перспективы термодинамического моделирования процессов плазменной переработки твердых органических отходов в шахтной печи / А. Н. Бобраков, А. А. Кудринский, А. В. Переславцев, В. Л. Ширяевский, Ю. А. Крутяков // Экология и промышленность России. – 2013. – №9. – с. 46.

18. Бобраков, А.Н. Плазменная переработка радиоактивных цезийсодержащих отходов в шахтной печи / А. Н. Бобраков, А. А. Кудринский, А. В. Переславцев, В. Л. Ширяевский, Ю. А. Крутяков // Экология и промышленность России. – 2014. – №4. – с. 4.

19. Бобраков, А.Н. Развитие плазменных методов переработки твердых радиоактивных отходов / А. Н. Бобраков, А. А. Кудринский, А. В. Переславцев, В. Л. Ширяевский, А. В. Артёмов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2012. – т. LVI, вып. №5-6. – с. 65.

20. Бобраков, А.Н. Термодинамический анализ процессов плазменной переработки низкорадиоактивных отходов в шахтных печах / А. Н. Бобраков, А. А. Кудринский, В. М. Кулыгин, А. В. Переславцев, М. А. Полканов, В. Л. Ширяевский, А. В. Артёмов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2013. – Т. LVII, вып. №5. – с. 97.

21. Способ переработки облученного реакторного графита: патент 2580818 Российская Федерация: МПК G21F 9/28 / Беспала Е. В., Павлюк А. О., Изместьев А. М., Котляревский С. Г., Михайлец А. М.; патентообладатель Открытое акционерное общество Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уранграфитовых ядерных реакторов. – № 2015112630/07; заявл. 07.04.2015; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.

22. Способ обработки радиоактивно зараженных металлических и графитовых отходов уран-графитовых ядерных реакторов: патент 2435241 Российская Федерация: МПК G21F 9/30 / Чемезов В. А., Каримов Р. С.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Свердловский научно-исследовательский институт химического машиностроения» (ОАО «СвердНИИхиммаш»). – № 2010120975/07; заявл. 24.05.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.

23. Способ обработки радиоактивного графита: патент 2239899 Российская Федерация: МПК G21F 9/30 / Брэдбери Д., Мейсон Дж. Б.; патентообладатель Стадсвик, Инк., Брэдбери Девид. – № 2002109479/06; заявл. 06.10.2000; опубл. 10.11.2004.

24. Способ утилизации радиоактивного графита и карбида кремния в графитовых твэлах: патент 5449505 Соединенные Штаты Америки: МПК А62D3/00 / Гей Р. Л.; патентообладатель Rockwell International Corporation. – № 2010120975/07; заявл. 19.08.1993; опубл. 12.09.1995.

25. Способ обработки беспламенным горением радиоактивных углеродсодержащих отходов: патент 23287861 Российская Федерация: МПК G21F 9/32 / Роменков А. А., Туктаров М. А., Синельников Л. П., Менькин Л. И.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежаля», Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт реакторных материалов», Закрытое акционерное общество «Химико-металлургические технологии». – № 2006141878/06; заявл. 28.11.2006; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19.

26. Способ обработки беспламенным горением радиоактивных углеродосодержащих веществ: патент 2390862 Российская Федерация: МПК G21F 9/32 / Роменков А. А., Туктаров М. А.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежаля». – № 2008133972/06; заявл. 18.08.2008; опубл. 27.02.2010, Бюл. № 15.

27. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.

28. Трусов, Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б.Г. Трусов // Вестник Московского

174

Государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. – 2012. – вып.1(1) – с. 21.

29. Роменков, А.А. Опытная установка для окисления графитовых РАО в расплаве солей: результаты испытаний: сборник статей «Годовой отчет НИКИЭТ – 2010» / А.А. Роменков, М.А. Туктаров, О.К. Карлина, Г.Ю. Павлова, А.Ю. Юрченко, Ф.М. Апаркин, К.А. Горелов, Н.М. Барбин // М.: АО «НИКИЭТ». – 2010. – с. 150.

30. Шидловский, В.В. Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП «ПО «МАЯК»»» : сборник статей «Годовой отчет НИКИЭТ – 2010» / В.В. Шидловский, А.А. Роменков, Е.А. Хаттарова, А.В. Гуськов, В.В. Мартьянов // М.: АО «НИКИЭТ». – 2010. – с. 178.

31. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н.М. Барбин, А.М. Кобелев, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – т. 23, вып. 10. – с. 38.

32. Барбин, Н.М. Поведение углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды. Термодинамическое моделирование / Н.М. Барбин, А.М. Кобелев, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – т. 59, вып. 9. – с. 16.

33. Barbin, N. M. Thermodynamic modeling of thermal processes involving actinides (U, Am, Pu) in the course of heating radioactive graphite in steam / N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev, S. G. Alekseev // Radiochemistry. – 2017. – v. 59 (5). – p.507.

34. Barbin, N. Thermophysical characteristics of radioactive graphite – water vapor system / N. Barbin, A. Kobelev, D. Terent'ev, S. Alekseev // MATEC Web of Conferences. – 2017. – v. 115.

35. Barbin, N. M. Thermodynamic Analysis of the Oxidation of Radioactive Graphite in a Multicomponent Melt in an Inert Atmosphere // N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev, S. G. Alekseev // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – v. 2018 (8). – p. 700.

36. Barbin, N. M. Thermodynamic modeling of thermal processes involving chlorine, calcium, beryllium, nickel, and cesium radionuclides in the course of heating radioactive graphite in steam / N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev, S. G. Alekseev // Radiochemistry. -2019. - v.61 (2). - p.192.

37. Barbin, N. M. The behavior of radioactive metals (Am, Eu, Sr) during the processing of radioactive graphite in salt melts // N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev, S.G. Alekseev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – v. 1347.

38. Barbin, N. M. Thermodynamic analysis of the oxidation of radioactive graphite in the CuO–NaCl–KCl–Na₂CO₃–K₂CO₃ melt in water vapor / N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev, S. G. Alekseev // Russian Metallurgy (Metally). – 2020. – v.2020 (2). – p.155.

39. Barbin, N. Thermal characteristics of the radioactive graphite – $CuO - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - NaCl - KCl$ system in argon atmosphere // N. Barbin, A. Kobelev, D. Terent'ev, S. Alekseev // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – v. 1565.

40. Barbin, N. M. Thermodynamic modeling of the gas-plasma phase in the processing of radioactive graphite in a gas plasma furnace // N. M. Barbin, A. M. Kobelev,
D. I. Terent'ev // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – v. 1675.

41. Barbin N. M. Processing of radioactive graphite by gas-generating method / N. M. Barbin, A. M. Kobelev, D. I. Terent'ev // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1683.

42. Кобелев, А.М. Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония и америция при горении радиоактивного графита в парах воды / А.М. Кобелев, Д.И. Терентьев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев // Техносферная безопасность. – 2014. – №1(2). – с.34.

43. Кобелев, А.М. Расчет теплофизических свойств системы радиоактивный графит-пары воды при нагревании: сборник тезисов Всероссийской конференции

XXXI «Сибирский теплофизический семинар». – Новосибирск; Институт теплофизики СО РАН. – 2014. – с. 203.

44. Кобелев, А.М. Сравнительный термодинамический анализ поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа или в парах воды: сборник докладов Международной научно-практической конференции «Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло» прошлое, современное состояние, будущее. – Екатеринбург; УрФУ. – 2014. – с.276.

45. Кобелев, А.М. Расчет теплофизических свойств при нагревании системы радиоактивный графит-пары воды: сборник докладов Всероссийской конференции XXXI «Сибирский теплофизический семинар». – Новосибирск; Институт теплофизики СО РАН. – 2014. – с.525.

46. Кобелев, А.М. Автоматизация исследования процесса переработки радиоактивного графита при помощи контрольно-измерительного комплекса / А.М. Кобелев, И.А. Сидаш, Н.М. Барбин, А.А. Бородин, А.В. Пешков // Техносферная безопасность. – 2015. – №1(6). – с.27.

47. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование поведения Ри и Ат при нагреве радиоактивного графита в парах воды: сборник материалов Всероссийского семинара с международным участием «Радиационная и промышленная экология». – Ростов-на-Дону; Издательство Южного федерального университета. – 2016. – с. 331.

48. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование поведения углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды: сборник тезисов докладов 10-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». – М.; Углеродное общество. – 2016. – с. 62.

49. Барбин, Н.М. Термодинамический анализ поведения U и Pu при нагреве радиоактивного графита в парах воды: сборник тезисов докладов XI Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Воронеж. – 2016. – с. 63.

50. Кобелев, А.М. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов Eu, U при нагревании радиоактивного графита в парах воды: сборник докладов V международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск.; Томский политехнический университет. – 2016. – с. 308.

51. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование нагревания радиоактивного графита в атмосфере пара: сборник трудов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (Сателлит XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии). – Екатеринбург. – 2016. – с. 160.

52. Барбин, Н.М. Теплофизические характеристики системы радиоактивный графит-водяной пар: сборник докладов Всероссийской конференции «XXXIII Сибирский теплофизический семинар». – Новосибирск.; Институт теплофизики СО РАН. – 2017. – с. 149.

53. Барбин, Н.М. Термодинамическое моделирование термических процессов с участием Sr при нагреве радиоактивного графита в парах воды: сборник статей Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность». – Севастополь.; ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет». – 2018. – с. 127.

54. Барбин, Н.М. Теплофизические характеристики системы радиоактивный графит CuO – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃: сборник материалов Всероссийской научной конференции с международным участием «Семинар вузов по теплофизике и энергетике». – Санкт-Петербург; Издательство Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». – 2019. – с. 52.

55. Барбин, Н.М. Термодинамический анализ окисления радиоактивного графита в расплаве NiO – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃: сборник трудов конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные

исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» («ТЕХНОГЕН–2019»). – Екатеринбург.; ИМЕТ УрОРАН. – 2019. – с. 554.

56. Барбин, Н.М. Газогенераторная переработка реакторного графита: труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург.; УрОРАН. – 2020. – с. 536.

57. Барбин, Н.М. Переработка радиоактивного графита газогенераторным способом: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 75-летию Победы в Великой Отечественной войне (3-7 июня 2020 г.) в 2-х ч. / ред. колл. А.Ю. Акулов [и др.]. – Екатеринбург.; Уральский институт ГПС МЧС России, 2020. Ч.1. – 2020. – с. 15.

58. Крутилин, А.Н. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом / А.Н. Крутилин, М.Н. Кухарчук, О.А. Сычева // Литье и металлургия. – 2012.
– № 2(65). – с. 11.

59. Чернобровин, В. П. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В. П. Чернобровин, И. Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, А.А. Лыкасов, А.В.Сенин, О.А. Толканов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

60. Гельд, П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / П.В. Гельд, О.А. Есин. – М.: Металлургиздат, 1957. – 646 с.

Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А.
 Есин, П.В. Гельд. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – Ч.1. – 671 с.

62. Ростовцев, С.Т. Теория металлургических процессов / С.Т. Ростовцев. – М.: Металлургия, 1956. – 515 с.

63. Байков, А.А. Восстановление окислов твердым углеродом / А.А. Байков,
А.С. Тумарев // Изв. АН СССР. ОТН. – 1937. – №1. – с.25.

64. Елютин, В.П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, С.Б. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.

65. Львов, Б.В. О механизме и кинетике карботермического восстановления оксидов / Б.В. Львов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1986. – №1. – с.4.

66. Швейкин, Г.П. Особенности механизма восстановления окислов тугоплавких металлов углеродом / Г.П. Швейкин // Физико-химические основы и механизм реакций в твердых телах. – 1976. – вып. 36 – с.172.

67. Любимов, В.Д. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин, Т.А. Тимощук, В.Н. Шалагинов, М.В. Калачева, С.И. Алямовский // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – №2. – с.57.

68. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: пер. с нем.: в
2 ч. / К. Хауффе – М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

69. Колчин, О.П. О механизме восстановления металлов из их окислов углеродом: Механизм и кинетика восстановления металлов: сборник научных трудов / О.П. Колчин // М.: Наука. – 1970. – с.15.

70. Татиевская, Е.П. Восстановление окислов меди графитом / Е.П. Татиевская, Г.И. Чуфаров, Н.М. Стафеева. // Физическая химия. – 1954. – т. 28, вып. 5. – с. 843.

71. Shilov, N.A. Experimental study of the kinetics of reduction of copper oxides by graphite // N.A. Shilov, K.V. Chmutov // The Journal of Physical Chemistry. -1928. $- N_{2}2. - p.133$.

72. Shilov, N.A. Study of carbon-oxygen complexes / N.A. Shilov, E.G. Shatunovskaya, K.V. Chmutov // The Journal of Physical Chemistry. – 1930. – №4. – p.150.

73. Rhead, T. Interaction of carbon-oxygen complexes / T. Rhead, R. Wheeler // Journal of the Chemical Society. $-1913. - N \cdot 2. - p.103.$

74. Фрумкин, А. Н. Исследование кинетики восстановления окислов меди графитом / А.Н. Фрумкин // Успехи химии. – 1949. – №3. – с.18.
75. Семечкова, А.Ф. Кинетика взаимодействия углекислоты CO₂ с углем / А.Ф. Семечкова, А.Д. Франк-Каменецкий // Журнал физической химии. – 1940. – №4. – с.14.

76. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1965. – 702 с.

77. Longa, F.J. Study of the kinetics of the interaction of carbon dioxide with coal
 / F. J. Longa, K.W. Sykes // Proceedings of the Royal Society. – 1952. – №2. – p.215.

78. Курчатов, М.С. Исследование процесса восстановления окислов меди /
 М. С. Курчатов // Журнал физической химии. – 1958. – №11. – с.305.

79. Курчатов, М.С. Кинетика и механизм восстановления закиси меди Cu₂O углеродом / М.С. Курчатов, В. Николов, М. Стоименова // Изв. по химии Болгарской Академии наук. – 1976. – т.9, кн. 3. – с.451.

80. Морачевский А.Г. Термодинамика системы никель – кислород. Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди: монография – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2009. – 146 с.

 81. Цефт, А.Л. Изучение скоростей восстановления окислов цветных металлов / А.Л. Цефт // Тр.уральск. индустр.ин-та. – 1944. – №18. – с.45.

82. Аветисян, Х.К. Основы металлургии / Х.К. Аветисян – М.: Металлургиздат, 1947. – 288 с.

83. Гельд, П.В. Роль газовой фазы при восстановлении окислов твердым углеродом / П. В. Гельд // Тр. Ин-та химии Уральск.филиала АН СССР. – 1985. – №2. – с.7.

84. Рябчиков, И.В. Взаимодействие углерода с окислами металлов / И.В.
Рябчиков // Химия твердого топлива. – 1968. – №5. – с.89.

85. Павлюченко, М.М. Исследование углеметрического восстановления окислов никеля и меди / М.М. Павлюченко, И.Ф. Кононюк, А.Е. Переверзев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – №5. – с.147.

86. Ашин, А.К. Восстановление окиси меди углеродом / А.К. Ашин, С.Т. Ростовцев, О.Л. Костелов // Изв.вузов. Цветная металлургия. – 1969. – №1. – с.29. 87. Tamman, G. Investigation of nickel oxide and nickel oxide solid carbon reduction processes / G. Tamman, A.Ya. Zvorykin // Zeitschr.anogr. Chemie. – 1928. – №2. – p.170.

88. Baukloh, W. Study of the recovery of nickel dioxide and nickel oxide by graphite / W. Baukloh, R. Durrer // Carneg. Mem. $-1943. - N_{2}1. - p.23.$

89. Baukloh, W. Nickel oxide recovery with charcoal and graphite / W. Baukloh,
T. Springorum // Zeitschr.anogr. Chemie. – 1937. – №4. – p.230.

90. Krupowsky, A. Recovery of Ni₂O₃ with charcoal and graphite / A. Krupowsky
// Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie. – 1936. – №3. – p.238.

91. Богацкий, Д.П. Восстановление окислов никеля твердым углеродом в связи с процессами их диссоциации / Д.П. Богацкий // Известия академии наук СССР. – 1947. – №1. – с.105.

92. Богацкий, Д.П. Сборник научных трудов Кафедр тяжелых и легких металлов / Д.П. Богацкий – М.: Моск. ин-т цв. металлов и золота, 1945. – 165 с.

93. Чуфаров, Г.И. Кинетика и механизм восстановления окислов металлов и химических соединений / Г.И. Чуфаров, Е.П. Татиевская, М.Г. Журавлева, Б.Д. Авербух, С.С. Лисняк, В.К. Антонов, В.Н. Богословский, Н.М. Стафеева // Труды Института металлургии. – 1958. – № 2.

94. Морачевский А.Г. Термодинамика системы никель-кислород. Термодинамика систем и процессов в металлургии никеля и меди: монография – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2008. – 100 с.

95. Kodera, K. Dissociation pressures of various metallic oxydes / K. Kodera, I. Kusunoki, S. Shimizu // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1968. – v. 41. – №. 5. – p. 1039.

96. Аветисян, Х.К. Теория и практика бессемерования медных штейнов / Х.К. Аветисян, В.Ф. Вебер. – Л.: Научно-технич. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1934. – 180 с.

97. Программное обеспечение ZETLab. Руководство оператора. Часть 1. 3TMC.00068-01 34. Издание второе, дополненное. URL: <u>https://file.zetlab.com/Document/03_%d0%90%d0%a6%d0%9f/02_ZET220/%d0%a0</u> %d0%9e_ZET2XX_base.pdf (дата обращения: 06.03.2019). 98. Кобелев, А.М. Автоматизация исследования процесса переработки радиоактивного графита при помощи контрольно-измерительного комплекса / А. М. Кобелев, И.А. Сидаш, Барбин Н.М., Бородин А.А., Пешков А.В. // Научный журнал. Техносферная безопасность. – 2015. – №1(6) – с.27.

99. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин,
В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 162 с.

100. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, И. В. Вейц и др. – М.: Наука, 1979. – т. 2, кн. 1. – 441 с.

101. Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель, А. М. Пономарева. – СПб. : Иван Федоров, 2002. – 240 с.

102. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, И. В. Вейц и др. – М.: Наука, 1979. – т. 4, кн. 1. – 623 с.

103. Доспехов, Б. А. Методы полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) / Б. А. Доспехов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

104. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндлант. – М.: Издательство «МИР», 1978. – 268 с.

105. Rastogi, R.P., Кинетика образования ядер в переохлажденных растворах / R. P. Rastogi // J. hem. So. – 1955. – № 9. – р.3129.

106. Дудник, М. В. Оценка адекватности формализованного описания кинетики топохимической реакции в жидких средах на примере редокс-процесса Fe(III)→Fe(0) / М. В. Дудник, М. Е. Колпаков, А. Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №6. – с.37.

107. Свиридова, Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Электронное учебное пособие / Т.В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2011. – с.23.

108. Беспламенное сжигание РАО в расплаве солей. URL: <u>https://www.atomic-</u> <u>energy.ru/technology/428</u> (дата обращения: 06.03.2019). 109. Марченко, О.В. Возможности использованиядревесных отходов в энергетике России / О.В. Марченко, С.В. Соломин, А.Н. Козлов // Экология и промышленность России. – 2019. – v. 23. – №. 6. – р. 17.

110. Токарев, Г.Г. Газогенераторные автомобили / Г.Г. Токарев. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1955. – 207 с.

111. Бохман, В.Я. Новые изобретения в области транспортных газогенераторных установок / В. Я. Бохман. – М., Л.: ГОМПЛАНИЗДАТ, 1940. – 199 с.

112. Кашин, Е. М. Установки для получения генераторного газа: учеб. Пособие для вузов / Е. М. Кашин, В. Н. Диденко. – Ижевск: изд-во ИжГТУ, 2013. – 96 с.

113. Рахманкулов, Д. Л. Современные методы газификации биомассы / Д.Л.
 Рахманкулов, Ф.Ш. Вильданов, Ф. Н. Латыпова // Башкирский химический журнал.
 – 2010. – №2. – с.36.

114. Кашин Е.М. Разработка газогенераторов роторного исполнения для древесного топлива / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ижевский государтсвенный университет. Ижевск, 2019.

115. Абрамович, А.Д. Машиностороение: энцикл. справ.: в 15 т. Т. 11 Конструирование машин / А. Д. Абрамович, С.И. Березовский, Н.Ф. Вержбицкий и др.– М.: Машгиз, 1948. – 474 с.

116. Коллеров, Л. К. Газомоторные установки / Л. К. Коллеров. – М., Л.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1951. – 240 с.

117. Рыжков, А.Ф. Парогазовые технологии на твердом топливе: учебное пособие / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Е. И. Левин. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2018. – 160 с.

118. Соуфер, С. С. Биомасса как источник энергии / С. С. Соуфер, О. Р. Забоски. – М.: Мир, 1985. – 368 с. 119. Газогенератор: патент 2097406 Российская Федерация: МПК С10Ј 3/20, С10Ј 3/18 / Игошин В. А, Егоров Е. Н, Виноградов А. В., Иванова Т. Н.; патентообладатель Якутский государственный университет им. М. К. Аммосова. – №95103797/25; заявл. 14.03.1995; опубл. 27.11.1997.

120. Афанасьев, В. В. Электротермическая газификация твердых топлив / В.
В. Афанасьев, В. Г. Ковалев, В. А. Тарасов, В. Н. Орлов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-2. – с.72.

121. Головачев, М. Г. О газогенераторной переработке реакторного графита: сб. науч. трудов «Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС» / М. Г. Головачев, В. П. Глазырин // УрО РАН: Екатеринбург. – 1994. – с. 79.

122. Бекман, И.Н. Ядерная индустрия: курс лекций / И.Н. Бекман. – М.: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 2005. – 867 с.

123. CoDeSys. URL: <u>https://ru.wikipedia.org/wiki/CoDeSys</u> (дата обращения: 06.03.2019).

124. Кобелев А.М., Луговкин В.В., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019667735 «Модель процесса переработки радиоактивного графита в газогенераторной печи», ФСИС, Заявка №20196666648 от 18 декабря 2019 г. Дата гос. Регистрации: 26 декабря 2019 г.

125. Чихрай, Е. В. Исследование взаимодействия графита РГТ с химически активными газами: сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» – 2014. – с. 232.

126. Химическая информационная сеть. URL: <u>http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl</u> (дата обращения: 06.03.2019).

127. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник. изд.2, перер. и доп. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Издательство «Химия», 1978. – 316 с.

128. Расчет тепловых эффектов химических реакций при нестандартной температуре с применением уравнения Кирхгофа. URL: <u>https://studfile.net/preview/5884574/page:7/</u> (дата обращения: 06.03.2019).

129. Калькулятор: Таблица свойств перегретого пара. URL: <u>https://www.tlv.com/global/RU/calculator/superheated-steam-table.html</u> (дата обращения: 06.03.2019).

130. Архипов, В.А. Горение и взрывы опасность и анализ последствий. Учебное пособие. Часть І. / В.А. Архипов, Е.С. Синогина. – Т.: ТГПУ: Изд-во Томского Государственного Педагогического Университета, 2007. – 124 с.

131. Федотов, А. А. Использование свалочного газа в газотурбинных и газопоршневых установках: энергетические и экономические оценки / А. А. Федотов, Д. А. Каранова, А. Б. Тарасенко, С. В. Киселева // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2019. – №19 – 21(303 – 305) – с. 17.

132. Тарифы на электроэнергию в Екатеринбурге и Свердловской области. С1января2020года.URL:https://energovopros.ru/spravochnik/elektrosnabzhenie/tarify-na-elektroenergiju/sverdlovskaya_oblast/22523 (дата обращения: 06.03.2019).

Приложение А. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов для разных систем

Таблица А.1. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов системы CuO – C – NaCl – KCl в трех средах (пары воды, воздух, аргон)

		Темп	ературные интер	овалы фазового ј	распределения р	адионуклидов [образованные соед	цинения]	
Радионуклиды	КОН	денсированная ф	раза	газоко	онденсированна	я фаза		газообразная фаза	l
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹² C, ¹⁴ C	-	-	-	373-573 К [С _(к.) , СН _{4(г.)} , СО _{2(г.)}]	-	373-673 К [С _(к.) , CO _{2(г.)}] 673-1173 К [С _(к.) , CO _(г.) , CO _{2(г.)}]	573-973 K [CH _{4(r.)} , CO _(r.) , CO _{2(r.)}] 973-3273 K [CO _(r.) , CO _{2(r.)}]	373-1873 К [CO _{2(г.)}] 1873-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	1173-3273 К [CO _(г.) , CO _{2(г.)}]
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	373-973 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}] 973-1373 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , NaUO _{3(к.)}]	373-1473 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}]	373-773 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}] 773-1173 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , UO ₂ (к.)] 1173-1673 К [UO _{2 (к.)} , UOCl _(к.)]	1373-1673 К [NaUO _{3(к.)} , CaUO _{4(к.)} , UO _{3⁻(г.)}]	1473-1673 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , NaUO _{3(к.)} , CaUO _{4(к.)} , UO ₃ ⁻ (г.)] 1673-1973 К [Na ₂ UO _{4(к.)} , NaUO _{3(к.)} , CaUO _{4(к.)} , UO ₃ ⁻ (г.)]	1673-1873 К [UO _{2 (к.)} , UOCl _(к.) , UCl _{3 (г.)} , UCl ₄ (г.)] 1873-2373 К [UCl _{3 (г.)} , UCl _{4 (г.)} , U _(к.) , UCl _{2 (г.)}]	1673-3273 К [UO _{3[°](г.)}]	1973-3273 K [UO ₃ -(r.)]	2373-2673 K [UCl _{3 (r.)} , UCl ₄ (r.), UCl _{2 (r.)}] 2673-3273 K [UCl _{3 (r.)} , UCl ₄ (r.), UCl _{2 (r.)} , UCl _(r.)]
³⁶ Cl	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	1073-1573 K [NaCl _(к.) , KCl _(к.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , HCl _(r.)]	$\begin{array}{c} 1073\text{-}1873 \ K \\ [NaCl_{(\kappa.)}, \\ KCl_{(\kappa.)}, \\ NaCl_{(\Gamma.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}, \\ NaKCl_2, \\ Na_2Cl_{2(\Gamma.)}, \\ K_2Cl_{2(\Gamma.)}] \\ 1873\text{-}2073 \ K \\ [, \\ CuCl_{(\Gamma.)}] \end{array}$	1073-1473 К [NaCl _(к.) , KCl _(г.) , NaCl _(г.) , KCl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)}]	1573-1873 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl _{2(r.)} , Na ₂ Cl _{2(r.)} , K ₂ Cl _{2(r.)} , HCl _(r.)] 1873-2273 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl _{2(r.)} , Na ₂ Cl _{2(r.)} , K ₂ Cl _{2(r.)} , HCl _(r.) , CuCl _(r.)]	2073-2373 К [NaCl _(г.) , KCl _(г.) , CuCl _(г.)] 2373-3273 К [NaCl _(г.) , KCl _(г.) , CuCl _(г.) , Cl _(г.) , Cl _(г.) ⁻]	1473-1673 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl _{2(r.)} , Na ₂ Cl _{2(r.)} , K ₂ Cl _{2(r.)}] 1673-2073 K [— —, CuCl _(r.)] 2073-2373 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , CuCl _(r.)] 2373-3273 K

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]									
Радионуклиды	кон	денсированная ф	раза	газоко	онденсированна	я фаза		газообразная фаза	l	
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
³⁶ Cl							2273-2873 [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , HCl _(r.) , CuCl _(r.) , Cl _(r.)] 2873-3273 K [— —, Cl _(r.) ⁻]		$\begin{matrix} [, Cl_{(r.),} \\ Cl_{(r.)} \end{matrix} \rbrack$	
⁴¹ Ca	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1473 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1473 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1473-1873 К [CaO _(к.) , CaUO _{4(к.)}] 1873-2273 К [CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-873 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 873-1073 К [— —, CaCl _{2(к.)}] 1073-1373 К [CaO _(к.) , CaCl _{2(к.)}]	$\begin{array}{c} 1473-1673 \ K \\ [CaO_{(K.)}, \\ CaUO_{4(K.)}, \\ CaOHCl_{(\Gamma.)}, \\ CaOHCl_{(\Gamma.)}, \\ Ca(OH)_{2(\Gamma.)}] \\ 1673-1773 \ K \\ [CaO_{(K.)}, \\ CaOHCl_{(\Gamma.)}, \\ CaCl_{2(\Gamma.)}, \\ Ca(OH)_{2(\Gamma.)}] \end{array}$	2273-2373 К [CaO _(к.) , CaCl _{2(г.)} , CaCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 1373\text{-}1473 \text{ K} \\ [\text{CaO}_{(\kappa.)}, \\ \text{CaCl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{CaCl}_{2(r.)}] \\ 1473\text{-}1573 \text{ K} \\ [\text{CaCl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{CaCl}_{2(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1773-2373 \ K\\ [CaOHCl_{(r.)},\\ CaCl_{2(r.)},\\ Ca(OH)_{2(r.)}]\\ 2373-2873 \ K\\ [], CaCl_{(r.)},\\ CaOH_{(r.)}, Ca_{(r.)}]\\ 2873-3273 \ K\\ [], CaO_{(r.)}]\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2373\text{-}2773 \ K \\ [CaCl_{2(\Gamma.)}, \\ CaCl_{(\Gamma.)}] \\ 2773\text{-}3273 \ K \\ [CaCl_{2(\Gamma.)}, \\ CaCl_{2(\Gamma.)}, \\ CaCl_{(\Gamma.)}, Ca_{(\Gamma.)}, \\ CaO_{(\Gamma.)}] \end{array}$	1573-2073 K [CaCl _{2(r.)}] 2073-2573 K [CaCl _{2(r.)} , CaCl _(r.)] 2573-3273 K [CaCl _{2(r.)} , CaCl _{2(r.)} , CaCl _{1(r.)} , Ca _(r.)]	
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	373-1673 К [PuO _{2(к.)}]	373-2273 К [PuO _{2(к.)}]	373-873 К [PuO _{2(к.)}] 873-1673 К [PuO _{2(к.)} , PuOCl _(к.)] 1673-1773 К [PuOCl _(к.)] 1773-1873 К [PuOCl _(к.) , Pu _(к.)]	1673-2173 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	2273-2473 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	1873-2173 К [Pu _(к.) , PuO _(г.)] 2173-2373 К [Pu _(к.) , PuO _(г.) , Pu _(г.)]	2173-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)]	2473-3273 K [PuO _{2(г.)} , PuO _(г.)]	2373-3273 K [PuO _(r.) , Pu _(r.)]	

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
Радионуклиды	кон	денсированная с	раза	газоко	онденсированна	я фаза		газообразная фаза	L
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹⁰ Be	373-573 К [Be(OH) _{2(к.)} , BeO _(к.)] 573-1473 К [BeO _(к.)]	373-2273 К [BeO _(к.)]	373-1373 К [BeO _(к.)]	1473-1773 К [BeO _(к.) , Be(OH) _{2(г.)} , BeOHCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 2273\text{-}2473 \ K\\ [BeO_{(\kappa.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ Be_{3}O_{3(r.)},\\ Be_{0}O_{(r.)},\\ Be_{2}O_{2(r.)},\\ Be_{4}O_{4(r.)},\\ Be_{(r.)}, BeCl_{(r.)}\\ \end{bmatrix}$	1373-1773 К [BeO _(к.) , BeCl _(г.)]	1773-2573 К [Be(OH) _{2(г.)} , BeOHCl _(г.)] 2573-3273 К [Be(OH) _{2(г.)} , BeOHCl _(г.) , BeOHCl _(г.) , BeOH _(г.) , BeOl _{2(г.)} , Be(г.), BeO _(г.) , BeCl _(г.)]	2473-2673 K [BeCl _{2(r.)} , Be ₃ O _{3(r.)} , Be ₂ O _{2(r.)} , Be ₄ O _{4(r.)} , Be _(r.)] 2673-3273 K [BeCl _{2(r.)} , BeO _(r.) , Be _(r.) , BeO _(r.) , Be _(r.)]	1773-1973 К [BeCl _(г.)] 1973-3273 К [BeCl _(г.) , BeC _{2(г.)} , BeCl _{2(г.)} , Be _(г.)]
⁵⁹ Ni	373-473 К [NiCO _{3 (к.)} , Ni(OH) _{2(к.)} , NiO _(к.) , Ni _(к.)] 473-1573 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)] 1573-1873 К [Ni _(к.)]	373-473 К [NiO _(к.) , NiCO _{3 (к.)} , NiCl _{2(к.)}] 573-2073 К [NiO _(к.)]	373-473 К [NiCO _{3 (к.)} , NiO _(к.) , Ni _(к.)] 473-873 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)] 873-1873 К [Ni _(к.)]	$\begin{array}{c} 1873-2173 \ K \\ [Ni_{(\kappa.)}, Ni_{(\Gamma.)}] \\ 2173-2473 \ K \\ [Ni_{(\kappa.)}, Ni_{(\Gamma.)}, \\ NiCl_{(\Gamma.)}, \\ NiOH_{(\Gamma.)}, \\ NiH_{(\Gamma.)}] \end{array}$	2073-2373 К [NiO _(к.) , Ni _(г.) , NiO _(г.) , NiCl _(г.)]	1873-2273 К [Ni _(к.) , Ni _(г.)] 2273-2373 К [— —, NiCl _(г.)]	2473-3273 K [Ni(г.), NiCl(г.), NiOH(г.), NiH(г.), NiO(г.)]	2373-3273 K [Ni _(r.) , NiO _(r.) , NiCl _(r.)]	2373-3273 K [Ni _(r.) , NiCl _(r.)]
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	373-873 К [CsCl _(к.)]	373-473 К [CsCl _(к.) , CsNO _{3(к.)}] 473-973 К [CsCl _(к.)]	373-973 К [CsCl _(к.)]	873-1573 K [CsCl _(к.) , CsCl _(г.) , NaCsCl _{2(г.)}]	973-2073 K [CsCl _(k.) , CsCl _(г.) , NaCsCl _{2(г.)} , KCsCl _{2(г.)}]	973-1473 K [CsCl _(k.) , CsCl _(г.) , NaCsCl _{2(г.)}]	1573-2073 K [CsCl _(r.) , NaCsCl _{2(r.)} , KCsCl _{2(r.)} , CsOH _(r.)] 2073-3273 K [CsCl _(r.) , CsOH _(r.) , Cs _(r.) , Cs ⁺ _(r.)]	2073-2373 K [CsCl _(r.) , Cs _(r.)] 2373-3273 K CsCl _(r.) , Cs _(r.) , Cs ⁺ _(r.) , CsO _(r.)]	1473-2073 K [CsCl _(r.) , NaCsCl _{2(r.)} , KCsCl _{2(r.)}] 2073-3273 K [CsCl _(r.) , Cs _(r.) , Cs ⁺ _(r.)]

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
Радионуклиды	кон	денсированная d	раза	газоко	онденсированная	я фаза		газообразная фаза	
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
⁹⁰ Sr	373-673 К [SrCO _{3(к.)}] 673-1073 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 1073-1473 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.)]	373-473 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrN ₂ O _{6(к.)}] 473-773 К [SrCO _{3(к.)}] 773-1073 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 1073-1873 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 1873-2173 К [SrO _(к.)]	373-773 К [SrCO _{3(к.)}] 773-1073 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 1073-1373 К [SrCl _{2(к.)}]	1473-1673 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.) , SrOHCl _(г.) , SrOHCl _(г.) , Sr(OH) _{2(г.)}]	2173-2373 К [SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)} , SrCl _(г.) , SrO _(г.)]	1373-1673 К [SrCl _{2(к.)} , SrCl _{2(г.)}]	1673-2273 K [SrCl _{2(r.)} , SrOHCl _(r.) , Sr(OH) _{2(r.)}] 2273-3273 K [SrCl _{2(r.)} , SrOHCl _(r.) , Sr(OH) _{2(r.)} , Sr(OH) _{2(r.)} , SrOH _(r.) , SrO _(r.) , SrOH _(r.)]	2373-2873 K [SrCl _{2(r.)} , SrCl _(r.) , SrO _(r.)] 2873-3273 K [— —,Sr _(r.)]	1673-1973 К [SrCl _{2(г.)}] 1973-2873 К [SrCl _{2(г.)} , SrCl _(г.)] 2873-3273 К [— —, Sr _(г.)]
²⁴¹ Am, ²⁴³ Am	373-1473 К [AmO _{2(к.)}]	373-2273 К [AmO _{2(к.)}] 2273-2473 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-1073 К [AmO _{2(к.)}] 1073-1673 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	1473-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}] 2373-2773 К [Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2473-2873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	1673-1873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(к.) , Am _(г.)] 1873-2373 К [Am _(к.) , Am _(г.)]	2373-3273 K [Am _(r.)]	2873-3273 K [Am _(r.)]	2373-3273 K [Am _(r.)]
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	373-973 К [EuOCl _(к.) , EuCl _{2(к.)}] 973-1173 К [— —, EuO _(к.)] 973-1573 К [— —, Eu ₂ O _{3(к.)}] 1573-1773 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , Eu- OCl _(к.) , EuO _(к.)] 1773-1873 К	373-1073 К [EuOCl _(к.)] 1073-1373 К [EuOCl _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)}] 1373-2273 К [— —, EuO _(к.)]	373-1773 К [EuOCl _(к.) , EuCl _{2(к.)}]	1873-2073 К [EuO _(к.) , EuO _(г.) , Eu _(г.)] 2073-2173 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(г.) , Eu _(г.)]	2273-2373 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , Eu- OCl _(к.) , Eu _(г.) , EuO _(г.)] 2373-2473 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(г.)]	1773-1873 К [EuCl _{2(к.)} , Eu _(г.) , Eu _(к.)] 1873-2373 К [Eu _(г.) , Eu _(к.)]	2173-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2473-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2373-3273 K [Eu _(r.)]

		Темп	ературные инте	овалы фазового ј	распределения р	адионуклидов [образованные соед	цинения]	
Радионуклиды	КОН,	денсированная ф	раза	газоконденсированная фаза			газообразная фаза		
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu,									
¹⁵² Eu,	$[Eu_2O_{3(K.)},$								
¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu,	EuO _(к.)]								
¹⁵⁵ Eu									

Таблица А.2. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ в трех средах (пары воды, воздух, аргон)

		Темп	ературные интер	эвалы фазового	распределения р	адионуклидов [образованные соед	цинения]	
Радионуклиды	кон	денсированная ф	раза	газок	онденсированна	я фаза		газообразная фаза	
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹² C, ¹⁴ C	-	-	-	$\begin{array}{c} 373\text{-}573 \text{ K} \\ [C_{(\kappa.)}, CH_{4(r.)}, \\ CO_{2(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}] \\ 573\text{-}973 \text{ K} \\ [CH_{4(r.)}, \\ CO_{2(r.)}, CO_{(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}] \\ 973\text{-}1673 \text{ K} \\ [CO_{2(r.)}, \\ CO_{2(r.)}, \\ CO_{2(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}] \end{array}$	373-573 К [CO _{2(г.)} , Na ₂ CO _{3(к.)}] 573-1973 К [— —, К ₂ CO _{3(к.)}]	$\begin{array}{c} 373-573 \ K\\ [C_{(\kappa.)}, \ CO_{2(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}]\\ 573-1273 \ K\\ [] , \\ CO_{(r.)}]\\ 1273-1573 \ K\\ [CO_{2(r.)}, \\ CO_{(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}] \end{array}$	1673-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	1973-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	1573-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	3/3-5/3 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}] 573-773 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , NaUO _{3(к.)}] 773-1373 К	3/3-10/3 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}] 1073-1373 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , NaUO _{3(к.)}]	3/3-4/3 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}] 473-673 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , UO _{2(к.)}] 673-1373 К [UO _{2(к.)}]	1373-1773 К [NaUO _{3(к.)} , Na ₃ UO _{4(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , UO _{3⁻(г.)}]	$[13/3-18/3 K] [Na_2UO_{4(K.)}, NaUO_{3(K.)}, UO_{3^{-}(\Gamma.)}] \\ 1873-1973 K] [Na_2UO_{4(K.)}, UO_{3^{-}(\Gamma.)}]$	1373-1673 К [UO _{2(к.)} , UO ₃ - _(г.)]	1773-3273 К [UO _{3⁻(г.)}]	1973-3273 К [UO _{3⁻(г.)}]	1673-3273 K [UO ₃ (r.)]

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
Радионуклиды	кон	денсированная ф	раза	газоко	онденсированна	я фаза		газообразная фаза	
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	[NaUO _{3(κ.)} , Na ₃ UO _{4(κ.)} , Na ₂ UO _{4(κ.)}]								
³⁶ Cl	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	1073-1673 K [NaCl _(k.) , KCl _(r.) , NaCl _(r.) , NaKCl _{2(r.)} , K ₂ Cl _{2(r.)}] 1673-2073 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl _{2(r.)} , K ₂ Cl _{2(r.)}]	1073-2073 К [NaCl _(к.) , KCl _(г.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)}]	1073-1573 К [NaCl _(к.) , KCl _(г.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 2073\text{-}2573 \text{ K} \\ [\text{NaCl}_{(r.)}, \\ \text{KCl}_{(r.)}, \text{HCl}_{(r.)}, \\ \text{CuCl}_{(r.)}] \\ 2573\text{-}3273 \text{ K} \\ [][, \text{Cl}_{(r.)}, \\ \text{Cl}_{(r.)}^{-}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 2073\text{-}2473 \text{ K} \\ [\text{NaCl}_{(r.)}, \\ \text{KCl}_{(r.)}, \text{CuCl}_{(r.)}] \\ 2473\text{-}3273 \text{ K} \\ [, \text{Cl}_{(r.)}, \\ \text{Cl}_{(r.)}^{-}] \end{array}$	1573-1873 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl ₂ (r.), K ₂ Cl ₂ (r.), Na ₂ Cl ₂ (r.)] 1873-2073 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.)] 2073-2573 K [— —, CuCl _(r.)] 2573-3273 K [— —,Cl _(r.) , Cl _(r.)]
⁴¹ Ca	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1573 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1573 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1573-2273 К [CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1173 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1173-1773 К [CaO _(к.)]	1573-1973 К [CaO _(к.) , Ca(OH) _{2(г.)} , CaOHCl _(г.)]	2273-2573 К [CaO _(к.) , CaCl _{2(г.)} , CaO _(г.) , CaCl _(г.) , Ca(г.)]	$\begin{array}{c} 1773-1873 \ K \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(r.)}] \\ 1873-2373 \ K \\ [][, CaCl_{(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1973-2473 \ K \\ [Ca(OH)_{2(r.)}, \\ CaOHCl_{(r.)}, \\ CaCl_{2(r.)}, \\ Ca(OH)_{(r.)}] \\ 2473-3273 \ K \\ [], Ca_{(r.)}, \\ CaCl_{(r.)}, CaO_{(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 2573\text{-}3273\text{ K}\\ [CaCl_{2(r.)},\\ CaO_{(r.)},\ CaCl_{(r.)},\\ Ca_{(r.)}] \end{array}$	2373-3273 K [CaCl _{2(r.)} , CaCl _(r.) , Ca _(r.) , CaO _(r.)]
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	373-1873 К [PuO _{2(к.)}]	373-2273 К [PuO _{2(к.)}]	373-1973 К [PuO _{2(к.)}]	1873-2173 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	2273-2573 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	1973-2373 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)} , PuO _(г.)]	2173-2573 K [PuO _{2(r.)}] 2573-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)]	2573-2873 K [PuO _{2(r.)}] 2873-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)]	2373-3273 К [PuO _{2(г.)} , PuO _(г.)]

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
Радионуклиды	кон	денсированная о	раза	газок	онденсированна	я фаза	1	азообразная фаза	-
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹⁰ Be	373-473 К [BeO(к.), Be(OH) _{2(к.)}] 473-1573 К [BeO(к.)]	373-2473 К [BeO _(к.)]	373-2173 К [BeO _(к.)]	1573-1973 К [BeO _(к.) , Be(OH) _{2(г.)}]	2473-2573 K [BeO(k.), BeO(r.), Be3O3(r.), Be(r.), Be2O2(r.), BeCl2(r.), BeCl2(r.), Be4O4(r.)]	2173-2473 К [BeO _(к.) , Be ₃ O ₃ (г.), Be(г.), BeCl ₂ (г.), BeO(г.), BeCl _(г.) , Be4O ₄ (г.)]	1973-2473 K [Be(OH) _{2(r.)} , BeOHCl _(r.)] 2473-3073 K [— —, Be(OH) _(r.)] 3073-3273 K [— —, BeO _(r.) , Be _(r.)]	2573-2673 K [BeO(r.), Be ₃ O ₃ (r.), Be(r.), Be ₂ O ₂ (r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₁ (r.), Be ₄ O ₄ (r.)] 2673-2873 K [BeO(r.), Be ₃ O ₃ (r.), Be(r.), Be ₂ O ₂ (r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₁ (r.)] 2873-3273 K [BeO(r.), Be(r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₂ (r.), BeCl ₁ (r.)]	2473-2573 K [Be ₃ O _{3(r.)} , Be _(r.) , BeCl _{2(r.)} , BeO _(r.) , BeCl _(r.) , Be ₄ O _{4(r.)}] 2573-2673 K [Be ₃ O _{3(r.)} , Be _(r.) , BeCl _{2(r.)} , BeO _(r.) , BeCl _(r.)] 2673-3273 K [Be _(r.) , BeCl _{2(r.)} , BeO _(r.) , BeCl _{2(r.)} ,
⁵⁹ Ni	373-473 К [NiO _(к.) , Ni(OH) _{2(к.)} , Ni _(к.)] 473-1773 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)]	373-473 К [NiO _(к.) , NiCO _{3(к.)}] 473-2173 К [NiO _(к.)]	373-473 К [NiCO _{3(к.)} , NiO _(к.) , Ni _(к.)] 473-873 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)] 873-2073 К [Ni _(к.)]	$\begin{array}{c} 1773-2273 \ K\\ [Ni_{(\kappa.)}, Ni_{(r.)}]\\ 2273-2473 \ K\\ [],\\ NiOH_{(r.)},\\ NiH_{(r.)},\\ NiCl_{(r.)}] \end{array}$	2173-2373 К [NiO _(к.) , Ni _(г.) , NiO _(г.) , NiCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 2073\text{-}2273 \text{ K} \\ [\text{Ni}_{(\text{K}.)}, \text{Ni}_{(\text{\Gamma}.)}] \\ 2273\text{-}2373 \text{ K} \\ [] , \\ \text{NiCl}_{(\text{\Gamma}.)}] \end{array}$	2473-3273 K [Ni(r.), NiOH(r.), NiH(r.), NiCl(r.)]	2373-3273 K [Ni _(r.) , NiO _(r.) , NiCl _(r.)]	2373-3273 K [Ni _(r.) , NiCl _(r.)]
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	373-973 К [CsCl _(к.)]	373-873 К [CsCl _(к.) , CsNO _{3(к.)}]	373-973 К [CsCl _(к.)]	973-1473 K [CsCl _(к.) , CsCl _(г.) , CsOH _(г.) , NaCsCl ₂ (г.), KCsCl ₂ (г.)] 1473-1573 K [— —, Cs _(г.)]	873-1173 К [CsCl _(к.) , CsCl _(г.)] 1173-1773 К [— — ,NaCsCl _{2(г.)}]	973-1073 К [CsCl _(к.) , CsCl _(г.)] 1073-1573 К [— —,Сs _(г.) , NaCsCl _{2(г.)} , KCsCl _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 1573\text{-}1873 \text{ K} \\ [\text{CsCl}_{(r.)}, \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{NaCsCl}_{2(r.)}, \\ \text{KCsCl}_{2(r.)}, \\ \text{CsCl}_{2(r.)}, \\ \text{CsCl}_{(r.)}, \\ \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{CsOH}_{(r.)}, \\ \text{CsO}_{(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1773\text{-}2373 \text{ K} \\ [\text{CsCl}_{(\Gamma,)}, \text{Cs}_{(\Gamma,)}, \\ \text{CsO}_{(\Gamma,)}] \\ 2373\text{-}3273 \text{ K} \\ [$	$\begin{array}{c} 1573\text{-}1873 \text{ K} \\ [\text{CsCl}_{(\Gamma,)}, \text{Cs}_{(\Gamma,)}, \\ \text{NaCsCl}_{2(\Gamma,)}, \\ \text{KCsCl}_{2(\Gamma,)} \\ 1873\text{-}2373 \text{ K} \\ [\text{CsCl}_{(\Gamma,)}, \text{Cs}_{(\Gamma,)}] \\ 2373\text{-}3273 \text{ K} \\ [], \text{Cs}^+_{(\Gamma,)}] \end{array}$

	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]									
Радионуклиды	КОН	денсированная d	раза	газоко	онденсированна	я фаза]	газообразная фаза		
	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
⁹⁰ Sr	373-973 К [SrCO _{3(к.)}] 973-1573 К [SrCO _{3(к.)} , SrO _(к.)]	373-973 K [SrCO _{3(κ.)}] 973-2273 K [SrCO _{3(κ.)} , SrO _(κ.)]	373-973 K [SrCO _{3(κ.)}] 973-1573 K [SrCO _{3(κ.)} , SrO _(κ.)]	1573-1773 К [SrCO _{3(к.)} , Sr(OH) _{2(г.)} , SrOHCl _(г.)] 1773-1973 К [SrO _(к.) , Sr(OH) _{2(г.)} , SrOHCl _(г.) , SrOHCl _(г.) , SrCl _{2(г.)} , Sr(OH) _(г.)]	2273-2573 К [SrO _(к.) , SrO _(г.) , SrCl _{2(г.)} , SrCl (г.), Sr(_{г.)}]	1573-1773 К [SrCO _{3(к.)} , SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)}] 1773-2373 К [SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)} , SrCl (г.), SrCl (г.), Sr(г.), SrO _(г.)]	$\begin{array}{c} 1973-2373 \ K \\ [Sr(OH)_{2(r.)}, \\ SrOHCl_{(r.)}, \\ SrCl_{2(r.)}, \\ Sr(OH)_{(r.)}] \\ 2373-3273 \ K \\ [] , \ SrCl_{(r.)}, \\ SrO_{(r.)}, \ Sr_{(r.)}] \end{array}$	2573-3273 K [SrO _(r.) , SrCl _{2(r.)} , SrCl _(r.) , Sr _(r.)]	2373-3273 K [SrCl _{2(г.)} , SrCl (г.), Sr(г.), SrO _(г.)]	
²⁴¹ Am, ²⁴³ Am	373-1573 К [AmO _{2(к.)}] 1573-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-2273 К [AmO _{2(к.)}] 2273-2573 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-1473 К [AmO _{2(к.)}] 1473-2273 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	2373-2773 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2573-2873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2273-2673 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2773-3273 K [Am _(r.)]	2873-3273 К [Ат _(г.)]	2673-3273 K [Am _(r.)]	
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	373-873 К [EuOCl _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)}] 873-1673 К [— —, EuO _(к.)] 1673-1873 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.)]	373-473 К [EuOCl _(к.)] 473-1373 К [EuOCl _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)}] 1373-1673 К [— —, EuO _(к.)] 1673-2273 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.)]	$\begin{array}{c} 373-773 \text{ K} \\ [\text{EuOCl}_{(\kappa.)}, \\ \text{Eu}_2O_{3(\kappa.)}] \\ 773-1173 \text{ K} \\ [], \\ \text{EuO}_{(\kappa.)}] \\ 1173-1873 \text{ K} \\ [\text{EuO}_{(\kappa.)}, \\ \text{Eu}_2O_{3(\kappa.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1873-1973 \ K \\ [Eu_2O_{3(\kappa.)}, \\ EuO_{(\kappa.)}, \\ EuO_{(r.)}] \\ 1973-2073 \ K \\ [] , Eu_{(r.)}] \\ 2073-2173 \ K \\ [Eu_2O_{3(\kappa.)}, \\ EuO_{(r.)}, Eu_{(r.)}] \end{array}$	2273-2573 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.) , EuO _(г.)]	$\begin{array}{c} 1873-1973 \ K \\ [EuO_{(\kappa.)}, \\ Eu_2O_{3(\kappa.)}, \\ EuO_{(\Gamma.)}] \\ 1973-2373 \ K \\ [EuO_{(\kappa.)}, \\ Eu_2O_{3(\kappa.)}, \\ EuO_{(\Gamma.)}, Eu_{(\Gamma.)}] \end{array}$	2173-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2573-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2373-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	

Таблица А.3. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов системы NiO – C – NaCl – KCl в трех средах (пары воды, воздух, аргон)

Ралио	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
Радио-	кон	денсированная с	раза	газо	конденсированная	фаза		газообразная фаза	1
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹² C, ¹⁴ C	-	-	-	373-473 К [С _(к.) , NiCO _{3(к.)} , CO _{2(г.)} , CH _{4(г.)}]	373-473 К [NiCO _{3(к.)} , CO _{2(г.)}]	373-573 К [С _{(к.}), CO _{2(г.})] 573-873 К [— —,CO _(г.)]	473-573 K [CO _{2(r.)} , CH _{4(r.)}] 573-773 K [— —, CO _(r.)] 773-3273 K [CO _{2(r.)} , CO _(r.)]	473-1873 К [CO _{2(г.)}] 1873-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	873-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	$\begin{array}{c} 373\text{-}1073 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}] \\ 1073\text{-}1173 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \\ 1173\text{-}1273 \text{ K} \\ [, \\ \text{CaUO}_{4(\kappa.)}] \\ 1273\text{-}1473 \text{ K} \\ [, \\ \text{Na}_2\text{UO}_{4(\kappa.)}] \end{array}$	373-1573 К [UO ₂ Cl _{2(к.)}]	$\begin{array}{c} 373-673 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}] \\ 673-1073 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{UO}_{2(\kappa.)}] \\ 1073-1373 \text{ K} \\ [\ -, \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \\ 1373-1473 \text{ K} \\ [\ -, \\ \text{CaUO}_{4(\kappa.)}] \end{array}$	1473-1573 К [UO ₂ Cl _{2(к.)} , NaUO _{3(к.)} , CaUO _{4(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , UO ₃ ⁻ (г.)] 1573-1673 К [NaUO _{3(к.)} , CaUO _{4(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , UO ₃ ⁻ (г.)] 1673-1773 К [CaUO _{4(к.)} , UO ₃ ⁻ (г.)]	$\begin{array}{c} 1573\text{-}2173 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa)}, \text{UO}_3^-\\ \text{(r.)}, \text{NaUO}_{3(\kappa.)}, \\ \text{Na}_2\text{UO}_{4(\kappa.)}, \\ \text{CaUO}_{4(\kappa.)}, \\ \text{UO}_{2(\kappa)}] \\ 2173\text{-}2373 \text{ K} \\ [\text{UO}_3^-(\text{r.}), \text{UO}_{2(\kappa.)}] \end{array}$	1473-1773 К [UO2Cl2(к.), UO2(к.), NaUO3(к.), CaUO4(к.), UO3 ⁻ (г.)]	1773-3273 K [UO ₃ -(r.)]	2373-3273 K [UO ₃ -(r.)]	1773-3273 К [UO _{3⁻(г.)}]
³⁶ Cl	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	1073-1573 K [NaCl _(к.) , KCl _(г.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)} , HCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 1073\text{-}1673 \ K \\ [NaCl_{(\kappa.)}, \\ KCl_{(\kappa.)}, NaCl_{(\Gamma.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}, NaKCl_{2(\Gamma.)}, \\ K_2Cl_{2(\Gamma.)}, \\ Na_2Cl_{2(\Gamma.)} \\ 1673\text{-}1873 \ K \\ [] , Cl_{(\Gamma.)}] \\ 1873\text{-}2373 \ K \\ [] , NiCl_{(\Gamma.)}, \\ NiCl_{2(\Gamma.)}] \\ 2373\text{-}2573 \ K \\ [] , Cl^{-}_{(\Gamma.)}] \end{array}$	1073-1473 K [NaCl _(к.) , KCl _(к.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 1573\text{-}2173 \ K \\ [NaCl_{(\Gamma.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}, \\ NaKCl_{2(\Gamma.)}, \\ K_2Cl_{2(\Gamma.)}, \\ Na_2Cl_{2(\Gamma.)}, \\ HCl_{(\Gamma.)}] \\ 2173\text{-}2673 \ K \\ [NaCl_{(\Gamma.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}, \\ HCl_{(\Gamma.)}] \\ 2673\text{-}3273 \ K \\ [][, Cl_{(\Gamma.)}^-] \end{array}$	2573-3273 K [Cl _(r.) , NiCl _(r.) , Cl _(r.) ⁻ , NiCl _{2(r.)}]	1473-2073 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl ₂ (r.), Na ₂ Cl ₂ (r.), Na ₂ Cl ₂ (r.)] 2073-2273 K [

Ролио	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]									
тадио-	кон	денсированная о	раза	газо	конденсированная	фаза	I	азообразная фаза		
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
⁴¹ Ca	373-673 К [CaCO _{3(к.)}] 673-1173 К [CaCO _{3(к.)} , caO _(к.)] 1173-1573 К [— —, CaUO _{4(к.)}	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1573 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1573-1973 К [CaO _(к.) , CaUO _{4(к.)}]	$\begin{array}{c} 373-773 \text{ K} \\ [CaCO_{3(\kappa.)}] \\ 773-873 \text{ K} \\ [CaCO_{3(\kappa.)}, \\ CaO_{(\kappa.)}] \\ 873-1373 \text{ K} \\ [\\ , CaCl_{2(\kappa.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1573\text{-}1773 \ K \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaUO_{4(\kappa.)}, \\ CaOHCl_{(\Gamma.)}, \\ CaOHCl_{(\Gamma.)}, \\ CaCl_{2(\Gamma.)}, \\ Ca(OH)_{2(\Gamma.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1973\text{-}2473 \text{ K} \\ [CaO_{(\kappa.)},CaCl_{2(\Gamma.)}] \\ 2473\text{-}2573 \text{ K} \\ [] ,CaCl_{(\Gamma.)}, \\ Ca_{(\Gamma.)},CaO_{(\Gamma.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1373\text{-}1573 \text{ K} \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(\kappa.)}, \\ CaUO_{4(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(r.)}] \\ 1573\text{-}1673 \text{ K} \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaUO_{4(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1773\text{-}2273 \ K \\ [CaOHCl_{(r.)}, \\ CaCl_{2(r.)}, \\ Ca(OH)_{2(r.)}] \\ 2273\text{-}3273 \ K \\ [][, CaCl_{(r.)}, \\ CaOH_{(r.)}, Ca_{(r.)}, \\ CaO_{(r.)}] \end{array}$	2573-3273 K [CaCl _{2(r.)} , CaCl _(r.) , Ca _(r.) , CaO _(r.)]	1673-2173 K [CaCl _{2(r.)}] 2173-2673 K [— —,CaCl _(r.)] 2673-3273 K [— —,Ca _(r.) , CaO _(r.)]	
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	373-1773 К [PuO _{2(к.)}]	373-2473 К [PuO _{2(к.)}]	373-1673 К [PuO _{2(к.)}]	1773-2273 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	2473-2573 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	1673-2173 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	2273-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)	2573-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)]	2173-2473 K [PuO _{2(r.)}] 2473-3273 K [PuO _{2(r.)} , PuO _(r.)]	
¹⁰ Be	373-473 К [Be(OH) _{2(к.)} , BeO _(к.)] 473-1473 К [BeO _(к.)]	373-2473 К [BeO _(к.)]	373-1573 К [BeO _(к.)]	1473-1573 К [BeO(к.), Be(OH) _{2(г.)}] 1573-1773 К [BeO(к.), Be(OH) _{2(г.)} , BeOHCl _(г.)]	2473-2573 К [BeO _(к.) , BeCl _{2(г.)} , BeO _(г.) , Be _(г.) , BeCl _(г.)]	1573-2173 К [BeO _(к.) , BeCl _{2(г.)}]	1773-2573 K [BeO _(к.) , BeO- HCl _(г.)] 2573-2973 K [— —, BeOH ^(r.) , BeCl _{2(г.)}] 2973-3273 K [— —,BeO _(r.) , Be _(r.) , BeCl _(r.)]	2573-3273 K [BeCl _{2(r.)} , BeO _(r.) , Be _(r.) , BeCl _(r.)]	2173-2373 К [BeCl _{2(г.)} , BeCl _(г.)] 2373-3273 К [— —, BeO _(г.) , Be _(г.)]	
⁵⁹ Ni	$\begin{array}{c} 373\text{-}473 \text{ K} \\ [\text{NiO}_{(\kappa.)}, \\ \text{Ni(OH)}_{2(\kappa.)}, \\ \text{NiCO}_{3(\kappa.)}, \\ \text{Ni}_{(\kappa.)}] \\ 473\text{-}1573 \text{ K} \\ [\text{NiO}_{(\kappa.)}, \text{Ni}_{(\kappa.)}] \\ 1573\text{-}2073 \\ [\text{Ni}_{(\kappa.)}] \end{array}$	373-473 К [NiO _(к.) , NiCO _{3(к.)}] 473-2073 К [NiO _(к.)]	373-1473 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)] 1473-1973 К [Ni _(к.)]	$\begin{array}{c} 2073\text{-}2373\text{ K}\\ [Ni_{(\kappa.)},Ni_{(r.)},\\ NiCl_{(r.)},\\ NiOH_{(r.)}]\\ 2373\text{-}2773\text{ K}\\ [$	$\begin{array}{c} 2073\text{-}2473 \text{ K} \\ [\text{NiO}_{(\kappa.)}, \text{NiO}_{(\Gamma.)}, \\ \text{NiCl}_{(\Gamma.)}, \text{NiO}_{(\Gamma.)}] \\ 2473\text{-}2573 \text{ K} \\ [] , \text{Ni}_{(\kappa.)}] \\ 2573\text{-}2673 \text{ K} \\ [\text{Ni}_{(\Gamma.)}, \text{NiCl}_{(\Gamma.)}, \\ \text{NiO}_{(\Gamma.)}, \text{Ni}_{(\kappa.)}] \end{array}$	1973-2373 К [Ni _(к.) , Ni _(г.) , NiCl _(г.)] 2373-2773 К [— —, NiO _(г.)]	2773-3273 K [Ni(r.), NiCl(r.), NiOH(r.), NiO(r.), NiH(r.)]	2673-3273 K [Ni _(r.) , NiCl _(r.) , NiO _(r.)]	2773-3273 K [Ni _(r.) , NiO _(r.) , NiCl _(r.)]	

Ралио	Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
гадио-	КОН	денсированная (раза	газо	конденсированная	фаза	I	азообразная фаза	
нуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	373-973 К [CsCl _(к.)]	373-473 К [CsCl _(к.) , CsNO _{3(к.)}] 473-973 К [CsCl _(к.)]	373-873 К [CsCl _(к.)]	973-1373 K [CsCl _(k.) , CsCl _(r.) , NaCsCl _{2(r.)} , KCsCl _{2(r.)}] 1373-1573 K [— —, CsOH _(r.)]	973-2273 К [CsCl _(к.) , CsCl _(г.) , NaCsCl _{2(г.)} , KCsCl _{2(г.)}]	873-1473 K [CsCl _(K.) , CsCl _(r.) , NaCsCl ₂ (r.), KCsCl ₂ (r.)] 1473-2173 K [CsCl _(r.) , NaCsCl ₂ (r.), KCsCl ₂ (r.)]	1573-2173 K [CsCl _(r.) , NaCsCl _{2(r.)} , KCsCl _{2(r.)} , CsOH _(r.)] 2173-3273 K [CsCl _(r.) , CsOH _(r.) , Cs _(r.) , Cs ⁺ _(r.)]	2273-3273 K [CsCl _(г.) , Cs _(г.) , Cs ⁺ _(г.) , CsO _(г.)]	2173-3273 K [CsCl _(r.) , Cs _(r.) , Cs ⁺ _(r.)]
⁹⁰ Sr	$\begin{array}{c} 373-673 \text{ K} \\ [SrCO_{3(\kappa.)}] \\ 673-973 \text{ K} \\ [SrCO_{3(\kappa.)}, \\ SrCl_{2(\kappa.)}] \\ 973-1073 \text{ K} \\ []] \ \\ SrO_{(\kappa.)}] \\ 1073-1473 \text{ K} \\ []] \ \\ Sr(OH)_{2(\kappa.)}] \end{array}$	373-473 К [SrCO _{3(к.)} , SrN ₂ O _{6(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 473-573 К [SrCO _{3(к.)}] 573-773 К [SrCO _{3(к.)}] 773-973 К [SrCO _{3(к.)}] 973-1773 К [— —,SrO _(к.)]	373-673 К [SrCO _{3(к.)}] 673-1073 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)}] 1073-1373 К [— —,SrO _(к.)]	1473-1673 K [SrCO _{3(κ.)} , SrCl _{2(κ.)} , SrO _(κ.) , Sr(OH) _{2(κ.)} , SrOHCl _(Γ.) , Sr(OH) _{2(Γ.)}] 1673-1773 K [SrO _(κ.) , SrCl _{2(Γ.)} , SrOHCl _(Γ.) , Sr(OH) _{2(Γ.)}]	1773-1873 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)}] 1873-2473 К [SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)}] 2473-2573 К [SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.) , SrO _(г.) , SrCl _(г.)]	1373-1573 К [SrCO _{3(к.)} , SrCl _{2(к.)} , SrO _(к.) , SrCl _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 1773-2373 \ K \\ [SrCl_{2(r.)}, \\ SrOHCl_{(r.)}, \\ Sr(OH)_{2(r.)}] \\ 2373-2573 \ K \\ [] , SrCl_{(r.)}, \\ Sr(OH)_{(r.)}] \\ 2573-2773 \ K \\ [] , SrO_{(r.)}] \\ 2773-3273 \ K \\ [] , Sr_{(r.)}] \end{array}$	2573-2773 K [SrCl _{2(r.)} , SrCl (r.), SrO(r.)] 2773-3273 K [— —,Sr _(r.)]	$\begin{array}{c} 1573\text{-}2273 \text{ K} \\ [SrCl_{2(r.)}] \\ 2273\text{-}2873 \text{ K} \\ [SrCl_{2(r.)}, SrCl_{(r.)}] \\ 2873\text{-}3273 \text{ K} \\ [] -,SrO_{(r.)}, \\ Sr_{(r.)}] \end{array}$
²⁴¹ Am, ²⁴³ Am	373-1573 К [AmO _{2(к.)}] 1573-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-2473 К [AmO _{2(к.)}] 2473-2573 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-1473 К [AmO _{2(к.)}] 1473-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	2373-2873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2573-2873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am (г.)]	2373-2773 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2873-3273 K [Am (r.)]	2873-3273 К [Ат _(г.)]	2773-3273 K [Am _(r.)]
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	373-973 K $[EuOCl_{(\kappa.)}, EuCl_{2(\kappa.)}]$ 973-1673 K $[, EuO_{(\kappa.)}, Eu_2O_{3(\kappa.)}]$	373-973 К [EuOCl _(к.)] 973-1373 К [EuOCl _(к.) , Eu2O _{3(к.)}] 1373-2473 К [— —, EuO _(к.)]	373-973 К [EuOCl _(к.) , EuCl _{2(к.)}] 973-1373 К [— —, EuO _(к.)]	1873-2073 К [EuO _(к.) , EuO _(г.) , Eu ₂ O _{3(к.)}] 2073-2273 К [— —, Eu _(г.)]	2473-2573 К [EuOCl _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.) , EuO _(г.) , Eu _(г.)]	1873-1973 К [EuOCl _(к.) , EuCl _{2(к.)} , EuQ _(к.) , Eu2O _{3(к.)} , EuQ _(г.)] 1973-2273 К [— —,Eu _(г.)]	2273-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2573-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2273-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]

Радио- нуклиды		Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]								
	кон	денсированная (фаза	газоконденсированная фаза			газообразная фаза			
нуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu,	1673-1873 К		1272 1972 V							
¹⁵² Eu,	[EuO _(κ.) , Eu-		15/5-18/5 K							
¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu,	OCl _(K.) ,									
¹⁵⁵ Eu	Еи2О3(к.)]		,Еи2О3(к.)]							

Таблица А.4. Температурные интервалы фазового распределения радионуклидов системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ в трех средах (пары воды, воздух, аргон)

Радио-		Тем	пературные инт	ервалы фазового	рвалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]					
Радио-	кон	денсированная о	раза	газо	конденсированная	фаза		газообразная фаза	l	
нуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
¹² C, ¹⁴ C	-	-	-	$\begin{array}{c} 373-473 \ K \\ [C_{(\kappa.)}, \\ NiCO_{3(\kappa.)}, \\ CO_{2(r.)}, \\ CH_{4(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}] \\ 473-573 \ K \\ [C_{(\kappa.)}, CO_{2(r.)}, \\ CH_{4(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}] \\ 573-973 \ K \\ [CO_{2(r.)}, \\ CH_{4(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ CO_{(r.)}] \\ 973-1673 \ K \\ [CO_{2(r.)}, \\ CO_{(r.)}, \\ Na_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa.)}, \\ K_2CO_{3(\kappa$	373-473 K [NiCO _{3(K.)} , Na ₂ CO _{3(K.)} , CO _{2(r.)}] 473-573 K [Na ₂ CO _{3(K.)} , CO _{2(r.)}] 573-1973 K [$-$ $-$, K ₂ CO _{3(K.)}] 1973-2073 K [Na ₂ CO _{3(K.)} , CO _{2(r.)}]	$\begin{array}{c} 373-573 \ K\\ [C_{(\kappa.)}, \ CO_{2(r.)},\\ Na_2CO_{3(\kappa.)}]\\ 573-1273 \ K\\ []],\\ CO_{(r.)}]\\ 1273-1573 \ K\\ [CO_{2(r.)},\\ Na_2CO_{3(\kappa.)},\\ K_2CO_{3(\kappa.)},\\ CO_{(r.)}] \end{array}$	1673-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	2073-3273 K [CO _{2(r.)} , CO _(r.)]	1573-3273 К [CO _{2(г.)} , CO _(г.)]	

Ралио		Тем	пературные инт	ервалы фазового	о распределения ра	дионуклидов [о	образованные соединения]		
тадио- нуклилы	кон	денсированная ф	раза	газо	конденсированная	фаза	I	азообразная фаза	
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	373-573 K $[UO_2Cl_{2(K.)}]$ 573-873 K $[UO_2Cl_{2(K.)},$ NaUO _{3(K.)}] 873-1373 K $[NaUO_{3(K.)},$ Na_3UO _{4(K.)} , Na_2UO _{4(K.)}]	$\begin{array}{c} 373\text{-}1073 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}] \\ 1073\text{-}1173 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{Na}_2\text{UO}_{4(\kappa.)}] \\ 1173\text{-}1373 \text{ K} \\ [] , \\ \text{CaUO}_{4(\kappa.)}, \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \\ 1373\text{-}1473 \text{ K} \\ [\text{Na}_2\text{UO}_{4(\kappa.)}, \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 373-473 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}] \\ 473-573 \text{ K} \\ [\text{UO}_2\text{Cl}_{2(\kappa.)}, \\ \text{UO}_{2(\kappa.)}] \\ 573-673 \text{ K} \\ [] , \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \\ 673-973 \text{ K} \\ [\text{UO}_{2(\kappa.)}, \\ \text{NaUO}_{3(\kappa.)}] \\ 973-1173 \text{ K} \\ [] , \\ \text{Na}_3\text{UO}_{4(\kappa.)}] \\ 1173-1373 \text{ K} \\ [] , \\ \text{Na}_2\text{UO}_{4(\kappa.)}] \end{array}$	1373-1673 К [NaUO _{3(к.)} , Na ₃ UO _{4(к.)} , Na ₂ UO _{4(к.)} , UO _{3⁻(г.)}]	1473-1973 К [Na2UO _{4(к.)} , NaUO _{3(к.)} , UO ₃ - (г.), Na3UO _{4(к.)}]	$\begin{array}{c} 1373\text{-}1473 \text{ K} \\ [UO_{2(\kappa.)}, \\ NaUO_{3(\kappa.)}, \\ Na_3UO_{4(\kappa.)}, \\ Na_2UO_{4(\kappa.)}, \\ UO_3^{-}(r.)] \\ 1473\text{-}1673 \text{ K} \\ [] , \\ CaUO_{4(\kappa.)}] \end{array}$	1673-3273 К [UO _{3[*](г.)}]	1973-3273 K [UO ₃ (r.)]	1673-3273 К [UO _{3⁻(г.)}]
³⁶ Cl	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	373-1073 К [NaCl _(к.) , KCl _(к.)]	$\begin{array}{c} 1073\text{-}1373 \ K \\ [NaCl_{(\kappa.)}, \\ KCl_{(\kappa.)}, \\ NaCl_{(\Gamma.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}, \\ KaCl_{2(\Gamma.)}, \\ K_2Cl_{2(\Gamma.)}] \\ 1373\text{-}1673 \ K \\ [], \\ Na_2Cl_{2(\Gamma.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1073\text{-}1173 \ K\\ [NaCl_{(\kappa.)}, \ KCl_{(\kappa.)}, \\ KCl_{(\Gamma.)}]\\ 1173\text{-}1973 \ K\\ [] , \ NaCl_{(\Gamma.)}, \\ NaKCl_{2(\Gamma.)}, \\ K_2Cl_{2(\Gamma.)}]\\ 1973\text{-}2273 \ K\\ [NaCl_{(\kappa.)}, \ KCl_{(\kappa.)}, \\ NaCl_{(\Gamma.)}, \ KCl_{(\Gamma.)}] \end{array}$	1073-1573 К [NaCl _(к.) , KCl _(г.) , NaCl _(г.) , KCl _(г.) , NaKCl _{2(г.)} , K ₂ Cl _{2(г.)} , Na ₂ Cl _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 1673\text{-}2073 \text{ K} \\ [\text{NaCl}_{(r.)}, \text{ KCl}_{(r.)}, \\ \text{NaKCl}_{2(r.)}, \\ \text{K}_2\text{Cl}_{2(r.)}, \\ \text{Na}_2\text{Cl}_{2(r.)}] \\ 2073\text{-}2473 \text{ K} \\ [\text{NaCl}_{(r.)}, \text{ KCl}_{(r.)}, \\ \text{HCl}_{(r.)}] \\ 2473\text{-}2773 \text{ K} \\ [] , \text{NiCl}_{(r.)}, \\ \text{Cl}_{(r.)}] \\ 2773\text{-}3273 \text{ K} \\ [] , \text{Cl}_{(r.)}] \end{array}$	2273-2373 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.)] 2373-3273 K [— —, NiCl _(r.) , Cl _(r.) , Cl ⁻ _(r.)]	1573-2073 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.) , NaKCl ₂ (r.), K ₂ Cl ₂ (r.), Na ₂ Cl ₂ (r.)] 2073-2473 K [NaCl _(r.) , KCl _(r.)] 2473-2773 K [— —, Cl _(r.) , NiCl _(r.)] 2773-3273 K [— —, Cl ⁻ (r.)]

Ралио		Тем	ипературные инт	ервалы фазового	рвалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]					
Гадио-	кон	денсированная о	раза	газо	конденсированная	фаза]	газообразная фаза		
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	
⁴¹ Ca	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 673-1573 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1173 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1173-1473 К [— —, CaUO _{4(к.)}] 1473-2473 К [CaO _(к.)]	373-773 К [CaCO _{3(к.)}] 773-1073 К [CaCO _{3(к.)} , CaO _(к.)] 1073-1473 К [CaO _(к.)] 1473-1673 К [CaO _(к.) , CaUO _{4(к.)}] 1673-1773 К [CaO _(к.)]	1573-1973 К [CaO _(к.) , Ca(OH) _{2(г.)} , CaOHCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 2473\text{-}2673 \ K \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(r.)}, \\ CaCl_{(r.)}, \ CaO_{(r.)}, \\ Ca_{(r.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1773-1973 \ K \\ [CaO_{(\kappa.)}, \\ CaCl_{2(r.)}] \\ 1973-2173 \ K \\ [, \\ CaCl_{(\Gamma.)}, \\ CaCl_{(\Gamma.)}] \\ 2173-2373 \ K \\ [\\ , CaO_{(\Gamma.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1973\text{-}2473 \text{ K} \\ [Ca(OH)_{2(r.)}, \\ CaOHCl_{(r.)}, \\ CaOH(r.), \\ CaCl_{2(r.)}] \\ 2473\text{-}3273 \text{ K} \\ [][,CaCl_{(r.)}, \\ Ca_{(r.)}, CaO_{(r.)}] \end{array}$	2673-3273 К [CaCl _{2(г.)} , CaCl _(г.) , Ca _(г.) , CaO _(г.)]	2373-3273 K [CaCl _{2(r.)} , CaCl _(r.) , Ca _(r.) , CaO _(r.)]	
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	373-1873 К [PuO _{2(к.)}]	373-2473 К [PuO _{2(к.)}]	373-1873 К [PuO _{2(к.)}]	1873-2173 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	2473-2673 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}]	1873-2173 К [PuO _{2(к.)} , PuO _{2(г.)}] 2173-2373 К [— — ,PuO _(г.)]	2173-2573 К [PuO _{2(г.)}] 2573-3273 К [— —,PuO _(г.)]	2673-3273 К [PuO _{2(г.)} , PuO _(г.)]	2373-3273 K [PuO _{2(г.)} , PuO _(г.)]	
¹⁰ Be	373-473 К [BeO _(к.) , Be(OH) _{2(к.)}] 473-1573 К [BeO _(к.)]	373-2473 К [ВеО _(к.)]	373-2273 К [BeO _(к.)]	1573-1973 К [BeO(к.), Be(OH) _{2(г.)}]	$\begin{array}{c} 2473\text{-}2573 \ K\\ [BeO_{(\kappa.)}, BeO_{(r.)}]\\ 2573\text{-}2673 \ K\\ [], BeO_{(r.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ Be_{2}O_{2(r.)},\\ Be_{3}O_{3(r.)}]\end{array}$	$\begin{array}{c} 2273\text{-}2473\ K\\ [BeO_{(\kappa.)},\\ Be_3O_{3(r.)},\\ Be_{(r.)},\ BeO_{(r.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ Becl_{2(r.)},\\ Becl_{(r.)},\ Be_{(\kappa.)},\\ Be_2O_{2(r.)}]\\ 2473\text{-}2573\ K\\ [Be_3O_{3(r.)},\\ Be_{(r.)},\ BeO_{(r.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ Becl_{2(r.)},\\ Becl_{2(r.)},\\ Becl_{2(r.)},\\ Be_{2O_{2(r.)}}]\\ \end{array}$	1973-2573 К [Be(OH) _{2(г.)} , BeOHCl _(г.)] 2573-3073 К [— —, BeOH _(г.)] 3073-3273 К [— —,BeO _(г.) , Be _(г.)]	$\begin{array}{c} 2673\text{-}2873 \text{ K} \\ [BeO_{(r.)}, BeO_{(r.)}, \\ BeCl_{2(r.)}, \\ Becl_{(r.)}, \\ Be_{2}O_{2(r.)}, \\ Be_{3}O_{3(r.)}] \\ 2873\text{-}2973 \text{ K} \\ [BeO_{(r.)}, BeO_{(r.)}, \\ BeCl_{2(r.)}, \\ Becl_{(r.)}, \\ Becl_{(r.)}, \\ BeCl_{2(r.)}] \\ 2973\text{-}3273 \text{ K} \\ [BeO_{(r.)}, BeO_{(r.)}, \\ BeCl_{2(r.)}, \\ BeCl$	2673-2773 K [Be ₃ O _{3(r.)} , Be _(r.) , BeO _(r.) , BeCl ₂ (r.), BeCl _(r.) , Be ₂ O ₂ (r.)] 2773-2873 K [Be _(r.) , BeO _(r.) , BeCl ₂ (r.), BeCl ₂ (r.)	

Валио		Тем	ипературные ин	гервалы фазового	распределения рад	ионуклидов [об	разованные соедин	нения]	
гадио-	кон	денсированная о	раза	газоко	онденсированная ф	раза	I	азообразная фаза	
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон
¹⁰ Be						$\begin{array}{c} 2573-2673 \ K\\ [Be_{3}O_{3(r.)},\\ Be_{(r.)}, \ BeO_{(r.)},\\ BeCl_{2(r.)},\\ BeCl_{(r.)},\\ BeCl_{(r.)},\\ Be_{(\kappa.)},\\ Be_{2}O_{2(r.)}] \end{array}$			
⁵⁹ Ni	373-473 К [NiO _(к.) , Ni _(к.) , Ni(OH) _{2(к.)} , NiCO _{3(к.)}] 473-1573 К [NiO _(к.) , Ni _(к.)] 1573-1973 К [Ni _(к.)]	373-473 К [NiO _(к.) , NiCO _{3(к.)}] 473-2173 К [NiO _(к.)]	$\begin{array}{c} 373\text{-}873 \text{ K} \\ [\text{NiO}_{(\kappa.)}, \text{Ni}_{(\kappa.)}] \\ 873\text{-}1373 \text{ K} \\ [\text{Ni}_{(\kappa.)}, \\ \text{Ni}_3\text{C}_{(\kappa.)}] \\ 1373\text{-}1973 \text{ K} \\ [\text{Ni}_{(\kappa.)}] \end{array}$	1973-2273 K [Ni _(k.) , Ni _(r.)] 2273-2473 K [— —,NiOH _(r.) , NiH _(r.)] 2473-2773 K [— —, NiO _(r.) , NiCl _(r.) , Ni(OH) _{2(r.)}]	2173-2373 К [NiO _(к.) , Ni _(г.) , NiO _(г.)] 2373-2573 К [— —, Ni _(к.) , NiCl _(г.)] 2573-2673 К [Ni _(г.) , NiO _(г.) , Ni _(к.) , NiCl _(г.)]	$\begin{array}{c} 1973\text{-}2473 \text{ K} \\ [\text{Ni}_{(\text{K.})}, \text{Ni}_{(\text{r.})}] \\ 2473\text{-}2773 \text{ K} \\ [] , \\ \text{NiCl}_{(\text{r.})}] \end{array}$	2773-3273 K [Ni(r.), NiOH(r.), NiH(r.), NiO(r.), NiCl(r.), Ni(OH) _{2(r.)}]	2673-3273 K [Ni _(г.) , NiO _(г.) , NiCl _(г.)]	2773-3273 K [Ni _(r.) , NiCl _(r.) , NiO _(r.)]
¹³⁷ Cs, ¹³⁴ Cs	373-973 К [CsCl _(к.)]	373-873 К [CsNO _{3(к.)} , CsCl _(к.)] 873-1073 К [CsCl _(к.) , CsCl _(г.)]	373-873 К [CsCl _(к.)]	973-1073 K [CsCl _(κ.) , CsCl _(r.)] 1073-1373 K [— —,CsOH _(r.) , KCsCl _{2(r.)} , NaCsCl _{2(r.)} , CsOH _{(κ.})] 1373-1573 K [— —,Cs(r .)] 1573-1673 K [CsCl _{(κ.}),CsCl _(r.) , CsOH _(r.) , KCsCl _{2(r.)} , NaCsCl _{2(r.)} , NaCsCl _{2(r.)} , Cs(r .)]	1073-1673 К [CsCl(к.), CsCl(г.), NaCsCl ₂ (г.), KCsCl ₂ (г.)] 1673-1873 К [— —, Cs (г.)] 1873-2073 К [— —, CsO (г.)]	$\begin{array}{c} \hline & \\ 873-1073 \ K \\ [CsCl_{(\kappa.)}, \\ CsCl_{(r.)}] \\ 1073-1573 \ K \\ []],Cs_{(r.)}, \\ KCsCl_{2(r.)}, \\ NaCsCl_{2(r.)}] \\ 1573-1973 \ K \\ [CsCl_{(r.)}, Cs_{(r.)}, \ KCsCl_{2(r.)}] \\ 1573-2273 \ K \\ [CsCl_{(r.)}, Cs_{(r.)}] \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1673-1873 \ K \\ [CsCl_{(r.)}, \\ CsOH_{(r.)}, \\ KCsCl_{2(r.)}, \\ NaCsCl_{2(r.)}, \\ Cs_{(r.)}] \\ 1873-2473 \ K \\ [CsCl_{(r.)}, \\ CsOH_{(r.)}, \\ CsOH_{(r.)}, \\ CsOH_{(r.)}, \\ 2473-2773 \ K \\ []] \\ 2773-3273 \ K \\ []] \ \\ CsO_{(r.)}] \end{array}$	2073-2373 K [CsCl _(r.) , Cs _(r.) , CsO _(r.)] 2373-3273 K [— —,Cs ⁺ (r.)]	2273-3273 K [CsCl _(г.) , Cs _(г.) , Cs ⁺ _(г.)]

Валио		Тем	ипературные инт	гервалы фазовог	ервалы фазового распределения радионуклидов [образованные соединения]						
Радио-	кон	денсированная (фаза	газол	конденсированная	фаза	Га	взообразная фаза			
пуклиды	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон	пары воды	воздух	аргон		
⁹⁰ Sr	373-973 К [SrCO _{3(к.)}] 973-1173 К [SrCO _{3(к.)} , srO _(к.)] 1173-1573 К [— —, Sr(OH) _{2(к.)}]	373-973 К [SrCO _{3(к.)}] 973-2073 К [SrCO _{3(к.)} , SrO _(к.)] 2073-2473 К [SrO _(к.)]	373-973 К [SrCO _{3(к.)}] 973-1573 К [SrCO _{3(к.)} , SrO _(к.)]	1573-1773 K [SrCO _{3(k.)} , Sr(OH) _{2(r.)} , SrOHCl _(r.)] 1773-1973 K [SrO _(K.) , Sr(OH) _{2(r.)} , SrOHCl _(r.) , SrOHCl _(r.) , SrOH _(r.)]	2473-2673 K [SrO _(K.) , SrO _(Γ.) , SrO _(Γ.) , SrCl _(Γ.) , Sr _(Γ.)]	$\begin{array}{c} 1573-1773 \ K \\ [SrCO_{3(K.)}, \\ SrO_{(K.)}, \\ SrCl_{2(\Gamma.)}] \\ 1773-1973 \ K \\ [SrO_{(K.)}, \\ SrCl_{2(\Gamma.)}, \\ SrCl_{(\Gamma.)}, \\ SrCl_{(\Gamma.)}, \\ SrCl_{(\Gamma.)}] \\ 1973-2373 \ K \\ []] \\ SrO_{(\Gamma.)}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1973\text{-}2373 \text{ K} \\ [Sr(OH)_{2(r.)}, \\ SrOHCl_{(r.)}, SrCl_{2(r.)}, \\ SrOH_{(r.)}] \\ 2373\text{-}3273 \text{ K} \\ [] , SrO_{(r.)}, Sr \\ _{(r.)}, SrCl_{(r.)}] \end{array}$	2673-3273 K [SrO _(r.) , SrO _(r.) , SrCl _(r.) , Sr _(r.)]	2373-3273 K [SrCl _{2(r.)} , SrCl _(r.) , Sr (r.), SrO _(r.)]		
²⁴¹ Am, ²⁴³ Am	373-1573 К [AmO _{2(к.)}] 1573-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	373-2473 К [AmO _{2(к.)}]	373-1473 К [AmO _{2(к.)}] 1473-2373 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)}]	2373-2773 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2473-2873 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2373-2673 К [AmO _{2(к.)} , Am ₂ O _{3(к.)} , Am _(г.)]	2773-3273 K [Am _(r.)]	2873-3273 К [Ат _(г.)]	2673-3273 К [Ат _(г.)]		
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	373-873 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , Eu- OCl _(к.)] 873-1673 К [— —, EuO _(к.)] 1673-1873 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.)]	373-473 К [EuOCl _(к.)] 473-1273 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , Eu- OCl _(к.)] 1273-1873 К [— —, EuO _(к.)] 1873-2473 К [EuO _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)}]	373-773 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , Eu- OCl _(к.)] 773-1173 К [— —, EuO _(к.)] 1173-1873 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.)]	$\begin{array}{c} 1873-1973 \ K \\ [Eu_2O_{3(k.)}, \\ EuO_{(k.)}, \\ EuO_{(r.)}] \\ 1973-2073 \ K \\ [] ,Eu_{(r.)}] \\ 2073-2173 \ K \\ [Eu_2O_{3(k.)}, \\ EuO_{(r.)}, Eu_{(r.)}] \end{array}$	2473-2673 К [EuO _(к.) , Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(г.)]	1873-1973 К [Eu ₂ O _{3(к.)} , EuO _(к.) , EuO _(г.)] 1973-2373 К [— —, Eu _(г.)]	2173-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]	2673-3273 К [EuO _(г.) , Eu _(г.)]	2373-3273 K [EuO _(r.) , Eu _(r.)]		

Приложение Б. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия для разных систем

Таблица Б.1. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы радиоактивный графит – пары воды

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
1	$2C_{(\kappa)}+2H_2O=CH_4+CO_2$	373-573	0,7	-1,6·10 ³	0,06	27,1
2	$C_{(\kappa)}$ + H_2O = CO + H_2	573-873	14,04	$-1,4.10^{4}$	0,5	403,3
3	С(к.)+2H2O=CO2+2H2	373-873	12,366	-11338,7	0,129386	67,11184
4	CH ₄ +2H ₂ O=CO ₂ +4H ₂	573-773	25,1	$-2,1\cdot10^{4}$	0,1	118,3
5	$CH_4+H_2O=CO+3H_2$	573-973	29,7	-2,6.104	0,1	82,7
6	$CO_2+CH_4=2CO+2H_2$	773-973	34,09	$-3,1\cdot10^{4}$	0,01	16,4
7	CO ₂ +H ₂ =CO+H ₂ O	873-2573	2,3362	-4161,41	0,044432	65,33821
8	CO ₂ +H ₂ O=CO+2OH	2573-3273	-2,9526	27095,62	0,42412	1228,228
9	$2UO_2Cl_{2(\kappa.)}$ + H ₂ =UO _{2(\kappa.)} +2HCl	573-873	67,5	-147834,2	0,96	670,4
10	$UO_{2(\kappa.)}+CaCO_{3(\kappa.)}=CaUO_{4(\kappa.)}+CO$	873-1273	19,5	-21331,8	0,01	17,3
11	$CaUO_{4(\kappa)}+H_2=UO_{2(\kappa)}+Ca(OH)_2$	1273-1673	8,8	-34815	0,01	17,1
12	UO _{2(к.)} +CO ₂ =UO ₃ +CO	1673-1873	21,3	-63941,9	0,08	142,2
13	$UO_{2(\kappa)}+2CO_{2}=UO_{3}+2CO+O^{+}$	1673-1873	-40,241	-50741,4	1,581	2795,179
14	$UO_{2(\kappa)}+CO_2=UO_2^++CO+O^-$	1673-1873	35,56	-179326	0,069	123,2461
15	$UO_{2(\kappa)}=UO_2$	1673-1873	19,29	-69808	0,05	103,05
16	$2UO_3 = 2UO_2 + O_2$	1973-3273	16,7	-80017,7	0,03	93,7
17	$UO_3+CO_2=UO_2+CO+2O$	1973-3273	34,5	-134821	0,01	38,8
18	$2UO_3 = 2UO_2^+ + O_2 + 2e^-$	1973-3273	29,05	-216207,07	0,11	281,736
19	$UO_3+CO_2=UO_2^++CO+2O^e^-$	1973-3273	37,739	-298285,60	0,270	684,6987
20	$UO_3+CO_2=UO_3^-+CO+O^+$	2273-2973	1,1	-116005	5,02	11906,6
21	$UO_3^-=UO_2^++O+2e^-$	2973-3273	29,657	-207419,7	0,058	182,3303
22	$UO_3^-=UO_2+O^-$	2973-3273	14,153	-112956	0,03	94,87864
23	$2UO_{3}^{-} = 2UO_{2}^{+} + O_{2} + 4e^{-}$	2973-3273	43,082	-353066,32	0,115	358,5911
24	$HCl+CO_2=Cl+CO+OH$	1973-3273	18,2	$-6,4.10^{4}$	0,01	28,2
25	$CaCO_{3(\kappa.)}+C_{(\kappa.)}=CaO_{(\kappa.)}+2CO$	873-1273	22,079	-26287,5	0,972157	1015,665
26	$CaUO_{4(K.)}+H_2=CaO_{(K.)}+UO_{2(K.)}+H_2O$	1173-1473	1,2	$-2,4\cdot10^{3}$	0,03	46,9
27	CaO _(K.) +H ₂ +CO ₂ =Ca(OH) ₂ +CO	1473-1873	10,8	$-3,5\cdot10^4$	0,03	54,4
28	$Ca(OH)_2 = CaOH^+ + OH^-$	1973-3073	12,5	$-9,5\cdot10^{4}$	0,01	42,4
29	Ca(OH) ₂ =CaOH+OH	1973-3073	14,2	$-5,4\cdot10^{4}$	0,01	38,5
30	Ca(OH) ₂ =Ca+2OH	1973-3273	25,7	-10 ⁵	0,01	48,8

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
31	$Ca(OH)_2 = Ca^+ + HO_2^- + H$	1973-3273	24	$-1,7\cdot10^{5}$	0,01	25,36
32	CaOH ⁺ =Ca ⁺ +OH	3073-3273	12,551	-55465,9	0,000842	2,670339
33	CaOH=Ca+OH	3073-3273	11,5	$-4,6\cdot10^{4}$	0,001	5,4
34	$PuO_{2(\kappa.)}=PuO_2$	1673-1873	20,582	-72436,28	0,066	117,1213
35	PuO ₂ =PuO+O	1973-3273	16,1	-72178,2	0,007	20,1
36	PuO ₂ =PuO ⁺ +O ⁻	1973-3273	14,9	-121977	0,002	6,6
37	BeO _(K.) +CO ₂ +H ₂ =Be(OH) ₂ +CO	973-1873	10,508	-30154,6	0,028792	38,39083
38	Be(OH) ₂ =BeOH+OH	2173-3273	15,9	$-6,6\cdot10^4$	0,02	65,2
39	Be(OH) ₂ =Be+2OH	2873-3273	28,157	-121399	0,017407	53,32269
40	$Be(OH)_2 = BeO+2H+O$	3073-3273	42,945	-177785	0,015332	48,60161
41	$2Ni(OH)_{2(\kappa.)}+2C_{(\kappa.)}=2NiO_{(\kappa.)}+CH_4+CO_2$	373-573	35,7	$-1,3 \cdot 10^4$	0,04	21,8
42	$NiCO_{3(\kappa.)}=NiO_{(\kappa.)}+CO_2$	373-573	19,7	$-7,3 \cdot 10^3$	0,01	6,4
43	3NiO(K.)+4CH4=Ni3C(K.)+8H2+3CO	673-973	117,1	-9,5.104	0,1	129,3
44	Ni ₃ C _(к.) +4CO ₂ =3NiO _(к.) +5CO	973-1173	19	-2,9.104	0,03	40,8
45	2Ni ₃ C _(к.) +3H ₂ +2CO ₂ =6NiH+4CO	1173-1373	104,8	-2,6.105	0,02	27,5
46	$2NiO_{(\kappa)}+H_2 = Ni(OH)_2+Ni$	1173-1473	27,914	-77484,8	0,056078	73,39391
47	$2NiO_{(\kappa)}+3H_2=2NiH+2H_2O$	1273-1473	28,7	-7,5.104	0,07	108,8
48	$2NiO_{(K.)}+H_2=2NiOH$	1273-1473	28,6	-8.104	0,05	81,2
49	NiO _(K.) +H ₂ =Ni+H ₂ O	1273-1673	20,1	-4,8.104	0,05	84,05
50	2NiH+CO ₂ =2Ni+H ₂ O+CO	1473-2573	14,5	-2,3.104	0,06	123,6
51	Ni(OH)2+H2=Ni+2H2O	1473-2173	12,2	-1,8.104	0,04	81,17
52	2NiOH+H ₂ =2Ni+2H ₂ O	1573-2573	11,1	-1,5.104	0,05	107,6
53	NiH=Ni+H	2573-3273	12,6	-3,6.104	0,01	36,1
54	NiOH=Ni+OH	2573-3273	13,7	-4,1.104	0,02	60,5
55	CsCl(ĸ.)=CsCl	573-973	16,1	-2,2.104	0,3	234,7
56	CsCl+CO ₂ +H ₂ =CsOH+CO+HCl	973-1273	4,6	-2.104	0,009	11,03
57	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	973-1573	8,7	-5,6.104	0,01	13,8
58	CsOH=Cs ⁺ +OH ⁻	1273-1573	10,03	-6,9.104	0,009	13,1
59	$SrCO_{3(\kappa.)}+H_2=SrO_{(\kappa.)}+CO+H_2O$	873-1373	22,6	$-3,1.10^{4}$	0,2	319
60	SrCO _{3(K.)} +H ₂ =Sr(OH) ₂ +CO	1273-1573	28,4	-5,8.104	0,1	175,4
61	$SrO_{(\kappa.)}+H_2+CO_2=Sr(OH)_2+CO$	1373-1573	11,4	$-3,2.10^{4}$	0,04	65,8
62	$Sr(OH)_2 = SrOH^+ + OH^-$	1573-2573	11,1	$-8,7\cdot10^{4}$	0,02	41,1
63	$Sr(OH)_2 = SrOH + OH$	1873-2573	13,08	-5·10 ⁴	0,01	31,9
64	Sr(OH) ₂ =Sr ⁺ +HO ₂ ⁻ +H	1873-3273	22,3	-1,6.105	0,01	27,2
65	Sr(OH) ₂ =Sr+2OH	1873-3273	24,08	$-9,7.10^{4}$	0,01	43,3
66	Sr(OH) ₂ =SrO ⁺ +OH ⁻ +H	1873-3273	25,8	-1,5·10 ⁵	0,014	34,71
67	Sr(OH) ₂ =SrO+H ₂ O	1873-3273	9,6	$-3,7.10^{4}$	0,02	58,1

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
68	SrOH ⁺ =Sr ⁺ +OH	2573-3273	13,4	$-1,4\cdot10^{5}$	0,5	1498,6
69	SrOH=Sr ⁺ +OH ⁻	2973-3273	10,2	$-9,1.10^{4}$	0,003	10,7
70	SrOH=Sr+OH	2973-3273	11,1	-4,6·10 ⁴	0,005	17
71	$SrOH = SrO^+ + H$ -	2973-3273	13,6	-1,1.105	3.10-4	1,1
72	SrOH=SrO+H	2973-3273	13,09	-5,1.104	0,02	87,81
73	$2AmO_{2(\kappa)}+CO_2=Am_2O_{3(\kappa)}+CO+O$	1673-1873	25,125	-51955,953	2,94	5196,2
74	Am ₂ O _{3(к.)} +3H ₂ =2Am+3H ₂ O	1973-2473	31,9	-174011	0,22	468,9
75	$5Eu_{2}O_{3(\kappa.)}+2UO_{2}Cl_{5(\kappa.)}+3C_{(\kappa.)}=$ =10EuOCl _(k.) +2UO _{2(k.)} +2CO ₂ +CO	373-573	82,016	-70914,1	5,116021	2310,947
76	$2EuOCl_{(\kappa.)}+C_{(\kappa.)}+H_2O=$ $=2EuO_{(\kappa.)}+2HCl+CO$	673-873	40,9	-6,7·104	0,5	387,02
77	$EuOCl_{(K.)}=EuO_{(K.)}+Cl$	873-1573	18,03	-5,1.104	0,03	36,6
78	$2EuO_{(\kappa.)}+H_2=2Eu^++2OH^-$	1573-1873	45,526	-277706	0,081394	139,3548
79	EuO _(K.) =EuO	1573-1873	17,440	-61970,8	0,028387	48,60195
80	$EuO_{(\kappa)}+H_2=Eu+H_2O$	1573-1873	15,063	-59242,3	0,049539	84,81483
81	Eu+CO ₂ =EuO+CO	1973-2873	5,8	-6,5.103	0,01	32,6
82	EuO=Eu ⁺ +O ⁻	2873-3273	-12,1	105	0,01	37,6

Таблица Б.2. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO – C – NaCl – KCl – пары

воды

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
1	С(к.)+2H2O=CO2+2H2	373-573	12,039	-11199,5	0,128878	58,21537
2	$C_{(\kappa.)}+2H_2O=CH_4+CO_2$	373-573	0,7541	-1665,72	0,074058	33,45241
3	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	573-773	16,693	-12451,5	0,847474	557,712
4	$CH_4+H_2O=CO+3H_2$	573-973	29,734	-26528,8	0,112856	82,77032
5	CO ₂ =CO+O	773-3273	16,123	-60027,3	0,760198	1179,497
6	$UO_2Cl_{2(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}+CO_2=NaUO_{3(\kappa.)}+CO+3Cl$	973-1373	57,203	-146454	0,149451	171,4506
7	$UO_2Cl_{2(\kappa)}+CaCO_{3(\kappa)}=CaUO_{4(\kappa)}+CO+2Cl$	973-1173	62,976	-121098	0,545644	580,384
8	$UO_2Cl_{2(\kappa)}+2NaCl_{(\kappa)}+CO_2+2H_2=Na_2UO_{4(\kappa)}+4Cl+CH_4$	1173-1373	35,286	-165004	0,575769	728,4269
9	$CaUO_{4(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaUO_{3(\kappa.)}+CaO_{(\kappa.)}+Cl$	1173-1373	9,2621	-42738,1	0,127357	161,1239
10	$CaUO_{4(\kappa.)} + 2NaCl_{(\kappa.)} + CO_2 = Na_2UO_{4(\kappa.)} + CaO_{(\kappa.)} + Cl + CO$	1173-1373	21,168	-92131,7	0,097782	123,7077
11	$NaUO_{3(\kappa.)}+ CaCO_{3(\kappa.)}= CaUO_{4(\kappa.)}+Na+CO+O$	1373-1573	49,978	-112813	0,051129	74,96543
12	$NaUO_{3(\kappa)}=UO_{3}+Na^{+}$	1473-1673	35,900	-93284	0,043863	68,71707

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
13	$C_{2}UO_{4(x)} = UO_{2} + C_{2}O^{+}$	1573-1773	42 279	-159055	0.027844	46 41 648
14	$\frac{1}{100^{-1}} = 100^{-1}$	2873-3273	0 7073	-22581.2	0.111212	340 6664
15		1073-1573	12 172	-21536.2	0.108395	139 7836
16	$\frac{1}{NaCl_{(k,r)} - KCl_{(k,r)} - KCl_{(k,$	1073-1573	24 257	-42280 5	0.228001	294 0248
10	$NaCl_{(k)} + KCl_{(k)} = NaKCl_2$	1073-1473	10 921	-19660 3	0.193685	241 9638
18	$\frac{2NaCl_{(K)} + Na2Cl_2}{2NaCl_{(K)} + Na2Cl_2}$	1073-1473	9.9793	-19988	0.182187	227,5996
19	$\frac{1}{NaCl_{(K)} + 2KCl_{(K)} = K_2Cl_2 + NaCl_2}$	1073-1473	16.823	-40384.5	0.763521	953,8375
20	$2NaCl_{(k)} + H_2 = 2HCl + 2Na$	1073-1573	34,904	-90163.7	0.217954	281.0677
21	$\frac{KCl_{(K)}}{KCl} = KCl$	1073-1573	12.084	-20744.3	0.119611	154.2475
22	$KCl_{(\kappa)} + 2NaCl_{(\kappa)} = Na_2Cl_2 + KCl$	1073-1473	22,211	-40906,8	0,29323	366,3215
23	$2\text{KCl}_{(\kappa)}$ +H ₂ =2HCl+2K	1073-1573	33,964	-92001,2	0,242783	313,0868
24	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1473-1973	13,418	-22661,5	0,012913	21,91989
25	NaKCl ₂ +H ₂ =2HCl+Na+K	1473-2273	23,56	-71407,2	0,011764	21,39788
26	NaKCl ₂ +2Cu _(K.) =2CuCl+Na+K	1673-2273	37,888	-108554	0,069459	134,9151
27	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1473-1973	14,421	-23089,5	0,013462	22,85096
28	Na ₂ Cl ₂ +K ₂ Cl ₂ =2KCl+2NaCl	1473-1973	28,348	-44385,9	0,027368	46,45548
29	Na ₂ Cl ₂ +H ₂ =2HCl+2Na	1473-2273	24,944	-70124	0,012379	22,51617
30	Na ₂ Cl ₂ +2Cu _(K.) = 2CuCl+2Na	1673-2273	39,271	-107268	0,070011	135,988
31	$K_2Cl_2=2KCl$	1473-1973	13,927	-21296,4	0,013906	23,60454
32	$K_2Cl_2+H_2=2HCl+2K$	1473-2273	23,684	-71747	0,012409	22,57009
33	$K_2Cl_2+2Cu_{(\kappa.)}=2CuCl+2K$	1673-2273	38,01	-108890	0,069638	135,2638
34	Na ₃ Cl ₃ =3NaCl	1473-1673	27,847	-41450,6	0,036743	57,56279
35	Na ₃ Cl ₃ +K ₂ Cl ₂ =2KCl+3NaCl	1473-1673	41,828	-62832,4	0,049415	77,41517
36	Na ₃ Cl ₃ +H ₂ =2HCl+NaCl+2Na	1473-1673	38,404	-88541	0,035987	56,37792
37	NaCl+Cu _(K.) =CuCl+Na	1973-2473	10,961	-39013,8	0,819434	1805,414
38	2NaCl+H ₂ O=2HCl+2Na+O	1973-3273	25,641	-108200	0,003814	9,642892
39	NaCl=Na+Cl	2373-3273	12,051	-50554,9	0,00296	8,226246
40	NaCl=Na ⁺ +Cl ⁻	2473-3273	9,5832	-67942,1	0,002579	7,319889
41	KCl+ Cu _(k.) =CuCl+K	1973-2473	10,581	-40727,6	0,819113	1804,706
42	$2KCl+H_2O = 2HCl+2K+O$	1973-3273	24,896	-111662	0,006081	15,37534
43	KCl=K+Cl	2373-3273	11,684	-52302,5	0,004733	13,15091
44	KCl=K ⁺ +Cl ⁻	2473-3273	9,1878	-60354,3	0,001023	2,902653
45	$2CuCl+ H_2O = 2HCl+2Cu+O$	2473-3273	27,201	-98705,9	0,004874	13,83121
46	CuCl=Cu+Cl	2473-3273	12,827	-45798	0,005563	15,78707
47	CuCl=Cu ⁺ +Cl ⁻	2473-3273	10,307	-93081,7	0,001294	3,673341
48	$CaCO_{3(\kappa.)}=CaO_{(\kappa.)}+CO+O$	773-1473	25,716	-72303,5	4,093947	4301,762
49	$CaCO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}+2H_2=CaCl_{2(\kappa.)}+2Na+CO+2H_2O$	773-1073	52,647	-98909,9	0,179272	161,8006

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
50	$C_{a}CO_{2(n)}+H_{a}-C_{a}(OH)_{2(n)}+CO$	773-1073	7 3749	-13529.9	0.282029	254 5426
51	$C_{2}CO_{2(k)}+IJO_{2}CI_{2(k)}=C_{2}IJO_{4(k)}+5CI_{2}+CO_{2(k)}$	1373-1573	82 488	-224821	0.018772	27 52321
52	$\frac{CaCl_{3(k,1)} + CO_{2}Cl_{3(k,2)} - CuCO_{4(k,1)} + CO_{2}Cl_{3(k,2)} - CuCO_{4(k,1)} + CO_{2}Cl_{3(k,2)} - CuCO_{4(k,2)} - CUCO_{4(k,2)} + CO_{2}Cl_{3(k,2)} - CUCO_{4(k,2)} - CU$	1073-1473	25 525	-78345.4	0.090947	113 617
53	$CaCl_{2(k)} + UO_{2}Cl_{5(k)} + 2CO_{2} = CaUO_{4(k)} + 7Cl_{2} + 2CO_{2}$	1373-1573	90.813	-283261	0.020145	29 53612
54	$\frac{Ca(OH)_{2(k,j)} + CO_{2}CO$	1073-1473	9.7202	-6362.04	0.175989	219.8563
55	$Ca(OH)_{2(k)} + UO_{2}Cl_{5(k)} + CO_{2} = CaUO_{4(k)} + 5Cl_{2} + H_{2}O_{2} + CO_{2}$	1373-1573	74.513	-210586	0.042498	62.31137
56	$\frac{CaUO_{4(\kappa)} + CaUO_{4(\kappa)}}{CaUO_{4(\kappa)} = CaO_{4(\kappa)} + UO_{3}}$	1173-1373	20.391	-64586.1	0.097311	123.1114
57	$CaO_{(\kappa)}$ +H ₂ + NaCl(окнд.)=CaOHCl+NaH	1473-1773	20.093	-67874.8	0.094526	152.3217
58	СаО _(к.) + 2NaCl(окнд.)=CaCl ₂ +2Na+O	1473-1773	53,226	-157463	0,141872	228,6157
59	$CaO_{(K,)}+H_2+CO_2=Ca(OH)_2+CO$	1473-1773	10,885	-35768,7	0,027384	44,12645
60	$2CaUO_{4(K_{1})}+Na_{2}Cl_{2}+H_{2}=2CaOHCl+2Na^{+}+2UO_{3}^{-}$	1573-1773	81	-237602	0,081708	136,209
61	$CaUO_{4(\kappa)} + Na_2Cl_2 = CaCl_2 + 2Na^+ + UO_3^- + O^-$	1573-1773	64,513	-246247	0,052215	87,04297
62	$CaUO_{4(\kappa)}+H_2+2CO_2=Ca(OH)_2+UO_3^{-}+2CO+O^{-}$	1573-1773	55,604	-159315	3,263835	5440,875
63	CaCl ₂ +H ₂ +CO ₂ =CaOHCl+CO+HCl	1773-2373	5,4069	-14224,2	0,013207	26,99366
64	$CaCl_2 + H_2 + 2CO_2 = Ca(OH)_2 + 2CO + 2Cl$	1773-2373	22,21	-83401,6	0,004873	9,959676
65	CaCl ₂ =CaCl+Cl	1773-2373	14,059	-60043,2	0,004339	8,683879
66	CaCl ₂ +H ₂ +CO ₂ =CaOH+CO+2Cl+H	1773-2373	32,106	-127771	0,003616	7,390073
67	CaOHCl+NaCl=CaCl ₂ +NaOH	2373-3073	-0,9556	-7881,96	0,002862	7,710137
68	CaOHCl=CaOH+Cl	2373-3273	12,797	-59476,2	0,001866	5,186617
69	CaOHCl=Ca+OH+Cl	2373-3273	24,384	-106295	0,003794	10,54231
70	CaOHCl=CaO+HCl	2373-3273	12,061	-60431,4	0,036142	100,4317
71	Ca(OH) ₂ + NaCl =CaCl+Na+2OH	2373-3273	26,869	-101794	0,016819	46,73598
72	Ca(OH) ₂ =CaOH+2OH	2373-3273	20,01	-82691	0,459134	1275,86
73	Ca(OH) ₂ =Ca+2OH	2373-3273	25,712	-101135	0,013131	36,48842
74	Ca(OH) ₂ =CaO+OH+O	2373-3273	35,287	-137805	0,509149	1414,843
75	CaCl ₂ =CaCl+Cl	3073-3273	13,975	-59846,3	0,007628	24,18113
76	CaCl ₂ +H ₂ O=CaOH+2Cl+H	3073-3273	29,294	-125357	0,010102	32,02237
77	CaCl ₂ =Ca+2Cl	3073-3273	24,872	-109742	0,024589	77,94386
78	$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl$	3073-3273	14,683	-72480,3	0,051502	163,2547
79	$PuO_{2(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=PuOCl_{(\kappa.)}+Na+O$	873-1873	29,479	-102208	0,278688	350,9428
80	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	1673-2273	20,148	-72152,1	0,084629	164,3817
81	$2PuO_{2(\kappa.)}=Pu_2O_{3(\kappa.)}+O$	873-1873	20,188	-80227,8	0,411667	518,399
82	$PuO_{2(\kappa)}=PuO+O$	1873-2373	35,856	-143491	0,0742	155,9912
83	$PuOCl_{(\kappa.)}+CO_2=PuO_2+Cl+CO$	1873-2073	32,181	-104862	0,058886	115,8827
84	PuOCl _(K.) =PuO+Cl	1873-2073	30,089	-112745	0,052137	102,6018
85	$Pu_2O_{3(\kappa)}+CO_2=2PuO_2+CO$	1873-2073	37,943	-127807	0,119251	234,6784
86	$Pu_2O_{3(\kappa)} = 2PuO+O$	1873-2073	51,897	-207729	0,104053	204,7696

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
<u>рсакции</u> 87	ΡυΩ₂−ΡυΩ⊥Ω	2273_3273	16 135	-72254	0.007108	19 32313
88	$\frac{1}{Be(OH)_{2(n)}-BeO(n)+H_{2}+O}$	373-573	-27 974	-11741	0.089228	40 30487
89	$\frac{Be(OH)_{2(K,r)} - BeO(K,r) + H_2 + O}{BeO(K,r) + H_2 + O}$	1473-1773	10 289	-29791 7	0.015227	24 53744
90	$\frac{BeO(x_1)+Na(1)(x_2)+BeO(BH)(2+BeO)}{BeO(x_1)+Na(1)(x_2)+BaO(BH)(2+BeO)}$	1473-1773	30.453	-93862.9	0.061305	98 78816
91	$2Be(OH)_2 + Na_2Cl_2 = 2BeOHCl_2 + 2OH$	1473-3273	41.080	-131849	0.04768	103.7158
92	Be(OH) ₂ =BeOH+OH	1473-3273	16.234	-67407.8	0.036506	79,41098
93	$Be(OH)_2 + Na_2Cl_2 = BeCl_2 + 2Na + 2OH$	1473-3273	39,286	-133782	0,044862	97,58594
94	Be(OH) ₂ =Be+2OH	2673-3273	28,201	-121537	0,018117	53,49437
95	Be(OH) ₂ =BeO+OH+H	2673-3273	28,944	-123226	0,018811	55,54478
96	Be(OH) ₂ +NaCl=BeCl+2OH+Na	2673-3273	28,406	-123727	0,02057	60,73849
97	$2NiO_{(\kappa)} + C_{(\kappa)} = 2Ni_{(\kappa)} + CO_2$	373-873	20,147	-9086,74	0,800162	439,4048
98	$Ni_{(\kappa.)}+CO_2=NiO_{(\kappa.)}+CO$	873-1273	0,1736	-5768,42	0,007898	8,251612
99	$NiO_{(\kappa.)}+H_2=Ni_{(\kappa.)}+H_2O$	1273-1573	3,1967	2125,953	0,039162	55,21062
100	Ni _(K.) =Ni	1873-2373	15,152	-47192,2	0,034069	71,62277
101	Ni _(K.) +NaCl=NiCl+Na	1873-2373	13,802	-52701,5	0,02025	42,57085
102	$Ni_{(\kappa)}+H_2+CO_2=NiOH+CO+H$	1873-2373	19,952	-70150,5	0,019781	41,58669
103	2Ni _(к.) +H ₂ =2NiH	1873-2373	19,045	-74406	0,034721	72,9952
104	$Ni_{(\kappa)}+CO_2=NiO+CO$	1873-2373	18,275	-65128,3	0,044753	94,08389
105	Ni _(ĸ.) +2NaCl=NiCl ₂ +2Na	1873-2373	11,728	-57681,7	0,020976	44,09759
106	Ni _(K.) +H ₂ +2CO ₂ =Ni(OH) ₂ +2CO	1873-2473	9,3490	-35290	0,029597	62,22119
107	NiCl=Ni+Cl	2473-3273	13,114	-44343,2	0,013789	39,13227
108	NiOH=Ni+OH	2473-3273	13,732	-41174,5	0,022148	62,8555
109	NiH=Ni+H	2473-3273	12,653	-36773,8	0,0132	37,46048
110	NiCl ₂ =Ni+2Cl	2473-3273	27,325	-90138	0,003293	9,346654
111	Ni(OH) ₂ =Ni+2OH	2473-3273	28,625	-86122,3	0,028731	81,53794
112	NiCl+CO ₂ =NiO+CO+Cl	2473-3073	16,128	-62025,4	0,01954	53,76097
113	NiOH=NiO+H	2473-3073	12,626	-49181,9	0,010923	30,05176
114	NiH+CO ₂ =NiO+CO+H	2473-3073	-1,84	-34034,8	0,1183	325,4772
115	NiCl ₂ +CO ₂ =NiO+2Cl+CO	2473-3073	30,317	-107759	0,010264	28,24038
116	Ni(OH) ₂ =NiO+OH+H	2473-3073	27,534	-94167,2	0,017162	47,21762
117	NiO=Ni+O	3073-3273	14,977	-46140,1	0,001721	5,45567
118	CsCl _(K.) =CsCl	873-1973	-11,357	18276,81	0,18322	236,6408
119	$CsCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaCsCl_2$	873-1473	12,447	-20109,3	0,649734	728,2372
120	$CsCl_{(\kappa.)} + KCl_{(\kappa.)} = KCsCl_2$	873-1473	12,384	-20541,9	0,606199	679,4423
121	CsCl _(k.) +H ₂ +CO ₂ =CsOH+CO+Cl+H	1273-1573	29,12	-91186,9	0,089088	125,5945
122	NaCsCl ₂ =CsCl+NaCl	1473-1973	13,206	-22222,9	0,010967	18,6151

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
123	NaCsCl2+H2+CO2=CsOH+NaCl+Cl+CO+H	1473-2673	31 411	-95927 4	0.003547	6 984496
124	NaCsCl2=Cs+NaCl+Cl	1973-2673	24.465	-75925.8	0.001017	2,328905
125	NaCsCl2=Cs ⁺ +Na ⁺ +2Cl ⁻	1973-2673	31.525	-146677	0.001949	4.460422
126	$KCsCl_2 = CsCl+KCl$	1473-1973	12.968	-20714.5	0.012643	21.46039
127	KCsCl2+H2+CO2= CsOH+KCl+Cl+CO+H	1473-2673	31,167	-94410,1	0,004726	9,134015
128	$KCsCl_2 = Cs + KCl + Cl$	1973-2673	24,210	-74384,4	0,000764	1,747651
129	KCsCl ₂ =Cs ⁺ +K ⁺ +2Cl ⁻	1973-2673	30,885	-137575	0,001389	3,179654
130	CsCl+H2+CO2=CsOH+Cl+CO+H	1973-2673	18,312	-73908,8	0,002561	5,861294
131	CsCl=Cs+Cl	1973-3273	11,434	-54062	0,009293	23,4973
132	$CsCl = Cs^+ + Cl^-$	1973-3273	8,9155	-56891,6	0,002069	5,231698
133	CsCl+H2O=CsO+H2	2673-3273	8,968	-46128,6	0,312547	922,8763
134	CsOH=Cs+OH	2673-3273	11,986	-45124,2	0,003448	10,18248
135	CsOH=Cs ⁺ +OH ⁻	2673-3273	9,7410	-68709,8	0,004194	12,38518
136	CsOH=CsO+H	2673-3273	15,207	-64346,1	0,003317	9,793091
137	$SrCO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}=SrCl_{2(\kappa.)}+2Na+CO+O_2$	673-1273	40,365	-128934	5,632054	5122,403
138	$SrCO_{3(K.)} = SrO_{(K.)} + CO + O$	973-1473	36,534	-91495,2	0,305671	362,7631
139	$SrCO_{3(\kappa.)}+H_2=Sr(OH)_{2(\kappa.)}+CO$	1073-1473	12,092	-21486,7	0,171852	214,6878
140	$SrCO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}=SrCl_2+2Na+CO+O_2$	1473-1673	63,031	-165978	1,36722	2141,939
141	SrCO _{3(k.)} +H ₂ =SrOHCl+CO+OH	1473-1673	37,863	-90618,2	0,194686	305,0019
142	SrCO _{3(K.)} +H ₂ =Sr(OH) ₂ +CO	1473-1673	27,786	-57007,7	0,090389	141,6066
143	$SrCl_{2(\kappa)}+CO_2=SrO_{(\kappa)}+CO+2Cl$	1273-1473	26,563	-87923,9	0,047984	65,53253
144	$SrCl_{2(\kappa.)}+H_2+CO_2=Sr(OH)_{2(\kappa.)}+CO+2Cl$	1273-1473	19,339	-80998,4	0,07597	103,7527
145	$SrCl_{2(\kappa)} = SrCl_2$	1473-1673	14,969	-33113,1	0,083963	131,5398
146	$SrCl_{2(\kappa)} + H_2 + CO_2 = SrOHCl + CO + HCl$	1473-1673	20,316	-50268,2	0,088529	138,693
147	$SrCl_{2(\kappa)}+H_2+CO_2=Sr(OH)_2+CO+2Cl$	1473-1673	35,695	-117449	0,068943	108,0091
148	SrO (K.)+2NaCl(K.)=SrCl2+2Na+O	1473-1673	53,535	-151173	0,121446	190,2615
149	SrO $_{(\kappa.)}$ +H ₂ +NaCl $_{(\kappa.)}$ = SrOHCl+Na+H	1473-1673	31,059	-87127,6	0,064315	100,7587
150	$SrO_{(\kappa)}+H_2+CO_2=Sr(OH)_2+CO$	1473-1673	11,252	-32270,9	0,031943	50,04262
151	$Sr(OH)_{2(\kappa)}+2NaCl_{(\kappa)}=SrCl_2+2Na+H_2O+O$	1473-1673	52,270	-145285	1,390356	2178,185
152	$Sr(OH)_{2(\kappa)} + NaCl_{(\kappa)} = SrOHCl + NaOH$	1473-1673	27,866	-62240,8	0,162008	253,8086
153	$Sr(OH)_{2(\kappa)} = Sr(OH)_2$	1473-1673	15,936	-35835,5	0,112247	175,8501
154	SrCl ₂ +CO ₂ +H ₂ = SrOHCl+CO+HCl	1673-2473	5,2881	-17053,3	0,0042	8,501317
155	$SrCl_2 + 2CO_2 + H_2 = Sr(OH)_2 + 2CO + 2Cl$	1673-2473	22,597	-86735,5	0,004837	9,791009
156	SrCl ₂ =SrCl+Cl	1673-3273	12,931	-58540,4	0,008053	18,70723
157	SrCl ₂ +H ₂ +CO ₂ =SrOH+CO+2Cl+H	1673-3273	31,340	-127072	0,012806	29,74882
158	$SrCl_2+CO_2=SrO+CO+2Cl$	1673-3273	29,238	-121528	0,039788	92,42716
159	SrCl ₂ =Sr+2Cl	1673-3273	23,552	-108745	0,019667	45,6868

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
160	SrOHCl=SrCl+OH	2473-3273	12,444	-51999,4	0,00799	22,67477
161	SrOHCl= SrOH+Cl	2473-3273	12,076	-55806,5	0,001385	3,929371
162	SrOHCl= SrO+HCl	2473-3273	10,803	-51537,7	0,030257	85,87033
163	SrOHCl=Sr+OH+Cl	2473-3273	23,16	-102472	0,002639	7,489362
164	Sr(OH) ₂ +NaCl= SrCl+Na+2OH	2473-3273	25,315	-96874	0,016256	46,13436
165	Sr(OH) ₂ = SrOH+OH	2473-3273	12,891	-50114,1	0,010916	30,97871
166	Sr(OH) ₂ =SrO+OH+H	2473-3273	25,743	-100452	0,027864	79,07924
167	Sr(OH) ₂ =Sr+2OH	2473-3273	23,976	-96779,8	0,008529	24,20485
168	$2AmO_{2(\kappa)}=Am_2O_{3(\kappa)}+O$	1473-2273	29,938	-75766,7	0,513155	933,3675
169	Am ₂ O _{3(к.)} =2Am+3O	2273-2773	69,088	-338146	3,926574	9838,459
170	АтО _{2(к.)} =Ат+2О	2273-2773	49,702	-206707	3,786279	9486,935
171	$2EuOCl_{(\kappa.)}+CO_2=Eu_2O_{3(\kappa.)}+CO+2Cl$	973-1773	34,812	-82794,7	0,046592	60,48895
172	$EuOCl_{(\kappa.)}=EuO_{(\kappa.)}+Cl$	973-1473	18,024	-51860,6	0,028382	33,68345
173	$EuOCl_{(\kappa.)}+ NaCl_{(\kappa.)}+CO_2 = EuCl_{2(\kappa.)}+Na+CO+2O$	973-1273	52,413	-166701	0,432157	478,0618
174	$EuCl_{2(\kappa)}+CO_2 = EuO_{(\kappa)}+CO+2Cl$	1273-1473	26,714	-86134	0,074906	102,2998
175	$2EuCl_{2(\kappa)}+3CO_2=Eu_2O_{3(\kappa)}+3CO+4Cl$	1273-1773	52,211	-151400	0,09166	136,9434
176	$2EuO_{(\kappa.)}+CO_2=Eu_2O_{3(\kappa.)}+CO$	1473-1773	-0,3526	19634,77	0,057052	91,93399
177	EuOCl _(K.) =EuO+Cl	1773-2073	34,836	-112829	0,027045	51,74394
178	EuOCl _(к.) =Eu+O+Cl	1773-2073	47,308	-170758	0,036577	69,9795
179	$EuO_{(\kappa.)} = EuO$	1873-2273	17,030	-61196,6	0,094818	195,1819
180	EuO _(ĸ.) =Eu+O	1873-2273	29,428	-118980	0,1112	228,9044
181	Еи2О3(к.)=2ЕиО+О	1773-2173	52,396	-205993	0,10325	202,1383
182	Еи ₂ О _{3(к.)} =2Еи+3О	1773-2173	77,28	-321752	0,136704	267,6324
183	Eu+CO ₂ =EuO+CO	2173-2773	5,8283	-6580,25	0,012111	29,65545
184	EuO=Eu+O	2773-3273	11,974	-56724,2	0,01107	33,3028

Таблица Б.3. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO – C – NaCl – KCl –

атмосфера воздуха

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	CO ₂ =CO+O	1873-3273	18,022	-63920,5	0,009799	24,123
2	$UO_2Cl_{2(\kappa.)}+3NaCl_{(\kappa.)}+2CO_2=Na_2UO_{4(\kappa.)}+NaCl+4Cl+2CO$	1473-1673	119,59	-293813	0,994307	1557,72
3	$UO_2Cl_{2(\kappa.)}$ + $2NaCl_{(\kappa.)}$ + CO_2 = $NaUO_{3(\kappa.)}$ + $NaCl$ + $3Cl$ + CO	1473-1673	106,57	-242865	0,922964	1445,951
4	$UO_2Cl_{2(\kappa.)}+CaCO_{3(\kappa.)}=CaUO_{4(\kappa.)}+CO+2Cl$	1473-1673	102,50	-198679	0,468011	733,2036

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
5	$2UO_2Cl_{2(\kappa)}+CO_2=UO_3^++4Cl+CO+UO_2^+$	1473-1673	149,56	-397050	36,33233	56919,62
6	$2Na_2UO_{4(\kappa,)} = UO_3 + UO_2 + 4Na + 3O$	1673-1973	141,91	-425075	0,124946	226,4894
7	$2NaUO_{3(\kappa)} = UO_{3} + 2Na + UO_{2} + O$	1673-1973	86,766	-260268	0,085171	154,3883
8	$2CaUO_{4(\kappa)} = UO_3 + UO_2 + 2Ca + 3O$	1673-1973	118,58	-451679	0,013012	23,58692
9	$NaCl_{(\kappa.)}+CuO_{(\kappa.)}=CuCl_{(\kappa.)}+Na+O$	973-1373	33,511	-93725,4	0,465893	534,4751
10	NaCl _(к.) +KCl _(к.) =NaKCl ₂	1073-1473	10,926	-19665,5	0,191385	239,0897
11	2NaCl _(K.) =Na ₂ Cl ₂	1073-1573	9,7653	-19734,8	0,183855	237,0945
12	$NaCl_{(K,)} + 2KCl_{(K,)} = K_2Cl_2 + Na + Cl$	1073-1473	34,377	-91924,2	0,284879	355,8881
13	NaCl _(K.) + CuO _(K.) =CuCl+Na+O	1473-2373	39,305	-107656	0,388203	721,124
14	NaCl _(к.) =Na+Cl	2173-2373	22,13	-68343,5	0,090044	204,2732
15	NaCl _(K.) =NaCl	973-1973	12,153	-21645,7	0,210574	287,9754
16	NaCl _(K.) +KCl _(K.) =KCl+NaCl	973-2073	23,865	-42052,8	0,382291	535,5672
17	$\mathrm{KCl}_{(\kappa,)}+\mathrm{CuO}_{(\kappa,)}=\mathrm{CuCl}_{(\kappa,)}+\mathrm{K+O}$	973-1373	32,854	-94407,2	0,352579	404,4809
18	$KCl_{(K.)}$ + 2Na $Cl_{(K.)}$ = Na ₂ Cl_2 +KCl	1073-1573	21,863	-40495,2	0,29746	383,597
19	$2KCl_{(K.)}=K_2Cl_2$	1073-1473	10,324	-20228,1	0,19923	248,8904
20	$KCl_{(\kappa.)}+CuO_{(\kappa.)}=CuCl+K+O$	1473-2373	38,657	-108299	0,399472	742,0583
21	KCl _(K.) =K+Cl	2173-2373	21,398	-68791	0,09553	216,7196
22	$CuCl_{(\kappa.)}$ + $NaCl_{(\kappa.)}$ = $NaCl$ + $CuCl$	1373-1773	22,788	-42796	0,133616	207,6172
23	$CuCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCl+CuCl$	1373-1773	22,614	-41880,1	22,61482	-41880,1
24	$CuCl_{(\kappa.)}$ + $2NaCl_{(\kappa.)}$ = Na_2Cl_2 + $CuCl$	1373-1573	20,381	-40995,4	0,17782	260,7213
25	CuCl _(K.) =CuCl	1473-1773	11,162	-22038,8	0,050599	81,53631
26	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1473-1973	13,418	-22661,5	0,012902	21,90081
27	NaKCl ₂ =Cl+ NaCl+K	1473-2373	24,911	-74558,7	0,003941	7,321201
28	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1573-1973	14,400	-23051,8	0,011876	20,85363
29	Na ₂ Cl ₂ +KCl _(K.) =KCl+2NaCl	1573-2073	25,163	-41742,5	0,092042	165,572
30	$Na_2Cl_2+2CuO_{(\kappa.)}=2CuCl+2Na+2O$	1573-2173	70,986	-198543	0,645509	1188,201
31	$K_2Cl_2 + NaCl_{(K.)} = NaCl + 2KCl_{(K.)}$	1473-1973	3,1395	-3165,4	0,081518	138,3724
32	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-2073	13,911	-21270,9	0,01406	24,44805
33	$K_2Cl_2+CuCl_{(\kappa)}=CuCl+2KCl$	1473-2173	24,791	-42857,9	0,072779	129,4979
34	2NaCl+Cu ₂ O _(K.) =2CuCl+2Na+O	1973-2573	37,241	-128022	0,089872	201,895
35	NaCl=Cl+Na	2173-3273	12,041	-50526,5	0,003922	10,41995
36	NaCl=Cl ⁻ +Na ⁺	2173-3273	9,5723	-67910,4	0,003313	8,802488
37	$2KCl+Cu_2O_{(\kappa)}=2CuCl+2K+O$	2073-2573	36,353	-131146	0,080069	184,4882
38	KCl=Cl+K	2173-3273	11,671	-52264,6	0,005462	14,51137
39	$KCl = Cl^+ + K^+$	2173-3273	9,1805	-60333	0,002078	5,519507
40	CuCl=Cl+Cu	2573-3273	12,834	-45819,9	0,005141	14,88703

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
реакции //1	$CuCl - Cl^{+} + Cu^{+}$	2573 3273	10 300	93087.5	0.000964	2 790314
41	$C_{2}C_{2}C_{2}C_{2}C_{2}C_{2}C_{2}C_{2}$	773 1473	35 759	84629	0,000904	80.04365
42	$C_{2}CO_{2(K)} = C_{2}CO_{1(K)} + CO_{1(K)} + CO_{1($	773 073	65 890	158455	0.212308	182 0078
43	$C_{3}(K_{1}) + 2IVaCI_{(K_{1})} - CaCI_{2}(K_{2}) + 2IVa+CO+O_{2}$	1473 1673	81 753	222712	0.525284	822 9301
45	$CaCl_{3(K)} + OO_2Cl_{3(K)} - CaOO_4(K) + SCl + CO$	973_1273	16 907	-36182	0,525284	564 5254
45	$CaUO_{(K,)} + CuO_{(K,)} - CaO_{(K,)} + CuO_{(K,)} + CU$	1673 1073	10,907	63564.6	0.011624	21.07089
40	$C_{2}O(x) \pm 2N_{2}C_{1} = C_{2}O(x) \pm 0O_{3}$	2273_2473	29.97	-115642	0.010735	25,42926
47	$C_{aO(x)} = C_{aO(x)} = C_{a$	2273-2473	18 380	78159.6	0.006821	16 15754
40	$CaO(\kappa) = CaO$	2273-2473	25 445	100271	0.100084	237 0773
50	$C_{aO}(K) = C_{a}C_{a} + C_{a}C_{a} + C_{a}C_{a}$	2273-2473	31.050	125071	0,020279	48.03559
51	$C_{2}C_{2}-C_{2}C_{1}-C_{2}C_{1}$	2273-2473	13 985	-59875 2	0.00/357	12 36/7
52		2473-3273	24 871	-109746	0.004883	13 8567
53	$C_{2}C_{12}+C_{12}-C_{2}C_{1}+C_{1}$	2473-3273	30.811	-128224	0.027673	78 5367
54	$\frac{PuO_2}{PuO_2} = PuO_2$	2773-2473	19 117	-69836	0.052009	123 1978
55	$PuO_2 = PuO_2$	2273 2473	16,152	-72305.6	0.005997	17 02026
56	$\frac{100}{2} = 100 + 0$ $BeO(n) + 2NaCl = BeCl_2 + 2Na + 0$	2273-2673	29 449	-127953	0,005557	16 28665
57	$\frac{BeO(n) = BeO(n)}{BeO(n)} = BeO$	2273 2073	19 614	-86381 7	0.014758	36 97798
58	$3BeO_{(k)} = Be3O_3$	2273-2473	22.85	-88293.5	0.054229	128.4577
59	$BeO_{(\kappa)} + NaCl=BeCl+Na+O$	2373-2773	33.278	-141944	0.013126	33.62068
60	$BeO_{(k,j)} = Be+O$	2373-2773	33.05	-139693	0.011829	30.29666
61	$Be_3O_3+6NaCl=3BeCl_2+6Na+3O$	2473-2673	65,488	-295553	0.005145	13.21694
62	$Be_3O_3 = 3BeO$	2473-2773	36,148	-171272	0.051359	134,3469
63	Be ₃ O ₃ +3NaCl=3BeCl+3Na+3O	2473-2773	76,976	-337526	0,01307	34,18956
64	Be ₃ O ₃ =3Be+3O	2473-2773	76,303	-330794	0,008093	21,17086
65	$Be_2O_2 + 4NaCl = 2BeCl_2 + 4Na + 2O$	2473-2673	37,080	-162509	0,010478	26,92019
66	$Be_2O_2=2BeO$	2473-3273	17,871	-80574,6	0,062539	177,4851
67	Be ₂ O ₂ +2NaCl =2BeCl+2Na+2O	2473-3273	44,729	-190463	0,004734	13,43517
68	Be ₂ O ₂ =2Be+2O	2473-3273	44,3	-186045	0,002182	6,1939
69	BeCl ₂ +CO ₂ =BeO+CO+2Cl	2573-3273	32,467	-123924	0,02384	69,03982
70	BeCl ₂ =BeCl+Cl	2573-3273	15,845	-64454,3	0,002915	8,440931
71	BeCl ₂ =Be+2Cl	2573-3273	27,696	-112832	0,001742	5,045558
72	NiO _(K.) =Ni+O	2073-2373	33	-104895	0,424868	940,8926
73	$NiO_{(\kappa)} = NiO$	2073-2373	18,017	-58730,2	0,427065	945,7594
74	NiO _(K.) +NaCl _(K.) =NiCl+Na+O	2073-2373	41,948	-128685	0,490709	1086,703
75	NiO=Ni+O	2373-3273	14,99	-46180,6	0,001071	2,97669
76	NiCl= Ni+Cl	2673-3273	13,079	-44238,3	0,012656	37,37109

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
77	NiCl ₂ = Ni+Cl	2673-3273	20,69	-57605,8	0,482991	1426,156
78	CsCl _(K.) =CsCl	873-2073	11,257	-18164,1	0,176599	233,6532
79	$CsCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaCsCl_2$	873-1473	12,449	-20111,4	0,648951	727,359
80	CsCl _(K.) +KCl _(K.) =KCsCl ₂	873-1473	12,386	-20544	0,605423	678,5725
81	NaCsCl ₂ = CsCl+NaCl	1473-2073	13,194	-22203	0,011053	19,22054
82	KCsCl ₂ =CsCl+KCl	1473-2073	12,954	-20691,5	0,012737	22,14832
83	CsCl=Cs+Cl	2073-3273	11,445	-54090,4	0,009084	23,55616
84	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2073-3273	8,9179	-56898,2	0,002007	5,205679
85	CsCl+CO ₂ =CsO+CO	2073-3273	10,803	-46284,2	0,362208	939,3102
86	$SrCO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}=SrCl_{2(\kappa.)}+2Na+CO+O_{2}$	673-1273	53,535	-143205	5,65198	5140,525
87	$SrCO_{3(\kappa)}=SrO_{(\kappa)}+CO$	973-1973	28,47	-59443,9	0,307192	420,1074
88	$SrCl_{2(\kappa)}+2CuO_{(\kappa)}=SrO_{(\kappa)}+2CuCl+O$	1273-1873	46,207	-107434	0,738478	1133,149
89	SrO _(K.) +2NaCl _(K.) =SrCl ₂ +2Na+O	1973-2373	50,658	-145751	0,205661	444,0554
90	SrCl ₂ =SrCl+Cl	2373-3273	12,989	-58703,9	0,00692	19,22847
91	SrCl ₂ +CO ₂ =SrO+CO+2Cl	2573-3273	29,627	-122635	0,034439	99,73282
92	SrCl ₂ =Sr+2Cl	2373-3273	23,694	-109141	0,01727	47,99082
93	SrO+NaCl=SrCl+Na+O	2373-2573	13,730	-51314,3	0,020315	50,15658
94	SrO=Sr+O	2373-2573	12,340	-51085,8	0,018253	45,06485
95	$2AmO_{2(\kappa.)} = Am_2O_{3(\kappa.)} + O$	2273-2573	35,882	-88589,5	0,266914	644,6657
96	AmO _{2(к.)} =Am+2O	2473-2873	52,108	-211804	2,527055	6726,409
97	Ат ₂ О _{3(к.)} =2Ат+3О	2573-2873	68,296	-334506	4,025041	10932,45
98	$2EuOCl_{(\kappa.)}+CuO_{(\kappa.)}=Eu_2O_{3(\kappa.)}+2Cl+Cu$	973-1673	49,24022	-107266	0,008871	11,19664
99	EuOCl _(K.) =EuO _(K.) +Cl	1373-2273	17,680	-51373,4	0,020569	36,07584
100	$Eu_2O_{3(\kappa)}=2EuO_{(\kappa)}+O$	1673-2273	18,057	-83068,6	0,055759	108,3058
101	Eu ₂ O _{3(к.)} =2EuO+O	1673-2473	52,188	-205617	0,126677	256,4234
102	EuO=Eu+O	2473-3273	12,034	-56905,3	0,015898	45,11969

Таблица Б.4. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO – C – NaCl – KCl –

атмосфера аргона

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathrm{B}$
1	С(к.)+Na2CO3(к.)=2CO+2Na+2O	673-1173	16,884	-142960	12,27939	10738,71
2	3C _(к.) =C ₃	2873-3273	23,845	-95756,8	0,035075	107,4429
3	$UO_2Cl_{2(\kappa.)} = UO_{2(\kappa.)} + 2Cl$	773-1073	46,589	-100260	1,759662	1588,167

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
4	$UO_{2(\kappa)} + NaCl_{(\kappa)} = UOCl_{(\kappa)} + Na + O$	1273-1673	26.370	-102846	0.131707	191.3071
5	$2UO_{2(\kappa)}+3Na_2Cl_2=2UCl_3+6Na+4O$	1673-1873	132.56	-520979	2.669159	4717.357
6	$UO_{2(\kappa)}$ + 2Na ₂ Cl ₂ = UCl ₄ +4Na+2O	1673-1873	69.398	-273692	1.325281	2342,245
7	$UOCl_{(\kappa)} + Na_2Cl_2 = UCl_3 + 2Na + O$	1673-1873	45,106	-168122	1,2608	2228,283
8	$2UOCl_{(K)} + 3Na_2Cl_2 = 2UCl_4 + 6Na + 2O$	1673-1873	96,440	-362648	2,503003	4423,7
9	UCl ₄ =UCl ₃ +Cl	1873-2073	15,934	-48457,7	0,006715	13,21539
10	$UCl_4=U_{(\kappa.)}+4Cl$	1873-2273	42,15	-162384	0,028818	59,32238
11	$UCl_3 = U_{(\kappa.)} + 3Cl$	2073-2273	26,364	-114240	0,034394	74,5802
12	$UCl_3 = UCl_2 + Cl$	2073-2273	14,49	-58529,6	0,018266	39,60691
13	$UCl_4 = UCl_2 + 2Cl$	2073-3273	30,177	-106427	0,023012	59,67746
14	$UCl_3 = UCl_2 + Cl$	2373-3273	14,31	-58079,1	0,014583	40,52241
15	UCl ₄ = UCl+3Cl	2973-3273	43,364	-164888	0,023221	72,38015
16	$UCl_3 = UCl + 2Cl$	2973-3273	27,615	-116885	0,021483	66,96215
17	NaCl _(K.) =NaCl	1073-1473	12,291	-21677,6	0,108071	135,0089
18	NaCl _(K.) +KCl _(K.) =KCl+NaCl	1073-1473	24,509	-42580,4	0,225975	282,3023
19	$NaCl_{(\kappa.)} + KCl_{(\kappa.)} = NaKCl_2$	1073-1473	10,89	-19628,1	0,207353	259,0387
20	$2NaCl_{(\kappa)}=Na_2Cl_2$	1073-1473	9,9503	-19955,7	0,195793	244,5974
21	$NaCl_{(\kappa.)} + 2KCl_{(\kappa.)} = K_2Cl_2 + NaCl$	1073-1473	22,582	-41868,8	0,323401	404,0129
22	KCl _(k.) +NaCl _(k.) =NaCl+KCl	1073-1473	24,509	-42580,4	0,225975	282,3023
23	$\mathrm{KCl}_{(\kappa.)} = \mathrm{KCl}$	1073-1473	12,376	-21087,1	0,105933	127,9256
24	$KCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaKCl_2$	1073-1473	10,892	-19628,1	0,207353	259,0387
25	$KCl_{(\kappa.)} + 2NaCl_{(\kappa.)} = Na_2Cl_2 + KCl$	1073-1473	22,167	-40858,4	0,313698	391,8908
26	$2KCl_{(\kappa)}=K_2Cl_2$	1073-1473	10,291	-20191,2	0,215343	269,0205
27	NaKCl ₂ =NaCl+K+2Cl	1473-1873	30,914	-106553	0,364317	602,9415
28	NaKCl ₂ =KCl+Na+2Cl	1473-1973	31,010	-104388	0,303109	514,5116
29	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1473-1873	14,437	-23115,6	0,013154	21,76898
30	Na ₂ Cl ₂ +KCl _(K.) =KCl+2NaCl	1473-1973	21,66	-36265,4	1,93599	3286,242
31	$K_2Cl_2+NaCl_{(\kappa)}=NaCl+2KCl$	1473-1873	24,454	-40329,6	0,55569	919,6638
32	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1973	13,927	-21296,4	0,013904	23,60185
33	NaKCl ₂ +2Cu _(к.) =2CuCl+Na+K	1673-2073	38,052	-108850	0,064929	120,5684
34	$Na_2Cl_2+2Cu_{(\kappa)}=2CuCl+2Na$	1673-2073	39,436	-107566	0,065429	121,4971
35	$K_2Cl_2+2Cu_{(\kappa)}=2CuCl+2K$	1673-2073	38,174	-109187	0,065304	121,2657
36	NaCl+Cu _(к.) =CuCl+Na	1872-2573	8,6616	-34444,1	1,272376	2783,086
37	$KCl+Cu_{(\kappa.)}=CuCl+K$	1973-2573	7,1781	-33570,2	1,546012	3473,063
38	NaCl=Cl+Na	2573-3273	12,058	-50577,5	0,002257	6,537508
39	KCl= Cl+K	2573-3273	11,696	-52337,5	0,004099	11,87182
40	CuCl=Cl+Cu	2573-3273	12,834	-45819,9	0,005143	14,89348

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
<u>41</u>	NaCl=Cl ⁻ +Na ⁺	2873-3273	9 5955	-67979 7	0.00115	3 522438
42	$KC = C + K^+$	2873-3273	9 1918	-60366.4	0.000129	0 394297
43	$CuCl = Cl^+ + Cu^+$	2873-3273	10 312	-93096.4	0.00106	3 245968
44	$CaCO_{3(k)}+C_{(k)}=CaO_{(k)}+2CO$	773-1073	39.032	-41203.1	0.102714	92,70385
45	$CaCO_{3(\kappa)} + 2NaCl_{(\kappa)} + 2C_{(\kappa)} = CaCl_{2(\kappa)} + 3CO + 2Na$	873-1073	86.822	-131237	0.023016	22,15802
46	$CaO_{(\kappa)} + NaCl_{(\kappa)} + C_{(\kappa)} = CaCl_{(\kappa)} + Na+CO$	1073-1373	27.608	-51371.5	2,554229	3084.505
47	$CaCl_{2(\kappa)} = CaCl_2$	1373-1573	13,789	-30133,7	0,078517	115,1226
48	CaCl ₂ =CaCl+Cl	2073-3273	13,99	-59906	0,004251	11,02362
49	CaCl ₂ =Ca+2Cl	2673-3273	24,878	-109769	0,006544	19,32385
50	$PuO_{2(\kappa)}+NaCl_{(\kappa)}=PuOCl_{(\kappa)}+Na+2O$	973-1673	25,324	-147258	0,337578	426,0918
51	$PuOCl_{(\kappa.)} = Pu_{(\kappa.)} + Cl + O$	1673-1873	29,502	-151080	1,322537	2337,396
52	PuO=Pu+O	2373-3273	13,235	-83442,7	0,046418	128,9871
53	BeO _(K.) +2NaCl _(K.) =BeCl ₂ +2Na+O	1373-1773	53,128	-170499	0,144711	224,8581
54	BeCl ₂ =BeCl+Cl	2073-2973	15,88	-64548,3	0,004291	10,6144
55	BeCl ₂ =Be+2Cl	2073-3073	27,676	-112776	0,002966	7,456143
56	BeCl+2C(K.)=BeC2+Cl	2973-3273	22,229	-74232	0,012811	39,93274
57	$Be+2C_{(\kappa)}=BeC_2$	3073-3273	10,322	-25673,5	0,017147	54,35231
58	BeCl ₂ +2C _(K.) =BeC ₂ +2Cl	2073-3273	38,306	-139380	0,024253	62,89499
59	NiO _(K.) +CO ₂ +2C _(K.) =Ni+3CO	373-873	43,076	-36170,8	0,094832	52,07665
60	$Ni_{(\kappa.)} = Ni$	1973-2273	15,144	-47168,6	0,029947	63,31327
61	NiCl = Ni + Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,012032	36,19699
62	CsCl _(K.) =CsCl	973-1473	11,720	-18579	0,133097	157,9566
63	$CsCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaCsCl_2$	973-1473	11,334	-18702,5	0,496551	589,2944
64	$CsCl_{(K.)}+KCl_{(K.)}=KCsCl_2$	973-1473	11,309	-19184,5	0,416736	494,5717
65	NaCsCl ₂ =CsCl+NaCl	1473-1973	13,206	-22222,9	0,01096	18,60368
66	KCsCl ₂ =CsCl+KCl	1473-1973	12,968	-20714,5	0,012644	21,46247
67	CsCl=Cs+Cl	2173-3273	11,455	-54119,1	0,00889	23,61704
68	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2173-3273	8,9207	-56906,2	0,001555	4,131677
69	$SrCO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}=SrCl_{2(\kappa.)}+2Na+CO+2O$	773-1073	21,28	-155647	17,9702	16218,84
70	$SrCl_{2(\kappa)} = SrCl_2$	1373-1673	15,186	-33460,8	0,093003	140,4953
71	SrCl ₂ =SrCl+Cl	2073-3273	12,964	-58631,9	0,007459	19,3436
72	$SrCl_{2(\kappa)}=Sr+2Cl$	2873-3273	7,0281	-105135	0,18921	579,5936
73	$2AmO_{2(\kappa)} = Am_2O_{3(\kappa)} + O$	1173-1673	26,330	-89230	4,022412	5599,075
74	$Am_2O_{3(\kappa.)}=2Am_{(\kappa.)}+3O$	1673-1873	51,970	-299315	1,389813	2456,296
75	Ат ₂ О _{3(к.)} =2Ат+3О	1673-1873	77,148	-357684	1,472112	2601,747
76	$Am_{(\kappa.)}=Am$	1873-2273	12,203	-28454,8	0,041068	84,5372
77	$Eu_{(\kappa.)}=Eu$	1873-2273	9,4186	-16977,9	0,033248	68,43964

Таблица Б.5. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO - C - NaCl - KCl -

 $Na_2CO_3 - K_2CO_3 -$ пары воды

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$2C_{(\kappa)}+2H_2O=CO_2+CH_4$	373-573	0.7541	-1665.73	0.07402	33.43593
2	$\frac{1}{CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2}$	573-773	25.123	-21743.5	0.17986	118.365
3	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	573-873	29.604	-26444.9	0.12120	84.44997
4	$Na_2CO_{3(\kappa)}+2KCl_{(\kappa)}=K_2CO_{3(\kappa)}+2NaCl_{(\kappa)}$	373-1273	-0,258	-3281.8	0,05738	37,70265
5	CO ₂ =CO+O	773-1373	6,1069	-50094,9	5,05188	5131,361
6	$CO_2 = CO + O$	1673-3273	18,044	-63978,3	0,01069	24,83136
7	$NaUO_{3(K)} + Na_2CO_{3(K)} = Na_3UO_{4(K)} + CO_2$	1073-1573	8,7514	-17487,2	0,29487	380,2645
8	$2NaUO_{3(K)}+Na_{2}CO_{3(K)}=2Na_{2}UO_{4(K)}+CO$	1073-1573	12,405	-25923,2	0,36256	467,5487
9	NaUO _{3 (к.)} = UO ₃ ⁻ +Na	1473-1673	19,622	-45724,5	6,7415	10561,54
10	2KCl _(K.) +Na ₂ CO _{3(K.)} =2NaCl _(K.) +K ₂ CO ₃	573-1273	17,05	-41071,2	0,43129	359,6043
11	KCl _(K.) =KCl	1073-1673	11,958	-20592,3	0,12126	161,1141
12	KCl _(K.) +NaCl _(K.) =NaCl+KCl	1173-1673	23,675	-41486	0,21132	294,1583
13	$\text{KCl}_{(\kappa)} + \text{NaCl}_{(\kappa)} = \text{NaKCl}_2$	1173-1573	10,376	-18943,8	0,17648	238,439
14	2KCl _(K.) =K ₂ Cl ₂	1173-1473	9,9987	-19786,9	0,1772	231,9822
15	NaCl _(K.) =NaCl	1273-1673	11,747	-20931,7	0,09327	135,4863
16	$NaCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=NaKCl_2$	1273-1573	10,091	-18527,6	0,15874	223,7963
17	$NaCl_{(\kappa)} + 2KCl_{(\kappa)} = K_2Cl_2 + NaCl$	1273-1473	21,692	-40630,3	0,23143	316,0732
18	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1873	13,943	-21323,4	0,01363	22,56864
19	$K_2Cl_2 + NaCl_{(\kappa)} = NaCl + 2KCl$	1473-1873	25,215	-41509,6	0,08310	137,5313
20	NaKCl ₂ =KCl+NaCl	1573-1973	13,398	-22625,4	0,01146	20,14037
21	$2NaCl + 2KOH + H_2 = 2KCl + 2Na + 2H_2O$	1873-2173	7,9184	-11762,7	0,01072	21,59316
22	KCl+Cu (K.)=CuCl+K	2173-2773	18,545	-57717,6	4,0066	9810,802
23	KCl+KOH=HCl+2K+O	2173-3273	23,527	-93902,3	0,00365	9,697424
24	KCl=Cl+K	2673-3273	11,701	-52354,4	0,00379	11,21145
25	KCl=Cl ⁻ +K	2973-3273	5,3968	-38554,3	0,06151	191,7338
26	NaCl+ Cu (к.)=CuCl+Na	2173-2773	18,922	-55996,5	4,00696	9811,591
27	NaCl+NaOH=HCl+2Na+O	2173-3273	24,301	-89279,82	0,00148	3,9432
28	NaCl=Cl+Na	2673-3273	12,061	-50586,1	0,00221	0,002218
29	NaCl = Cl ⁻ +Na	2973-3273	5,7482	-36759	0,06538	203,79
30	2CuCl+H2O=2HCl+2Cu+O	2773-3273	27,218	-98758,3	0,00403	12,14788
31	CuCl=Cl+Cu	2773-3273	12,848	-45861	0,00455	13,69545
32	CuCl=Cl ⁻ +Cu	2973-3273	6,5406	-32052,2	0,06472	201,7497
33	CaCO _{3 (к.)} + CO ₂ +2H ₂ =CaO (к.)+2CO+2H ₂ O	773-1473	25	-28545,2	0,1699	178,5806
34	$CaO_{(\kappa.)}+H_2+CO_2=Ca(OH)_2+CO$	1473-1973	10,805	-35638	0,03815	64,76408
35	2CaO _(K.) +H ₂ +K ₂ Cl ₂ =2CaOHCl+2K	1673-1973	38,131	-111324	0,07913	143,4516
Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
-------	--	---------------	--------	----------	---------	---------------------
36	$Ca(OH)_{2}+NaCl=CaOHCl+Na+OH$	1973-2773	13.475	-45639.6	0.00944	22.00597
37	$Ca(OH)_{2} = Ca(OH) + OH$	1973-3273	14.197	-54520.1	0.01541	38,97192
38	Ca(OH) ₂ +2KCl=CaCl ₂ +2K+2OH	1973-3273	24,254	-96123,9	0,01147	29,01106
39	Ca(OH) ₂ +KCl=CaCl+K+2OH	2573-3273	26,470	-103449	0,01638	47,44515
40	Ca(OH) ₂ =Ca+2OH	2573-3273	21,283	-77822,9	0,48416	1402,1
41	Ca(OH) ₂ =CaO+H ₂ +O	2873-3273	26,832	-109322	0,02195	67,23975
42	CaOHCl=CaOH+Cl	2873-3273	12,805	-59497,8	0,00521	15,97538
43	CaOHCl+ KCl =CaCl ₂ +K+OH	2873-3273	11,195	-48851,6	0,0023	7,069566
44	CaOHCl=CaCl+OH	2873-3273	13,44	-56248,5	0,00375	11,48732
45	CaOHCl=Ca+Cl+OH	2873-3273	24,372	-106262	0,01171	35,88284
46	CaOHCl=CaO+HCl	2873-3273	12,265	-61054,3	0,02555	78,29055
47	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	1873-2173	19,984	-71791,6	0,06151	123,8702
48	$PuO_2 = PuO + O$	2673-3273	16,167	-72351,5	0,00508	15,02095
49	$BeO_{(\kappa)}+H_2+CO_2=Be(OH)_2+CO$	1573-1973	10,196	-29627,9	0,0357	62,69247
50	Be(OH) ₂ +KCl=BeOHCl+K+OH	1973-3273	12,928	-55974	0,0134	34,12593
51	$Be(OH)_2 = BeOH + OH$	2673-3273	15,834	-66295,1	0,01273	37,598
52	$2Be(OH)_2=2BeO+O_2+2H_2$	3073-3273	40,104	-183002	0,12708	402,853
53	Be(OH) ₂ =Be+2OH	3073-3273	28,099	-121218	0,03944	125,029
54	NiO (K.)+C (K.)=Ni (K.)+CO	373-873	19,992	-14606,6	0,74436	408,7658
55	Ni (K.)+CO2= NiO (K.)+CO	873-1273	0,1739	-5768,45	0,00792	8,279644
56	$NiO_{(\kappa.)} = Ni_{(\kappa.)} + O$	1273-1673	17,98	-58449,1	0,01699	24,6855
57	Ni _(к.) = Ni	1973-2373	15,099	-47074	0,03204	69,18843
58	NiOH=Ni+OH	2473-3273	13,732	-41174,6	0,02214	62,84276
59	NiH=Ni+H	2473-3273	12,653	-36773,8	0,01319	37,43485
60	2CsCl _(K.) +Na ₂ CO _{3 (K.)} +H ₂ =2CsOH+2NaCl+CO	873-1673	60,175	-103215	0,96207	1146,841
61	CsCl _(K.) =CsCl	873-1473	12,129	-19095,2	0,22099	247,6982
62	$\operatorname{CsCl}_{(\kappa)} + \operatorname{KCl}_{(\kappa)} = \operatorname{KCsCl}_2$	973-1373	11,73	-19637,9	0,47264	542,2152
63	$CsCl_{(\kappa)}+NaCl_{(\kappa)}=NaCsCl_2$	1073-1473	10,452	-17538,2	0,19678	245,838
64	$2CsCl_{(\kappa)} + Na_2CO_{3(\kappa)} + H_2 = 2CsOH_{(\kappa)} + 2NaCl + CO$	1073-1373	38,318	-74817,9	0,59835	722,5817
65	CsCl _(k.) =Cs+Cl	1373-1673	21,935	-70829,8	0,09342	141,1365
66	$KCsCl_2+Na_2CO_{3(\kappa)}+H_2=CsOH+KOH+2NaCl+CO$	1373-1673	46,569	-83093,4	0,22563	340,862
67	KCsCl ₂ =Cs+KCl+Cl	1373-1873	24,254	-74465,2	0,00473	7,550496
68	CsOH _(K.) =CsOH	1373-1573	10,005	-12697,2	0,06541	95,91099
69	CsOH _(K.) =Cs+OH	1373-1573	22,1	-58012,2	0,07963	116,7619
70	2CsCl+ Na ₂ CO _{3 (κ.)} +H ₂ =2CsOH+2NaCl+CO	1473-1673	33,127	-60639,1	0,19923	312,1224
71	CsCl=Cs+Cl	1473-1673	11,239	-53678,1	0,00779	12,20501
72	NaCsCl ₂ +K ₂ CO _{3 (K.)} +H ₂ =CsOH+NaCl+KCl+KOH+CO	1473-1673	45,602	-77863,5	0,23232	363,9732

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
73	NaCsCl ₂ =Cs+NaCl+Cl	1473-1873	24,482	-75957,8	0,00246	4,083468
74	NaCsCl ₂ =CsCl+NaCl	1673-1873	13,186	-22184,9	0,00804	14,21786
75	CsOH+NaCl=CsCl+Na+OH	1673-2773	12,609	-41614,3	0,0052	11,13719
76	CsOH=Cs+OH	1673-3273	11,986	-45122,2	0,00258	6,0101
77	CsOH=Cs ⁺ +OH	2473-3273	16,247	-63234,3	0,07816	221,831
78	CsOH=CsO+H	2673-3273	15,207	-64346,2	0,00331	9,782182
79	CsCl=Cs+Cl	2673-3273	11,505	-54270,1	0,00802	23,69313
80	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2673-3273	8,9272	-56925,3	0,0009	2,764662
81	CsCl+H2O=CsO+Cl+H2	2673-3273	15,939	-80463,3	0,00139	4,120335
82	SrCO _{3 (K.)} +H ₂ =SrO (K.)+CO+H ₂ O	973-1573	21,591	-30779,6	0,31279	383,1902
83	SrCO _{3 (к.)} +H ₂ =Sr(OH) _{2 (к.)} +CO	1173-1373	11,813	-21102	0,09295	117,6049
84	$SrCO_{3(\kappa)}+H_2=Sr(OH)_2+CO$	1573-1773	27,389	-56356,6	0,11523	192,0956
85	SrCO _{3 (K.)} +H ₂ +KCl (K.)=SrOHCl+CO+H ₂ O+K	1573-1773	40,082	-85933,3	0,22132	368,9542
86	Sr(OH) _{2 (к.)} =SrO (к.)+H ₂ O	1373-1573	8,3876	-7693,89	0,10881	159,5374
87	$SrO_{(\kappa)}+H_2+CO_2=Sr(OH)_2+CO$	1573-1873	11,074	-31974,8	0,03214	55,02829
88	2SrO _(K.) +KCl _(K.) +2H ₂ +CO ₂ =2SrOHCl+K+H ₂ O+CO	1573-1973	37,012	-100290	0,29181	512,4271
89	SrO _(K.) +2KCl _(K.) +H ₂ =SrCl ₂ +2K+H ₂ O	1773-1973	32,088	-87070,5	0,2166	404,5495
90	2SrO (K.)+H2=2SrOH	1773-1973	24,588	-88944,3	0,10711	200,0593
91	Sr(OH)2+NaCl=SrOHCl+Na+OH	1873-2773	12,984	-45170,4	0,01001	22,71432
92	Sr(OH)2+2NaCl=SrCl2+2Na+2OH	1873-3273	24,532	-89168,7	0,02513	61,87133
93	Sr(OH) ₂ =SrOH+OH	1873-3273	12,991	-50399,3	0,01606	39,54973
94	Sr(OH) ₂ +NaCl= SrCl+Na+2OH	2373-3273	19,828	-70391,4	0,46404	1289,511
95	Sr(OH) ₂ =SrO+H+OH	2373-3273	25,708	-100350	0,02867	79,68811
96	Sr(OH) ₂ =Sr+2OH	2373-3273	18,481	-70273,4	0,47154	1310,354
97	$SrOHCl+NaCl = SrCl_2+Na+OH$	2773-3273	11,455	-43694,4	0,01005	30,24961
98	SrOHCl=SrOH+Cl	2773-3273	12,075	-55802,7	0,00351	10,58677
99	SrOHCl=SrCl+OH	2773-3273	12,414	-51907	0,00578	17,38988
100	SrOHCl= SrO+HCl	2773-3273	10,916	-51881,8	0,02808	84,48146
101	SrOHCl=Sr+Cl+OH	2773-3273	23,17	-102500	0,00423	12,73387
102	$2AmO_{2(\kappa)}=Am_2O_{3(\kappa)}+O$	1573-2273	30,609	-77103,5	0,48511	912,8065
103	2Am ₂ O _{3 (к.)} =4Am+3O ₂	2273-3273	50,389	-393796	9,29041	25255,01
104	AmO _{2 (к.)} =Am+O ₂	2273-2773	38,606	-157255	0,72511	1816,846
105	$2EuOCl_{(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=Eu_2O_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}+CO_2$	373-973	20,888	-7360,12	0,11620	67,16529
106	EuOCl (k.)=EuO (k.)+Cl	873-1473	18,069	-51917,1	0,02974	33,34213
107	$Eu_{2}O_{3(\kappa.)}+H_{2}=2EuO_{(\kappa.)}+H_{2}O$	973-1473	5,0034	-25066	0,13871	164,6229
108	$Eu_2O_{3(k.)}+H_2=2EuO+H_2O$	1873-2173	37,21	-144675	0,08847	178,0275
109	$Eu_2O_{3(\kappa)}+3H_2=2Eu+3H_2O$	1973-2173	31,837	-138006	0,11501	237,8753

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
110	EuO (k.)=EuO	1873-2073	17,182	-61491	0,01426	28,07125
111	Eu+H2O=EuO+2H	2173-2673	12,154	-32419,8	0,07168	172,3882
112	EuO=Eu+O	2673-3273	11,992	-56780,4	0,01265	37,36319

Таблица Б.б. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера воздуха

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$2CO_2+2NaNO_{3(\kappa)}=2Na_2CO_{3(\kappa)}+N_2+2O_2$	373-673	46,454	-23507,2	1,614915	785,4109
2	$Na_2CO_{3(\kappa)}+2KCl_{(\kappa)}=K_2CO_{3(\kappa)}+2NaCl_{(\kappa)}$	673-1573	-0,2939	-3226,67	0,082884	83,4802
3	2Na ₂ CO _{3 (к.)} =2CO ₂ +4Na+O ₂	1573-2073	87,391	-198887	0,362304	651,7365
4	$2K_2CO_{3(\kappa)} = 2CO_2 + 4K + O_2$	1573-2073	83,861	-192887	0,413255	743,3899
5	CO ₂ =CO+O	2073-3273	18,001	-63860,9	0,009177	23,7977
6	$UO_2Cl_{5(K,)}+Na_2CO_{3(K,)}=Na_2UO_{4(K,)}+5Cl+CO$	1073-1373	74,852	-224041	0,056139	67,79405
7	2UO ₂ Cl _{5 (к.)} +Na ₂ CO _{3 (к.)} = 2NaUO _{3 (к.)} +5Cl+CO	1173-1373	150,61	-325957	1,892982	2394,881
8	UO ₂ Cl _{5 (K.)} + Na ₂ CO _{3 (K.)} = Na ₂ UO _{4 (K.)} +5Cl+CO	1173-1373	74,853	-224042	0,131026	165,7663
9	2Na ₂ UO _{4 (к.)} =2UO ₃ ⁻ +4Na+O ₂	1473-1973	135,84	-292665	0,236871	402,077
10	NaUO _{3 (к.)} = UO ₃ ⁻ +Na	1573-1873	47,936	-93814,4	0,306084	524,0457
11	$Na_2UO_4_{(K.)}+NaCl_{(K.)}=Na_3UO_4_{(K.)}+Cl$	1573-1773	5,9332	-37419,5	0,125346	208,9546
12	$2NaCl(s2)+2KNO_{3}(s2)=2KCl(s2)+N_{2}+O_{2}+2NaO_{2}(s2)$	373-673	42,019	-48365,006	0,794233	386,27415
13	$2KCl(s2) + Na_2CO_3(s2) = 2NaCl(s2) + K_2CO_3(s2)$	673-1273	-0,4775	-3073,8152	0,105522	95,974035
14	KCl(s2)=KCl	1073-1773	11,849	-20457,1	0,118649	162,1509
15	KCl _(K.) +NaCl _(K.) =NaCl+KCl	1173-1773	23,484	-41234,4	0,202072	289,3182
16	$\mathrm{KCl}_{(\mathrm{K}.)}$ + $\mathrm{NaCl}_{(\mathrm{K}.)}$ = NaKCl_2	1173-1473	10,612	-19240,6	0,16622	217,5449
17	$2\text{KCl}_{(\text{K.})}=\text{K}_2\text{Cl}_2$	1173-1473	10	-19788,4	0,176419	230,894
18	NaCl _(K.) +KCl _(K.) =KCl+NaCl	1273-1773	23,181	-40756,7	0,182652	272,8896
19	NaKCl ₂ =KCl+NaCl	1473-1773	13,45	-22712,9	0,012175	19,61958
20	NaKCl ₂ = NaCl+K+Cl	1473-2073	24,921	-74577	0,004312	7,49878
21	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1773	13,962	-21351,7	0,013259	21,36603
22	$K_2Cl_2+NaCl_{(\kappa)}=NaCl+2K+2Cl$	1473-1973	48,169	-145249	0,071141	120,7587
23	KCl (к.)=К+Сl	1773-1973	22,182	-70424,7	0,056421	105,375
24	KCl+NaCl (K.)=NaCl+K+Cl	1773-2173	22,299	-71225,1	0,052766	103,3034
25	KCl+CuO=CuCl+K+O	2173-2973	11,133	-40366,3	0,00218	5,523564
26	NaCl+CuO = CuCl+Na+O	2173-2973	11,509	-38641,6	0,001524	3,860799

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
реакции 27	KCl−Cl+K	2573_3273	11 696	-52337.6	0.00/092	11 8502
27	NaCl-Na+Cl	2573-3273	12 058	-50577.6	0.0022/19	6 51231
20	KCI-CI-+K ⁺	2573-3273	9 1895	-60359.2	0,002249	2 054128
30	$NaCl-Cl-Na^+$	2573-3273	9 5866	-67952 5	0.002315	6 703761
31		2973-3273	12.86	-45900.2	0.005344	16 65657
32	$CuCl=Cl^+Cu^+$	2973-3273	10 312	-93097.9	0.001858	5 791013
33	$CaCO_{2} (w) = CaO_{2} (w) + CO_{2}$	773-1573	17 401	-20178.3	0.087776	95 20695
34	$\frac{2CaO(\kappa)+4KCl=2CaCl_2+4K+O_2}{2CaO(\kappa)+4KCl=2CaCl_2+4K+O_2}$	2273-2573	42.355	-176765	0.06372	153,899
35	$CaO(\kappa) = CaO$	2273-2573	18.457	-78314.7	0.019997	48.29753
36	$\frac{2\text{CaO}(\kappa) + 2\text{KC}}{2\text{CaO}(\kappa) + 2\text{KC}} = 2\text{CaO} + 2\text{K} + \text{O}_2$	2273-2573	47.089	-192238	0.050682	122.4103
37	$2CaO_{(\kappa)} = 2Ca + O_2$	2273-2573	45,463	-187297	0.074022	178.783
38	CaCl ₂ =Ca+2Cl	2573-3273	24.877	-109764	0.006351	18.39134
39	CaCl ₂ =CaCl+Cl	2573-3273	13,973	-59838	0,002495	7,226562
40	CaO+KCl=CaCl+K+O	2573-3273	12,76	-47536	0.031927	92,45741
41	CaO=Ca+O	2573-3273	11,973	-45124,3	0,027783	80,45695
42	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	2273-2573	19,085	-69758	0,07143	172,5209
43	$PuO_2 = PuO + O$	2973-3273	16,185	-72405,7	0,011423	35,60648
44	Be ₃ O ₃ =3BeO	2573-2773	36,232	-171499	0,048596	129,7143
45	$Be_3O_3=3Be+3O$	2573-2773	76,29	-330759	0,007283	19,44025
46	Be ₃ O ₃ +3KCl=3BeCl+3K+3O	2573-2773	75,832	-342657	0,010361	27,65617
47	$Be_{3}O_{3}+ 6KCl = 3BeCl_{2}+6K+3O$	2573-2773	63,259	-305970	0,007057	18,837
48	Be ₂ O ₂ =2BeO	2573-2773	17,601	-79869,2	0,039237	104,7326
49	$Be_2O_2=2Be+O_2$	2573-2873	28,109	-124374	0,001383	3,755163
50	Be ₂ O ₂ +2KCl=2BeCl+2K+O ₂	2573-2873	27,801	-132298	0,003406	9,252132
51	$Be_2O_2+4KCl=2BeCl_2+4K+O_2$	2573-2873	19,437	-107890	0,00882	23,95661
52	BeO=Be+O	2773-3273	13,099	-52376,1	0,026151	78,67414
53	BeO+KCl=BeCl+O+K	2773-3273	12,944	-56333,8	0,026839	80,74584
54	BeCl ₂ =Be+2Cl	2873-3273	27,702	-112851	0,002414	7,394136
55	BeCl ₂ =BeCl+2Cl	2873-3273	23,955	-105547	0,404023	1237,612
56	NiO _(к.) =Ni+O	2073-2373	33,017	-104930	0,416722	922,8538
57	NiO=Ni+O	2373-3273	14,99	-46180,6	0,001071	2,976003
58	NiO+KCl= NiCl+K+O	2373-3173	13,525	-54041,6	0,01742	47,67273
59	$\operatorname{CsCl}_{(\kappa)} + \operatorname{KCl}_{(\kappa)} = \operatorname{KCsCl}_2$	973-1473	11,333	-19209,1	0,408033	484,2431
60	CsCl _(K.) +NaCl _(K.) =NaCsCl ₂	973-1473	11,357	-18727,1	0,488389	579,6082
61	CsCl (к.)=CsCl	973-1773	11,326	-18134,8	0,135319	175,682
62	KCsCl ₂ =CsCl+KCl	1473-1773	13	-20764,7	0,012165	19,60285
63	$NaCsCl_2 = CsCl + NaCl$	1473-1773	13,234	-22266,4	0,010551	17,00143

Продолжение Т	Габлицы Б.6	•
---------------	-------------	---

Номер	Реакция		Δ	В	٨Δ	AB
реакции	1 Cakunn	21, K	11	Ъ		
64	2CsCl+Na ₂ CO _{3 (K.)} =2CsO+2NaCl+CO	1773-2073	47,038	-131024	0,154417	295,435
65	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2373-3273	8,9248	-56918,1	0,000894	2,483956
66	CsCl=Cs+Cl	1773-3273	11,414	-54005,4	0,009804	23,46602
67	SrCO _{3 (к.)} =SrO (к.)+CO ₂	973-1873	0,0006	-3,832·10 ⁻⁵	2,31.10-6	5,213.10-7
68	SrO _(K.) =SrO	2273-2473	16,751	-64813,6	0,012285	29,09957
69	2SrO _(K.) +4KCl=2SrCl ₂ +4K+O ₂	2273-2573	41,449	-161362	0,092088	222,4166
70	$2SrO+4KCl=2SrCl_2+4K+O_2$	2473-2873	7,6304	-30919,9	0,057863	154,0181
71	SrCl ₂ =SrCl+Cl	2873-3273	13,03	-58832,5	0,005673	17,37821
72	SrCl ₂ =Sr+2Cl	2873-3273	23,802	-109470	0,012608	38,61979
73	SrO+KCl=SrCl+K+O	2473-3273	13,066	-52293	0,032942	93,48964
74	SrO=Sr+O	2473-3273	12,092	-50445,6	0,027128	76,98996
75	2SrO _(K.) +2KCl=2SrCl+2K+O ₂	2273-2473	44,186	-174455	0,016589	39,29575
76	2SrO _(к.) =2Sr+O ₂	2273-2473	42,149	-170529	0,013838	32,7799
77	$2AmO_{2(K)} = Am_2O_{3(K)} + O$	2273-2573	35,904	-88635,6	0,236529	571,2775
78	Ат ₂ О _{3 (к.)} =2Ат+3О	2573-2873	69,239	-336988	3,456181	9387,362
79	AmO _{2 (к.)} =Am+2O	2573-2873	50,838	-208169	3,329353	9042,886
80	4EuOCl (к.)+CO2=2Eu2O3 (к.)+4Cl+CO+O	473-1473	57,811	-154823	2,69158	2167,084
81	$EuOCl_{(K,)}=EuO_{(K,)}+Cl$	1473-1673	17,733	-51447,9	0,023272	36,45887
82	$Eu_2O_3(\kappa) = 2EuO(\kappa) + O$	1473-2273	18,182	-83321,3	0,052217	94,97596
83	EuO _(K.) =EuO	2273-2573	14,583	-55632,7	0,04796	115,8363
84	EuO=Eu+O	2573-3273	12,012	-56840,9	0,014272	41,33178

Таблица Б.7. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера аргона

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$C_{(\kappa.)}+CO_2=2CO$	673-1273	19,652	-19421,3	1,02725	934,2937
2	СО2+ С(к.)=2СО	673-1073	21,254	-20690,7	0,03741	31,35549
3	$Na_2CO_{3(\kappa.)}+2KCl_{(\kappa.)}=K_2CO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}$	373-1073	-0,165	-3328,42	0,05131	31,06892
4	Na ₂ CO _{3(K.)} + 2C _(K.) =3CO+2Na	373-1273	48,219	-85873,3	10,6154	6974,619
5	$C_{(\kappa)}+K_2O_2+CO_2=K_2CO_{3(\kappa)}+CO$	673-1073	85,225	-52606,6	0,80151	671,7502
6	К ₂ СО _{3(к.)} + 2С _(к.) =3СО+2К	1073-1273	46,692	-56990,3	11,5214	13416,34
7	K ₂ CO _{3(K.)} +CO=2CO ₂ +2K	1273-1573	34,145	-66649,9	0,23843	336,1413
8	$CO+C_2O+=CO_2+2C$	1273-1573	35,953	-68882,3	1,888417	2662,261

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
9	$Na_2CO_{3(\kappa)}=CO_2+2Na+O$	1273-1573	53,835	-133478	0,214089	301,8196
10	CO ₂ =CO+O	2373-3273	17,970	-63772,1	0,008384	23,29717
11	$UO_2Cl_{5(\kappa)}=UO_{2(\kappa)}+5Cl$	473-673	29,109	-45759	4,052087	2250,781
12	$UO_{2(\kappa)}+CuO_{(\kappa)}=UO_{3}+Cu^{+}$	1273-1673	7,9036	-73256,3	11,12532	16159,78
13	$2\mathrm{KCl}_{(\kappa.)} + \mathrm{Na}_2\mathrm{CO}_{3(\kappa.)} = 2\mathrm{Na}\mathrm{Cl}_{(\kappa.)} + \mathrm{K}_2\mathrm{CO}_{3(\kappa.)}$	373-1273	-0,2585	-3281,79	0,057383	37,70192
14	KCl _(K.) =KCl	1073-1273	12,529	-21260,1	0,100496	117,024
15	KCl _(к.) + NaCl _(к.) =NaCl+KCl	1273-1473	23,867	-41692,7	0,165452	225,96
16	$KCl_{(\kappa)} + NaCl_{(\kappa)} = NaKCl_2$	1273-1473	10,309	-18821,1	0,151332	206,6752
17	$2KCl_{(\kappa)}=K_2Cl_2$	1273-1473	9,6795	-19344,57	0,160355	218,99857
18	$KCl_{(\kappa.)} + 2NaCl_{(\kappa.)} = Na_2Cl_2 + KCl$	1273-1473	21,286	-39638,7	0,22779	311,0955
19	$NaCl_{(K.)} + 2KCl_{(K.)} = K_2Cl_2 + NaCl$	1273-1473	21,667	-40602,2	0,237863	324,8513
20	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1473-1773	13,45	-22712,8	0,012184	19,63428
21	$K_2Cl_2=2KCl$	1473-1773	13,962	-21351,7	0,013262	21,37139
22	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1473-1773	14,455	-23143	0,012749	20,54431
23	KCl+Na=NaCl+K	1773-2173	-0,3825	-1709,48	0,000218	0,427094
24	KCl+Cu _(K.) =CuCl+K	2173-2573	22,040	-66090,3	4,561426	10766,48
25	NaCl+Cu _(K.) = CuCl+Na	2173-2573	22,41	-64372,4	4,5613	10766,18
26	KCl=Cl +K	2573-3273	11,696	-52337,5	0,004111	11,90492
27	NaCl=Cl+Na	2573-3273	12,058	-50577,4	0,002261	6,548073
28	KCl+Cu=CuCl+K	2573-3273	-1,1388	-6517,67	0,001152	3,337487
29	NaCl+Cu= CuCl+Na	2573-3273	-0,7761	-4757,56	0,003138	9,087802
30	$KCl=Cl^{-}+K^{+}$	2573-3273	9,189	-60359,1	0,000732	2,19696
31	NaCl= Cl ⁻ +Na ⁺	2573-3273	9,5863	-67951,5	0,002408	6,974081
32	$CaCO_{3(\kappa.)}=CaO_{(\kappa.)}+CO+O$	773-1173	13,374	-60623,7	7,347887	6920,102
33	CaO _(K.) +2KCl=CaCl ₂ +2K+O	1873-2373	29,514	-119783	0,027459	57,72691
34	CaO _(K.) +KCl=CaCl+K+O	1973-2373	31,917	-127600	0,044023	95,05352
35	СаО _(к.) =Са+О	1973-2373	31,078	-125074	0,041736	90,11411
36	CaCl ₂ =CaCl+Cl	2373-3273	13,979	-59857,4	0,002733	7,595768
37	CaCl ₂ =Ca+2Cl	2373-3273	24,866	-109730	0,005417	15,05318
38	CaCl ₂ +CO ₂ =CaO+2Cl+O	2373-3273	44,239	-177307	0,790051	2195,424
39	$PuO_{2(K.)}=PuO_2$	1873-2373	19,806	-71433,1	0,08651	181,8716
40	$PuO_{2(\kappa)}+CO=PuO+CO_2$	2173-2373	17,414	-78623,1	0,060496	137,2405
41	PuO ₂ =PuO+O	2373-3273	16,144	-72280	0,006595	18,32608
42	3BeO _(к.) =Be ₃ O ₃	2173-2373	23,404	-89629,8	0,10293	233,5066
43	$4\text{BeO}_{(\kappa.)}=\text{Be}_4\text{O}_4$	2173-2373	20,993	-85516,4	0,130601	296,2818
44	BeO _(K.) =Be+O	2173-2473	33,233	-140143	0,029272	67,76172
45	BeO _(K.) =BeO	2173-2473	19,676	-86541,8	0,013157	30,45673

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
реакции	$P_{2}O_{1} \rightarrow 2KCl - P_{2}Cl_{2} \rightarrow 2K \rightarrow O$	2173 2473	28 825	131718	0.023005	53 25450
40	$BeO(K,K) + 2KCI - BeCI_2 + 2K+O$	2173-2473	33,005	1/1/1/	0,025005	70 89582
47	$\frac{Be_0(x_0) + Ke_1 - Bee_1 + K + O}{Be_0(x_0) - 3Be_1 + 3O}$	2173-2473	76 328	330860	0,030020	20 72328
40	BeaO2-3BeO	2373-2673	35 992	-170870	0.04778	120,72328
50	$\frac{Be_{3}O_{3}-3BeO}{Be_{3}O_{2}+3KC1-3BeC1+3K+3O}$	2373-2673	75 888	-342802	0.011972	30 11638
51	$Be_{3}O_{3}+5KCI=3BeCI_{3}+6K+3O$	2373-2573	63 205	-305832	0.008062	19 90561
52	$\frac{Be_3O_3 + 6KC1 - 3Beet_2 + 6K + 36}{Be_4O_4 - 4Be + 4O}$	2373-2573	111.95	-475072	0.01685	41 60147
53	$\frac{Be_4O_4+8KCl=4BeCl_2+8K+4O}{Be_4O_4+8KCl=4BeCl_2+8K+4O}$	2373-2573	94 442	-441661	0.004576	11,00117
54	$\frac{Be_4O_4=4BeO}{Be_4O_4=4BeO}$	2373-2573	58.06	-261473	0.049663	122.6159
55	$\frac{Be_4O_4+4KCl=4BeCl+4K+4O}{Be_4O_4+4KCl=4BeCl+4K+4O}$	2373-2573	111 37	-491014	0.021574	53 26554
56	$BeCl_2+CO_2=BeO+CO+2Cl$	2573-2873	32,356	-123623	0.017284	46.947036
57	Becl ₂ =Be+2Cl	2573-3273	27.696	-112832	0.001764	5,109343
58	BeCl ₂ =BeCl+Cl	2573-3273	15.845	-64454.3	0.002899	8.394108
59	BeO=Be+O	2873-3273	13,059	-52251,1	0,021559	66,04087
60	BeO+KCl=BeCl+K+O	2873-3273	12,904	-56208,4	0,023319	71,4321
61	$NiO_{(K,)}+C_{(K,)}=Ni_{(K,)}+CO$	373-873	21,615	-15325,5	0,079591	43,70728
62	Ni _(ĸ.) =Ni	1973-2373	14,991	-46852,5	0,092711	200,1781
63	$CsCl_{2(\kappa)} = CsCl + Cl$	973-1573	15,636	-59528,1	3,543694	4341,269
64	СвСl _{2(к.)} =Св+2Сl	973-1273	13,078	-98373,2	4,162553	4604,713
65	CsCl _{2(к.)} =Cs+2Cl	1373-1573	35,451	-124839	1,442932	2115,636
66	$CsCl_{2(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2+Cl$	1073-1373	14,857	-60730,8	6,504788	7855,226
67	$2CsCl_{2(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=2NaCsCl_2+CO+O_2$	1073-1273	22,205	-96470,5	14,69636	17113,4
68	KCsCl ₂ =Cs+KCl+Cl	1373-1873	24,254	-74465,2	0,004732	7,551619
69	KCsCl ₂ =CsCl+K+Cl	1373-1873	24,487	-72655,2	0,003984	6,357197
70	NaCsCl ₂ =Cs+NaCl+Cl	1373-1873	24,487	-75965,5	0,002857	4,559382
71	NaCsCl ₂ =CsCl+NaCl	1373-1873	13,238	-22276,9	0,012318	19,65812
72	CsCl=Cs+Cl	1873-3273	11,424	-54034,8	0,009441	23,24339
73	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2473-3273	8,9260	-56921,6	0,000723	2,051554
74	$SrO_{(\kappa.)}+2CO=SrCO_{3(\kappa.)}+C$	1273-1473	-18,648	-40986,6	0,095836	130,8842
75	$SrCO_{3(\kappa)} = SrO_{(\kappa)} + CO_2$	1473-1673	16,534	-24736,8	0,058375	91,45218
76	$SrO_{(\kappa)}+K_2Cl_2=SrCl_2+2K+O$	1673-2273	43,296	-134076	0,061275	119,018
77	SrO _(K.) +KCl=SrCl+K+O	1873-2273	30,610	-119016	0,044556	91,71874
78	SrO _(K.) =Sr+O	1873-2273	29,581	-117029	0,043695	89,94651
79	SrO _(к.) =SrO	1873-2273	17,035	-65469	0,034831	71,70017
80	SrCl ₂ =SrCl+Cl	2273-3273	12,981	-58679,4	0,007123	19,3642
81	SrCl ₂ =Sr+2Cl	2273-3273	23,674	-109082	0,017555	47,72195
82	SrCl ₂ +CO ₂ =SrO+2Cl+O	2273-3273	43,813	-173932	0,762224	2072,025

Продолжение	Таблицы	Б.7.
-------------	---------	------

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
83	2AmO _{2(к.)} +CO=Am ₂ O _{3(к.)} +CO ₂	1473-1873	9,6111	-8037,83	0,424487	702,5222
84	$2AmO_{2(\kappa)}+CO_{2}=Am_{2}O_{3(\kappa)}+CO+2O$	1873-2373	51,173	-146267	0,398008	836,734
85	Am ₂ O _{3(k.)} =2Am+3O	2373-2673	70,108	-340341	3,247542	8169,39
86	$EuOCl_{(\kappa.)}=EuO_{(\kappa.)}+Cl$	873-1273	18,136	-51983,6	0,025704	26,85424
87	Еи2О3(к.)=2ЕиО(к.)+О	873-1273	13,443	-78267,1	3,389338	3541,024
88	$2EuO_{(\kappa.)}+CO=Eu_2O_{3(\kappa.)}+C$	1273-1573	-2,3703	-46208,9	0,120342	169,6566
89	Еи2О3(к.)=2ЕиО(к.)+О	1573-2073	18,158	-83246,3	0,061579	110,7722
90	Еи2О3(к.)=2ЕиО+О	1973-2273	51,968	-205097	0,08534	180,4221
91	$EuO_{(\kappa.)} = EuO$	2073-2373	16,127	-59240,9	0,38229	846,6026
92	$Eu_2O_{3(\kappa)}=2Eu+3O$	1973-2273	76,717	-320568	0,10144	214,459
93	EuO _(K.) =Eu+O	2073-2273	29,107	-118267	0,256919	557,1024
94	Eu+CO ₂ =EuO+CO	2273-2673	5,8308	-6589,63	0,010784	26,53854
95	EuO=Eu+O	2673-3273	11,992	-56780,5	0,012642	37,32982

Таблица Б.8. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl – пары

воды

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$CH_4+2NiO_{(\kappa.)} = CO_2+2H_2+2Ni_{(\kappa.)}$	373-673	28,149	-16380,9	2,735395	1330,354
2	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	673-1473	3,8331	-4232,18	0,049044	47,85258
3	$CO_2 + H_2O = CO + 2OH$	1573-3273	20,222	-72347	0,020656	46,48165
4	$NaUO_{3(\kappa)}=Na^++UO_3^-$	1473-1773	35,964	-93378,9	0,032706	52,70254
5	$CaUO_{4(\kappa)} = CaO^+ + UO_3^-$	1573-1773	42,272	-159039	0,044388	73,99631
6	$\mathrm{KCl}_{(\mathrm{K}.)} = \mathrm{KCl}$	1073-1573	12,090	-20751,4	0,117287	151,2502
7	$KCl_{(\kappa.)} + NaCl_{(\kappa.)} = NaKCl_2$	1073-1573	10,676	-19369,7	0,204157	263,2757
8	$2\mathrm{KCl}_{(\mathrm{K}.)} = \mathrm{K}_2\mathrm{Cl}_2$	1073-1573	10,061	-19917,9	0,213607	275,4618
9	$2KCl_{(\kappa)} + H_2 = 2HCl+2K$	1073-1573	33,977	-92017	0,23676	305,3196
10	$NaCl_{(\kappa.)} = NaCl$	1073-1573	12,179	-21543,7	0,105938	136,615
11	$2NaCl_{(K.)} = Na_2Cl_2$	1073-1573	9,7503	-19716,9	0,191154	246,5071
12	$NaKCl_2 = NaCl+KCl$	1573-2073	13,383	-22601,1	0,011742	21,12139
13	$Na_2Cl_2 = 2NaCl$	1573-2073	14,385	-23026,7	0,012139	21,8363
14	$K_2Cl_2 = 2KCl$	1573-2073	13,890	-21231,6	0,012518	22,51899
15	$Na_2Cl_2+H_2 = 2HCl+2Na$	1573-2073	24,951	-70130,3	0,010835	19,49033
16	$K_2Cl_2+H_2 = 2HCl+2K$	1573-2073	23,689	-71751,3	0,010866	19,54634

Номер	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
17	$2N_{2}Cl \pm H_{2}O = 2HCl \pm 2N_{2} \pm O$	2073-3273	25.647	-108218	0.002753	7 1397/3
18	$2KC1 + H_2O = 2HC1 + 2K_4O$	2073-3273	23,047	-111686	0.00508	13 17339
19	NaCl = Na+Cl	2073-3273	12 035	-50510.1	0.004438	11 50806
20	KCl = K+Cl	2073-3273	11 664	-52244 4	0.005875	15 2356
21	$NaCl + Ni_{(r)} = NiCl + Na$	2073-2673	13.224	-51405.3	0.284187	679.2914
22	$KCl + Ni_{(K)} = NiCl + K$	2073-2773	12.846	-53124.6	0.283753	678.2551
23	NiCl = Ni+Cl	2773-3273	13.062	-44185.1	0.01203	36.19112
24	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	2873-3273	9,5952	-67978,9	0,001326	4,062018
25	$KCl = K^+ + Cl^-$	2873-3273	9,1918	-60366,5	0,000144	0,439863
26	$CaCO_{3(\kappa)}+H_2 = CaO_{(\kappa)}+CO+H_2O$	873-1473	21,049	-24165,2	0,116537	130,617
27	CaO _(K.) +NaKCl ₂ + H ₂ = CaOHCl + Na+K+HCl+H	1473-1773	33,838	-115052	0,764523	1231,968
28	$CaO_{(\kappa.)} + NaKCl_2 + CO = CaCl_2 + Na + K + CO_2$	1473-1773	25,414	-77020,2	0,02761	44,49192
29	$CaCl_2+2H_2O = Ca(OH)_2+2HCl$	1773-2473	2,6708	-23550,1	0,011782	24,57185
30	$CaOHCl+NaCl = CaCl_2+Na+OH$	2673-3273	11,553	-47076,5	0,0031	9,153598
31	CaOHCl = CaCl+OH	2573-3273	13,474	-56355,1	0,008738	25,30481
32	CaOHCl = Ca+HCl+O	2573-3273	24,119	-105810	0,005861	16,97423
33	CaOHCl = CaO+HCl	2873-3273	12,240	-60981,8	0,016815	51,50714
34	$Ca(OH)_2 = CaOH+OH$	2873-3273	14,047	-54073,5	0,017762	54,40878
35	$PuO_{2(\kappa.)} = PuO_2$	1773-2273	20,029	-71900,3	0,080721	161,545
36	$PuO_2 = PuO+O$	2673-3273	16,167	-72351,5	0,0051	15,0578
37	$BeO_{(\kappa)} + H_2O = Be(OH)_2$	1573-1773	6,9542	-26218,2	0,030376	50,63757
38	Be(OH) ₂ +NaKCl ₂ = BeOHCl+HCl+Na+K+O	1773-3273	37,92	-128294	0,020313	48,61676
39	$Be(OH)_2 = BeOH+OH$	2773-3273	15,837	-66303,7	0,015243	45,85918
40	$4NiO_{(K.)} + CH_4 = 4Ni_{(K.)} + 2H_2O + CO_2$	373-673	32,562	-11855,9	5,162458	2510,752
41	$Ni_{(\kappa.)}+CO_2=NiO_{(\kappa.)}+CO$	673-1373	0,169	-5761,82	0,007308	6,892464
42	$NiO_{(\kappa.)}+H_2=Ni_{(\kappa.)}+H_2O$	1373-1573	3,1556	2190,156	0,037541	55,04265
43	$Ni_{(\kappa)} = Ni(s1)$	1573-2673	-0,0003	0,457243	3,37.10-5	0,068686
44	Ni _(K.) =Ni	2173-2773	14,269	-45158,9	0,38127	933,5902
45	$Ni_{(\kappa.)} + NaCl = NiCl + Na$	2173-2773	13,056	-50978,3	0,369369	904,4494
46	Ni _(K.) +H ₂ O=NiOH+H	2173-2773	16,23	-65568,4	0,362273	887,0722
47	NiCl = Ni+Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,01203	36,19112
48	NiOH= Ni+OH	2773-3273	13,648	-40920,8	0,018307	55,0759
49	$CsCl_{(\kappa.)} = CsCl$	1073-1573	11,379	-18147,8	0,12149	156,6701
50	$CsCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaCsCl_2$	1073-1573	10,195	-17233,5	0,209754	270,4936
51	$CsCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2$	1073-1473	10,59	-18232,9	0,204798	255,8466
52	$NaCsCl_2 = NaCl+CsCl$	1573-2073	13,177	-22172	0,009753	17,54413
53	$KCsCl_2 = KCl+CsCl$	1473-2073	12,954	-20691,5	0,012744	22,15931

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
54	NaCsCl2+H2O=CsOH+NaCl+HCl	1573-2073	14,404	-38686,3	0,001186	2,133961
55	CsCl+H2O=CsOH+HCl	2073-2673	1,3078	-16679,8	0,002939	6,900253
56	CsCl=Cs+Cl	2373-3273	11,475	-54177,9	0,00851	23,64736
57	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2373-3273	8,9248	-56917,9	0,000905	2,51457
58	$CsOH = Cs^+ + OH^-$	2673-3273	9,7439	-68719,2	0,004077	12,03938
59	$SrCO_{3(\kappa.)}+H_2 = SrO_{(\kappa.)}+CO+H_2O$	1073-1573	21,113	-30123,7	0,282868	364,7797
60	$\mathrm{SrCl}_{2(\kappa.)} = \mathrm{SrCl}_2$	1473-1673	14,993	-33146,9	0,08985	140,7621
61	$SrO_{(\kappa.)} + NaKCl_2 = SrOHCl + Na + K + Cl$	1573-1773	34,502	-112857	0,015608	26,01939
62	$SrO_{(\kappa)} + H_2 + CO_2 = Sr(OH)_2 + CO$	1573-1773	11,122	-32056,8	0,050914	84,87482
63	$SrCl_2+H_2O = SrOHCl+HCl$	1773-2773	2,2295	-13982	0,012063	26,61072
64	$SrCl_2+2H_2O = Sr(OH)_2+2HCl$	1773-2673	3,1058	-26977,5	0,022891	49,59732
65	SrOHCl = SrCl+OH	2673-3273	12,424	-51937,2	0,006724	19,85493
66	SrOHCl = SrO+HCl	2673-3273	10,879	-51766	0,028408	83,88332
67	Sr(OH) ₂ =SrOH+OH	2673-3273	12,863	-50030	0,009433	27,85414
68	Sr(OH) ₂ =Sr+2OH	2673-3273	23,954	-96713,1	0,00651	19,22183
69	$2AmO_{2(\kappa.)}=Am_2O_{3(\kappa.)}+O$	1673-2473	32,277	-80326,6	0,481476	974,6168
70	Ат ₂ О _{3(к.)} =2Ат+3О	2473-2873	67,841	-333829	4,400394	11712,79
71	$2EuOCl_{(K.)}+H_2=2EuO_{(K.)}+2HCl$	1073-1473	23,032	-50700,4	0,083994	104,9305
72	2EuO _(к.) +CO ₂ =Eu ₂ O _{3(к.)} +CO	1573-1773	-0,2665	19492,43	0,033488	55,8246
73	$Eu_2O_{3(\kappa.)} = 2EuO+O$	1773-2373	52,146	-205516	0,106449	217,5685
74	EuO = Eu+O	2373-3273	12,056	-56972,9	0,017485	48,58833

Таблица Б.9. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl –

атмосфера воздуха

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$CO_2 = CO + O$	2173-3273	17,990	-63831,4	0,008897	23,63626
2	$UO_2Cl_{2(K.)}+CO_2+K_2Cl_2=UO_3+2K^++4Cl+CO$	1573-2173	112,54	-317846	2,33081	4290,366
3	$NaCl_{(\kappa)}=NaCl$	1173-2173	11,436	-20534,5	0,10102	159,7053
4	NaCl _(K.) + KCl _(K.) =NaKCl ₂	1173-1573	10,384	-18952,5	0,173636	234,5846
5	$2NaCl_{(\kappa)}=Na_2Cl_2$	1173-1573	9,4775	-19326,3	0,159968	216,1191
6	$\mathrm{KCl}_{(\kappa)}=\mathrm{KCl}$	1173-2173	11,248	-19607,4	0,115391	182,4254
7	$2KCl_{(K)} = K_2Cl_2$	1173-1573	9,7574	-19482,5	0,18436	249,0725
8	$NaKCl_2 = NaCl + KCl$	1573-2173	13,370	-22578	0,011925	21,95097

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
о	$Na_2Cl_2 = 2NaCl$	1573-2173	1/ 371	-23002.9	0.012308	22 65/66
10	$\frac{11422612 - 211461}{K_0Cl_0 - 2KCl}$	1573_2173	13 876	-21207.3	0.012618	22,03400
11	$\frac{N_2 C_{12} - 2KC_1}{N_2 C_1 + N_1 C_{12} - N_1 C_1 + N_2 + C_1}$	2173-2673	30 493	-107753	0.153389	368 8826
12	$\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}$	2173-2673	30,115	-109472	0.152937	367 7961
13	$\frac{1}{2NaCl + NiO_{(n)} = NiCl_2 + 2Na+O}$	2173-2673	28 401	-112694	0.156378	376.0715
14	$2KCl + NiO_{(k)} = NiCl_2 + 2Ku + 0$	2173-2673	27,645	-116132	0 15547	373 8868
15	NaCl = Na+Cl	2173-3273	12.041	-50526.5	0.003917	10.40636
16	KCI = K+CI	2173-3273	11.67	-52264.6	0.00546	14,50498
17	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	2773-3273	9.592	-67971.2	0.001538	4.626093
18	$KCl = K^+ + Cl^-$	2773-3273	9.1914	-60365.1	0.00024	0.723343
20	$NiCl_2 = Ni+2Cl$	2673-3273	27,31	-90112,7	0,002967	8,761983
21	$CaCO_{3(\kappa)} = CaO_{(\kappa)} + CO_2$	773-1473	17,486	-20257,6	0,083998	88,26198
22	$CaCl_2 = CaCl+Cl$	2573-3273	13,967	-59817,8	0,001515	4,387674
23	$CaCl_2 = Ca+2Cl$	2773-3273	24,90	-109832,3	0,0087	26,17484
24	$CaCl_2 + CO_2 = CaO + CO + 2Cl$	2773-3273	30,944	-128624	0,028877	86,87658
25	$PuO_2 = PuO+O$	2773-3273	16,174	-72370,5	0,005491	16,51868
26	$BeCl_2 = BeCl+Cl$	2573-3273	15,845	-64454,3	0,002909	8,423169
27	$BeCl_2 = Be+2Cl$	2573-3273	27,696	-112832	0,001743	5,047968
28	$NiO_{(\kappa.)} = Ni + O$	2173-3273	31,870	-102311	0,211837	500,0053
29	$NiO_{(K.)} = NiO$	2173-3273	16,733	-55793,2	0,167785	403,5036
30	NiCl = Ni+Cl	2673-3273	13,07	-44238,3	0,012653	37,36029
31	NiO = Ni+O	2673-3273	14,987	-46169,6	0,001464	4,323724
32	$CsCl_{(K.)} = CsCl$	1073-2173	10,68	-17269	0,129382	195,2403
33	$CsCl_{(\kappa.)}+NaCl_{(\kappa.)}=NaCsCl_2$	1073-1473	10,454	-17539,6	0,196256	245,1752
34	$CsCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2$	1073-1473	10,592	-18235,5	0,203772	254,5647
35	$KCsCl_2 = KCl+CsCl$	1473-2073	12,954	-20691,5	0,012746	22,16372
36	$NaCsCl_2 = NaCl+CsCl$	1473-2073	13,194	-22203	0,011053	19,21938
37	CsCl = Cs+Cl	2373-3273	11,475	-54177,9	0,008501	23,62239
38	$CsCl = Cs^+ + Cl^-$	2373-3273	8,9247	-56917,8	0,000915	2,541348
39	$SrCl_{2(\kappa)}+CO_2 = SrO_{(\kappa)}+2Cl+CO$	1273-1673	26,418	-87729,1	0,061872	89,87038
40	$SrCO_{3(\kappa)} = SrO_{(\kappa)} + CO + O$	1073-1673	35,632	-90362,9	0,228475	303,5666
41	$SrO_{(\kappa)}+2NaCl_{(\kappa)}=SrCl_2+2Na+O$	1673-2573	51,101	0,221125	456,388	456,388
42	$SrCl_2 = SrCl+Cl$	2573-3273	13,006	-58754	0,006479	18,76249
43	$SrCl_2 + CO_2 = SrO + CO + 2Cl$	2573-3273	29,627	-122635	0,034426	99,69446
44	$SrCl_2 = Sr+2Cl$	2873-3273	23,802	0,012588	0,012588	38,55966
45	$2AmO_{2(\kappa)} = Am_2O_{3(\kappa)} + O$	2473-2673	180,7	-481404	76,58466	196754,6
46	Am ₂ O _{3(к.)} =2Am+3O	2673-2873	70,993	-341326	2,326937	6444,202

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
47	$AmO_{2(\kappa)}=Am+2O$	2573-2873	54,289	-217262	1,268172	3444,493
48	$Eu_2O_{3(\kappa.)}=2EuO_{(\kappa.)}+O$	1673-2473	18,674	-84216,6	0,254449	515,0632
49	$EuOCl_{(\kappa.)} = EuO_{(\kappa.)} + Cl$	1773-2473	18,180	-52343,3	0,197691	412,305
50	EuO=Eu+O	2573-3273	12,012	-56841	0,014274	41,33716

Таблица Б.10. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl – атмосфера аргона

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$C_{(\kappa.)} + 2NiO_{(\kappa.)} = CO_2 + 2Ni_{(\kappa.)}$	373-673	22,094	-9948,8	0,113093	55,00276
2	$C_{(\kappa)} + NiO_{(\kappa)} = CO + Ni_{(\kappa)}$	573-773	15,563	-11526,9	3,809129	2654,066
3	$CO_2 + Ni_{(\kappa.)} = CO + NiO_{(\kappa.)}$	673-1373	0,1702	-5762,08	0,007371	6,952213
4	CO ₂ =CO+O	2173-3273	17,990	-63831,5	0,008911	23,67248
5	$UO_2Cl_{2(K.)} + SrCO_{3(K.)} + 3Ni_{(K.)} = UO_{2(K.)} + SrCl_{2(K.)} + CO + 3NiO_{(K.)}$	773-1273	22,172	-42194,8	0,371887	364,2466
6	$UO_{2(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}=UO_2Cl_{2(\kappa.)}+2Na$	1273-1473	26,94	-67558,9	2,459973	3359,61
7	$UO_{2(\kappa.)} + CaO_{(\kappa.)} + CO_2 = CaUO_{4(\kappa.)} + CO$	1373-1573	2,2288	-1263,55	0,013608	19,95263
8	$UO_{2(\kappa)}+CO_2+K_2Cl_2=UO_3^-+2K^++2Cl+CO$	1473-1673	83,878	-221305	5,977958	9365,299
9	$UO_2Cl_{5(K,)}+CO_2+K_2Cl_2=UO_3+2K+7Cl+CO$	1473-1673	147,91	-426379	5,879321	9210,77
10	NaCl _(к.) =NaCl	973-1473	13,034	-22652,5	0,39095	463,9695
11	$2NaCl_{(\kappa)} = Na_2Cl_2$	973-1473	11,397	-21855,7	0,760135	902,1093
12	KCl _(к.) =KCl	973-1473	12,801	-21669,1	0,310875	368,9381
13	$KCl_{(\kappa)}=K_2Cl_2$	973-1473	9,9049	-20953,1	0,784711	931,2749
14	$KCl_{(K.)} + NaCl_{(K.)} = NaKCl_2$	973-1473	12,184	-21324,3	0,681642	808,9558
15	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1473-2173	13,38	-22614,9	0,013279	23,62712
16	$Na_2Cl_2 = 2NaCl$	1473-2173	14,391	-23041,2	0,013755	24,47437
17	$K_2Cl_2 = 2KCl$	1473-2173	13,896	-21246,9	0,014153	25,18261
18	NaCl+Ni _(к.) =NiCl+Na	2173-2673	13,658	-52374,4	0,017453	41,97347
19	$KCl+Ni_{(\kappa)}=NiCl+K$	2173-2673	13,280	-54093,7	0,01693	40,71525
20	NaCl=Na+Cl	2173-3273	12,041	-50526,5	0,00391	10,41202
21	NaCl=Na ⁺ +Cl ⁻	2773-3273	9,5925	-67970,6	0,001678	5,047961
22	KCl=K+Cl	2773-3273	11,671	-52264,6	0,005465	14,51864
23	KCl=K ⁺ +Cl ⁻	2773-3273	9,1914	-60365,2	0,000234	0,704928
24	NiCl = Ni+Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,01204	36,22274
25	$NiCl = Ni^+ + Cl^-$	2773-3273	10,158	-90635,6	0,004397	13,22817

Номер	Реакция	$\Delta T, K$	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
реакции	$C_{2}C_{2} = C_{2}C_{2} + C_{2}C_{2} + C_{2}C_{2}$	772 1272	17 726	26002.0	0.060261	70.25045
20	$C_{aCO_{3(K,)}+NI_{(K,)}} = C_{aO(K,)}+CO+NIO_{(K,)}$	//3-13/3 972 1272	17,750	-20092,9	0,009201	647,4000
27	$CaCO_{3(K,)}+2INaCI_{(K,)}+2INI_{(K,)}=CaCI_{2(K,)}+2INa+2INIO_{(K,)}+CO$	0/3-13/3	42,551	-99200,2	0,397334	10.05262
28	$C_{aO(\kappa.)} + UO_{2(\kappa.)} + UO_{2} = C_{aU}O_{4(\kappa.)} + UO$	15/5-15/5	2,2288	-1205,55	0,015008	19,95205
29		21/3-32/3	13,990	-39887	0,004994	13,20801
30	$C_{a}C_{1}=C_{a}C_{2}=C_{a}C_{1}=C_{2}C_{1$	2073-3273	24,888	-109/90	0,009895	29,21191
31	$CaCl_2+CO_2=CaO+2Cl+CO$	3073-3273	31,041	-128938	0,0185	58,00803
32	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	1//3-21/3	20,126	-72087,2	0,07/107	150,9555
33	$PUO_2 = PUO+O$	26/3-32/3	16,16/	-72351,6	0,005	15,02879
34	$\frac{\text{BeO}_{(\kappa.)} + \text{NaKCl}_2 = \text{BeCl}_2 + \text{Na} + \text{K} + \text{O}}{\text{NaKCl}_2 = \text{BeCl}_2 + \text{Na} + \text{K} + \text{O}}$	15/3-21/3	42,94	-153372	0,037005	68,11511
35	$BeCl_2 = Be + 2Cl$	2373-3273	27,691	-11281/	0,002081	5,782454
36	$BeCl_2 = BeCl+Cl$	2373-3273	15,854	-64479,9	0,003427	9,522514
37	$\frac{\operatorname{BeCl}_2 + \operatorname{CO}_2 = \operatorname{BeO} + \operatorname{CO} + 2\operatorname{Cl}}{\operatorname{ON}^2}$	2373-3273	32,406	-123743	0,025188	69,99425
38	$2N_1O_{(\kappa.)}+C_{(\kappa.)}=2N_1(\kappa.)+CO_2$	373-773	21,904	-9865,63	0,148227	76,88458
39	$2\mathbf{N}_{1}\mathbf{O}_{(\kappa,)} + \mathbf{C}_{(\kappa,)} = 2\mathbf{N}_{1(\kappa,)} + \mathbf{C}\mathbf{O}_{2}$	373-773	21,904	-9865,63	0,148227	76,88458
40	$Ni_{(K.)}+CO_2=NiO_{(K.)}+CO$	773-1373	0,1652	-5756,56	0,009899	10,05517
41	Ni _(K.) =Ni	2173-2673	14,889	-46598,7	0,032049	77,07323
42	Ni _(K.) +NaCl=NiCl+Na	2173-2673	13,658	-52374,4	0,017453	41,97347
43	Ni _(K.) +KCl=NiCl+K	2173-2673	13,280	-54093,7	0,01693	40,71525
44	$Ni_{(K.)} + CO_2 = NiO + CO$	2473-2673	17,766	-63923,8	0,038595	99,15457
45	NiCl = Ni+Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,01204	36,22274
46	$C_{(\kappa,)} + 2NiO_{(\kappa,)} = CO_2 + 2Ni_{(\kappa,)}$	373-673	22,094	-9948,8	0,113093	55,00276
47	$C_{(\kappa.)} + NiO_{(\kappa.)} = CO + Ni_{(\kappa.)}$	573-873	15,563	-11526,9	3,809129	2654,066
48	$CO_2 + Ni_{(\kappa)} = CO + NiO_{(\kappa)}$	673-1373	0,1702	-5762,08	0,007371	6,952213
49	CO ₂ =CO+O	2173-3273	17,99	-63831,5	0,008911	23,67248
50	$SrCO_{3(\kappa)}+Ni_{(\kappa)}=SrO_{(\kappa)}+CO+NiO_{(\kappa)}$	1073-1373	18,348	-32721,2	0,361007	435,9541
51	$SrCl_{2(\kappa)} = SrCl_2$	1373-1673	15,171	-33438,7	0,105018	158,6468
52	$SrCl_{2(\kappa)} = SrCl + Cl$	2373-3273	12,989	-58703,9	0,006926	19,24746
53	SrCl ₂ =Sr+2Cl	2973-3273	23,823	-109538	0,006637	20,68708
54	$SrCl_2 + CO_2 = SrO+2Cl+CO$	2973	29,805	-123188	0,033116	103,2226
55	$2AmO_{2(\kappa)}=Am_2O_{3(\kappa)}+O$	1473-2473	30,934	-77461	0,537591	1019,016
56	Am ₂ O _{3(к.)} =2Am+3O	2473-2773	69,302	-337754	3,575828	9353,813
57	$2EuOCl_{(\kappa)}+C_{(\kappa)}=EuCl_{2(\kappa)}+EuO_{(\kappa)}+CO$	973-1373	4,7487	-17752,8	0,16691	191,4797
58	$2EuO_{(\kappa.)}+CO_2=Eu_2O_{3(\kappa.)}+CO$	1473-1873	-0,2559	19480,79	0,056266	93,12002
59	$Eu_2O_{3(\kappa)}=2EuO+O$	1873-2273	52,106	-205408	0,093646	192,769
60	EuO=Eu+O	2273-3273	12,080	-57043,2	0,018999	51,64632

Таблица Б.11. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl –

 $Na_2CO_3 - K_2CO_3 -$ пары воды

Номер	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
	$C_{(r)} + 2NiO_{(r)} = CO_2 + 2Ni_{(r)}$	373-573	14 379	-5847 79	3 67219	1658 757
2	$\frac{3C_{(k)} + 2Ni(OH)_{2(k)} = CH_{4} + 2Ni_{(k)} + 2CO_{2}}{3C_{(k)} + 2Ni(OH)_{2(k)} = CH_{4} + 2Ni_{(k)} + 2CO_{2}}$	373-573	50.070	-19538.6	3.588094	1620.771
3	$\frac{Na_2CO_{3(k)} + 2KCI_{(k)} = K_2CO_{3(k)} + 2NaCI}{Na_2CO_{3(k)} + 2KCI_{(k)} = K_2CO_{3(k)} + 2NaCI}$	373-1273	3.5380	-1404.47	0.113044	74.27288
4	$\frac{1}{Na_2CO_{3(k')}+2H_2=2Na+CO+2H_2O}$	1273-1673	42.176	-76201.1	0.259491	376.9166
5	$Na_2CO_{3(\kappa_1)}+H_2=2Na+CO_2+H_2O$	1273-1673	38,759	-72503,6	0,235684	342,3359
6	$CH_4 + 2NiO_{(K)} = CO_2 + 2Ni_{(K)} + 2H_2$	573-773	33,795	-19699,6	0,202869	133,5059
7	$CH_4+NiO_{(\kappa)}=CO+Ni_{(\kappa)}+2H_2$	573-973	33,850	-25367,1	0,032693	23,97779
8	CO ₂ =CO+O	1673-3273	18,045	-63980	0,010565	24,54252
9	$NaUO_{3(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=Na_3UO_{4(\kappa.)}+CO_2$	973-1573	9,4725	-18476,5	0,423165	518,4068
10	$2NaUO_{3(\kappa)} + Na_2CO_{3(\kappa)} = 2Na_2UO_{4(\kappa)} + CO$	973-1573	12,106	-25514,4	0,297244	364,1443
11	$NaUO_{3(\kappa)} = UO_3 + Na^+$	1473-1773	35,984	-93409,3	0,043855	70,66923
12	$2\text{KCl}_{(\kappa)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\kappa)} =$	373-1173	-0,2351	-3293,77	0,065213	41,20023
12	$\frac{2\text{NaCl}_{(\kappa,)}+\text{K}_2\text{CO}_{3(\kappa,)}}{\text{KOL}}$	1172 1 (72	11.770	20226.2	0.111005	155 7670
13		11/3-16/3	11,//8	-20326,3	0,111905	155,/6/8
14	$\frac{\text{KCl}_{(\kappa,)} + \text{NaCl}_{(\kappa,)} = \text{NaKCl}_2}{\text{NaKCl}_2}$	11/3-15/3	10,377	-18944,7	0,176242	238,1047
15	$\frac{2KCl_{(\kappa)}=K_2Cl_2}{N_2Cl_2}$	11/3-14/3	9,9989	-19/8/,1	0,1//13/	231,8334
16	$NaCl_{(\kappa,)} = NaCl$	11/3-16/3	11,89	-21160,9	0,099199	138,0822
17	$2NaCl_{(\kappa.)}=Na_2Cl_2$	1173-1573	9,4706	-19318,4	0,16252	219,5672
18	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1573-1973	13,398	-22625,4	0,011471	20,14257
19	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1973	13,927	-21296,4	0,013914	23,61763
20	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1573-1973	14,4	-23051,8	0,011894	20,88591
21	$2NaCl + H_2 = 2HCl + 2Na$	1973-3273	10,574	-47120,4	0,001738	4,395138
22	NaCl+Ni _(K.) =NiCl+Na	2573-2773	45,069	-134190	18,64358	49764,53
23	NaCl=Na+Cl	2773-3273	12,06	-50593,1	0,00264	7,942888
24	NaCl=Na ⁺ +Cl ⁻	2773-3273	9,5929	-67971,6	0,001579	4,751328
25	$2KCl + H_2O = 2HCl + 2K + O$	2573-3273	24,93	-111762	0,002036	5,897491
26	KCl=K+Cl	2573-3273	11,69	-52337,6	0,004092	11,84931
27	KCl+ Ni _(K.) =NiCl+K	2573-2773	44,695	-135919	18,64409	49765,89
28	KCl=K ⁺ +Cl ⁻	2773-3273	9,1914	-60365,1	0,000255	0,765874
29	2NiCl+H ₂ O=2HCl+2Ni+O	2773-3273	27,646	-95406,7	0,029562	88,93716
30	NiCl=Ni+Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,012026	36,1809
31	NiCl=Ni ⁺ +Cl ⁻	2773-3273	10,15	-90635,6	0,004383	13,18729
32	$CaCO_{3(\kappa)}+H_2=CaO_{(\kappa)}+CO+H_2O$	773-1573	21,121	-24288,1	0,131046	142,1407
33	CaCO _{3(K.)} +H ₂ =Ca(OH) ₂ +CO	1573-1973	24,146	-49496,5	0,221955	389,7573
34	$CaCO_{3(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}+H_2=CaOHCl+K+CO+H_2O$	1573-1973	37,421	-79736,6	0,156618	275,0246

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
35	Ca(OH) ₂ +NaCl+H ₂ =CaOHCl+Na+H ₂ O	1973-2773	6,7222	-11874,1	0,026382	61,48363
36	Ca(OH) ₂ =CaOH+OH	1973-3273	14,195	-54512,1	0,01599	40,42992
37	Ca(OH)2+2NaCl=CaCl2+2Na+2OH	1973-3273	24,998	-92658,3	0,014387	36,3752
38	Ca(OH) ₂ +NaCl=CaCl+Na+2OH	2473-3273	26,845	-101725	0,017664	50,13043
39	Ca(OH) ₂ =Ca+2OH	2473-3273	25,685	-101059	0,011921	33,83205
40	Ca(OH) ₂ =CaO+H ₂ +O	2773-3273	26,791	-109196	0,028576	85,97056
41	CaOHCl=CaOH+Cl	2773-3273	12,799	-59478,4	0,003314	9,970688
42	CaOHCl+KCl=CaCl ₂ +K+OH	2773-3273	11,181	-48809	0,003314	9,969355
43	CaOHCl=CaCl+OH	2773-3273	13,453	-56291,7	0,004386	13,19538
44	CaOHCl=Ca+OH+Cl	2773-3273	24,379	-106284	0,006246	18,79088
45	CaOHCl=CaO+HCl	2773-3273	12,217	-60907,6	0,033195	99,86564
46	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	1873-2173	19,984	-71790,8	0,061769	124,3861
47	PuO ₂ +CO ₂ =PuO+CO	2173-3273	6,259	-27233,7	1,059671	2815,096
48	$BeO_{(\kappa.)}+H_2+CO_2=Be(OH)_2+CO$	1573-1973	10,189	-29618,9	0,020914	36,72559
49	Be(OH) ₂ +NaCl=BeOHCl+Na+OH	1973-3273	13,304	-54250,9	0,013924	35,20441
50	Be(OH) ₂ =BeOH+OH	2673-3273	15,850	-66339,8	0,022452	66,29446
51	Be(OH) ₂ =BeO+H ₂ +O	3073-3273	28,237	-122603	0,069147	219,1842
52	Be(OH) ₂ =Be+2OH	3073-3273	28,166	-121428	0,093941	297,779
53	$NiO_{(K.)}+CH_4=Ni_{(K.)}+CO+2H_2$	373-873	31,979	-24072,8	0,801382	440,0748
54	$Ni_{(\kappa.)}+CO_2=NiO_{(\kappa.)}+CO$	873-1373	0,1813	-5775,69	0,007233	7,836333
55	$NiO_{(\kappa.)} = Ni_{(\kappa.)} + O$	1373-1873	18,199	-58770,7	0,104857	167,3365
56	Ni _(ĸ.) =Ni	1973-2773	18,492	-54454,8	2,170793	5059,042
57	Ni _(k.) +H ₂ O=NiOH+H	2373-2773	28,761	-96356,3	7,169326	18362,94
58	Ni _(k.) +H ₂ O=NiH+OH	2373-2773	29,901	-100920	7,162851	18346,35
59	$Ni_{(\kappa)}+H_2O=Ni+2H$	2373-2773	40,797	-133505	7,501845	19214,63
60	Ni _(K.) +KCl=NiCl+K	2373-2773	25,178	-83418,8	7,163537	18348,11
61	Ni _(K.) =Ni	2373-2673	14,805	-46383,6	0,026645	67,02599
62	Ni _(k.) +H ₂ O=NiOH+H	2373-2673	16,813	-66903,8	0,006373	16,0322
63	Ni _(k.) +H ₂ O=NiH+OH	2373-2673	17,964	-71494	0,013726	34,52881
64	$Ni_{(\kappa)}+H_2O=Ni+2H$	2373-2673	28,298	-102695	0,307134	772,6143
65	Ni _(k.) +KCl=NiCl+K	2373-2673	13,239	-53990,1	0,01336	33,60773
66	NiOH=Ni+OH	2773-3273	13,648	-40920,8	0,0183	55,05424
67	NiH=Ni+H	2773-3273	12,6	-36622,6	0,011024	33,16665
68	NiCl=Ni+Cl	2773-3273	13,062	-44185,1	0,012026	36,1809
69	CsCl _(K.) =CsCl	973-1473	11,731	-18591,2	0,127968	151,869
70	$CsCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2$	973-1373	11,73	-19638	0,47263	542,2092

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
71	$2CsCl_{(\kappa)}+Na_2CO_{3(\kappa)}+H_2=2CsOH+2NaCl+CO$	1073-1673	57.393	-99321.2	0.631594	839,177
72	$CsCl_{(\kappa)} + NaCl_{(\kappa)} = NaCsCl_2$	973-1473	11,357	-18727	0,488575	579,8284
73	KCsCl ₂ =Cs+KCl+Cl	1373-1873	24,254	-74465,2	0,004725	7,539859
74	NaCsCl ₂ =Cs+NaCl+Cl	1473-1873	24,482	-75957,9	0,002474	4,09525
75	2CsCl+Na ₂ CO _{3(K.)} +H ₂ =2CsOH+2NaCl+CO	1473-1673	33,128	-60640,2	0,199576	312,6638
76	CsOH+NaCl=CsCl+Na+OH	1673-2673	12,61	-41622,9	0,005216	10,96853
77	CsOH=Cs+OH	1673-3273	11,986	-45122,2	0,002595	6,027369
78	CsOH=Cs ⁺ +OH ⁻	2573-3273	9,7534	-68748	0,004396	12,73007
79	CsCl=Cs+Cl	2573-3273	11,495	-54238,8	0,008136	23,56133
80	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2573-3273	8,9269	-56924,4	0,000717	2,077299
81	$SrCO_{3(\kappa.)}+H_2=SrO_{(\kappa.)}+CO+H_2O$	1073-1573	21,113	-30123,7	0,282867	364,7788
82	$SrO_{(\kappa,)}$ + H ₂ +CO ₂ = $Sr(OH)_2$ +CO	1573-1873	11,074	-3197	0,031614	54,1263
83	$SrCO_{3(\kappa)}+H_2+=Sr(OH)_2+CO$	1573-1773	27,388	-56355,7	0,113771	189,6588
84	SrCO _{3(k.)} +KCl _(k.) +H ₂ =SrOHCl+CO+K+OH	1573-1773	51,174	-122672	0,16079	268,0393
85	$SrO_{(K.)}+H_2+KCl_{(K.)}=SrOHCl+K+H$	1573-1973	29,905	-86928,7	0,104182	182,9459
86	$SrO_{(K.)}$ + 2 $KCl_{(K.)}$ = $SrCl_2$ +K+KO	1773-1973	41,226	-118210	0,09383	156,4165
87	$2SrO_{(\kappa)} + H_2 = 2SrOH$	1773-1973	25,13	-89907,9	0,030128	50,22428
88	Sr(OH)2+NaCl=SrOHCl+NaOH	1873-2773	0,41	-5805,3	0,004502	10,21631
89	Sr(OH)2+2NaCl =SrCl2+2NaOH	1873-3273	-0,5654	-10550,4	0,012468	30,69443
90	Sr(OH) ₂ =SrOH+OH	1873-3273	12,991	-50399,3	0,016073	39,56912
91	Sr(OH)2+NaCl=SrCl+Na+2OH	2373-3273	25,336	-96937,5	0,017169	47,70945
92	Sr(OH) ₂ =SrO+OH+O	2373-3273	32,190	-122715	0,641233	1781,882
93	Sr(OH) ₂ =Sr+2OH	2373-3273	23,989	-96819,6	0,009826	27,30381
94	2SrOHCl= SrCl ₂ +Sr+2OH	2773-3273	22,561	-95601	0,007444	22,39653
95	SrOHCl=SrOH+Cl	2773-3273	12,075	-55802,7	0,003508	10,55299
96	SrOHCl=SrCl+OH	2773-3273	12,414	-51906,9	0,005783	17,39829
97	SrOHCl=SrO+HCl	2773-3273	10,916	-51881,8	0,028059	84,41441
98	SrOHCl=Sr+OH+Cl	2773-3273	23,170	-102500	0,004235	12,74095
99	$2AmO_{2(\kappa)}+H_2=Am_2O_{3(\kappa)}+H_2O$	1573-2373	16,143	-17121,9	0,492327	946,1024
100	$Am_2O_{3(\kappa)}=2Am+3O$	2373-2773	74,125	-350085	0,793185	2031,6
101	$2EuOCl_{(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=Eu_2O_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}+CO_2$	373-973	20,88	-7360,12	0,1162	67,16383
102	$2EuOCl_{(\kappa.)} + Na_2CO_{3(\kappa.)} + 2H_2 = 2EuO_{(\kappa.)} + 2NaCl_{(\kappa.)} + CO + 2H_2O$	873-1473	31,530	-38497	0,242014	271,2554
103	$Eu_2O_{3(\kappa.)}+H_2=2EuO_{(\kappa.)}+H_2O$	973-1473	5,0033	-25065,9	0,138737	164,6499
104	$2EuO_{(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=Eu_2O_{3(\kappa.)}+CO_2+2Na$	1473-1673	34,26	-48026,5	0,164758	258,1169
105	$2EuO_{(\kappa.)}+CO_2=Eu_2O_{3(\kappa.)}+CO$	1773-1973	0,0378	18959,86	0,025363	47,37027
106	EuO _(ĸ.) =EuO	1873-2073	17,183	-61491,2	0,014275	28,0919

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔΒ
107	$Eu_2O_{3(\kappa.)}+H_2=2EuO+H_2O$	1973-2173	37,063	-144363	0,077174	159,61
108	2Eu ₂ O _{3(к.)} =4Eu+3O ₂	1973-2173	105,42	-457415	0,198952	411,4683
109	$Eu+CO_2 = EuO+CO$	2173-2673	5,8139	-6546,86	0,011585	27,85954
110	EuO=Eu=O	2673-3273	11,992	-56780,5	0,012646	37,34168

Таблица Б.12. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера воздуха

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$CO_2 + 4KCl_{(\kappa.)} + 2Na_2CO_{3(\kappa.)} = 2K_2CO_{3(\kappa.)} + 4NaCl + O_2$	473-1673	61,133	-109758	1,616782	1384,406
2	$Na_2CO_{3(\kappa.)}+2KCl_{(\kappa.)}=K_2CO_{3(\kappa.)}+2NaCl$	573-1673	29,506	-53493,8	0,766148	728,8191
3	Na ₂ CO _{3(к.)} =CO ₂ +2Na+O	1673-2073	51,447	-129587	0,159481	296,1452
4	$K_2CO_{3(\kappa)} = CO_2 + 2K + O$	1673-2073	49,643	-126512	0,182456	338,8072
5	CO ₂ =CO+O	2073-3273	18,001	-63861	0,00918	23,80528
6	$UO_2Cl_{2(\kappa)}+Na_2CO_{3(\kappa)}=Na_2UO_{4(\kappa)}+2Cl+CO$	1073-1373	83,504	-167056	0,531691	642,0736
7	$UO_2Cl_{2(\kappa)}+CaCO_{3(\kappa)}=CaUO_{4(\kappa)}+2Cl+CO$	1073-1273	90,258	-166768	0,730661	850,8289
8	$2UO_2Cl_{5(\kappa)} + Na_2CO_{3(\kappa)} = 2NaUO_{3(\kappa)} + 10Cl + CO$	1073-1373	138,16	-423167	0,441522	533,1847
9	$Na_2UO_{4(\kappa)}=UO_3^-+Na_2O^+$	1373-2073	41,906	-123192	0,115764	194,1041
10	Na ₂ UO _{4(K)} =NaUO _{3(K)} +NaO	1373-1573	17,895	-54194,2	0,122	178,877
11	$NaUO_{3(\kappa)}=UO_3^-+Na^+$	1573-2073	36,254	-93851,8	0,050463	90,77539
12	$4NaCl_{(\kappa.)}+4KNO_{3(\kappa.)}+2CO_{2}=4KCl_{(\kappa.)}+2N_{2}+2Na_{2}CO_{3(\kappa.)}+5O_{2}$	373-673	81,185	-44554,8	1,694331	824,0349
13	$2KCl_{(K.)} + Na_2CO_{3(K.)} = 2NaCl_{(K.)} + K_2CO_{3(K.)}$	673-1273	-0,4775	-3073,83	0,105519	95,97017
14	KCl _(K.) =KCl	1073-1873	11,734	-20313,2	0,120653	169,348
15	$4KCl_{(K.)} + 2Na_2CO_{3(K.)} = 4NaCl + 4K + 4CO_2 + O_2$	1273-2073	128,58	-287585	0,742261	1196,672
16	KCl _(K.) +NaCl _(K.) =NaKCl ₂	1273-1473	10,330	-18845,8	0,145405	198,5813
17	$2KCl_{(\kappa)}=K_2Cl_2$	1273-1473	9,7	-19369,2	0,154428	210,9046
18	NaCl _(K.) +KCl _(K.) =KCl+NaCl	1273-1873	22,972	-40461,2	0,188017	288,5011
19	NaCl _(K.) =NaCl	1273-2073	11,38	-20416,5	0,091743	147,9077
20	NaKCl ₂ =NaCl+KCl	1473-1773	13,450	-22712,8	0,012173	19,61542
21	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1773	13,962	-21351,6	0,013259	21,36662
22	2KCl +Na ₂ CO _{3 (к.)} = 2NaCl+2K+CO+2O	1873-2473	67,514	-194581	0,161437	346,3192
23	KCl = Cl + K	2473-3273	11,690	-52320,2	0,00441	12,51462

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathbf{B}$
24	KCI + NiO = NiCI + KO	2473-3273	2.8923	-20439.9	0.014812	42.03707
25	KCl=Cl ⁻ +K ⁺	2873-3273	9,1918	-60366.4	0.000129	0.395559
26	NaCl = Na+Cl	2473-3273	12.055	-50566.9	0.002555	7,249967
27	NaCl +NiO= NiCl+NaO	2473-3273	2.8065	-21859.4	0.017166	48.7156
28	NaCl=Na ⁺ +Cl ⁻	2873-3273	9,5949	-67977,8	0,001375	4,211799
29	$CaCO_{3(\kappa)}=CaO_{(\kappa)}+CO_2$	773-1373	17,571	-20335,9	0,079752	81,00676
30	$CaO_{(\kappa)}+2KCl=CaCl_2+KO+K$	2473-2673	18,418	-85019,1	0,029448	75,65505
31	CaO _(K) +KCl=CaCl+KO	2473-2673	20,75	-92670,8	0,037008	95,0786
32	CaO _(K) =CaO	2473-2673	18,372	-78079,3	0,007999	20,55144
33	СаО(к)=Са+О	2473-2673	30,606	-123901	0,00584	15,00481
34	CaCl ₂ =CaCl+Cl	2473-3273	13,977	-59849,4	0,002222	6,30493
35	CaCl ₂ =Ca+2Cl	2473-3273	24,874	-109753	0,005329	15,12416
36	CaO+KCl=CaCl+KO	2473-3273	2,1366	-13956,8	0,036825	104,5081
37	CaO=Ca+O	2473-3273	12,017	-45255,7	0,032234	91,47924
38	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	2473-2673	18,541	-68368	0,152574	391,9807
39	PuO ₂ =PuO+O	2673-3273	16,167	-72351,5	0,005104	15,07007
40	BeO _(k) =BeO	2473-2673	19,483	-86026,9	0,009097	23,37205
41	BeO _(K) =Be+O	2473-2673	32,898	-139278	0,026725	68,65839
42	$3BeO_{(\kappa)}=Be_3O_3$	2473-2673	22,380	-87008,8	0,072847	187,1526
43	BeO _(k) +2KCl=BeCl ₂ +KO+K	2473-2673	17,877	-97290,4	0,022878	58,77605
44	$2BeO_{(\kappa)}=Be_2O2$	2473-2673	21,498	-92532,2	0,055636	142,9356
45	BeO _(K) +KCl=BeCl+KO	2473-2673	22,089	-109573	0,029011	74,53327
46	Be ₂ O ₂ =2Be+2O	2673-2873	44,311	-186058	0,001697	4,6992
47	Be ₂ O ₂ +2KCl=BeCl ₂ +2KO+Be	2673-2873	18,646	-110435	0,003636	10,07006
48	Be ₂ O ₂ +2KCl=2BeCl+2KO	2673-2873	22,663	-126569	0,002613	7,23771
49	BeO=Be+O	2773-3273	13,099	-52376,2	0,026152	78,67958
50	BeO+KCl=BeCl+KO	2773-3273	2,2624	-22593,5	0,028915	86,98989
51	BeCl ₂ =Be+2Cl	2873-3273	27,702	-112851	0,002458	7,529855
52	BeCl ₂ =BeCl+Cl	2873-3273	15,835	-64421,3	0,003295	10,0942
53	NiO _(K.) =Ni+O	2173-2573	31,900	-102378	0,199615	471,1587
54	NiO _(K.) =NiO	2273-2673	16,457	-55093,6	0,069679	171,4703
55	$NiO_{(\kappa.)}=Ni_{(\kappa.)}+O$	2373-2573	37,441	-107664	11,79048	29110,17
56	NiO=Ni+O	2673-3273	14,987	-46169,6	0,001459	4,307311
57	$2CsNO_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}+CO_2=2CsCl_{(\kappa.)}+N_2+Na_2CO_{3(\kappa.)}+5O$	373-873	-27,49	-100223	34,9289	19181,03
58	CsCl _(K.) =CsCl	873-1773	11,645	-18591,2	0,188719	231,3919
59	$CsCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2$	873-1473	12,387	-20545,4	0,605026	678,1275
60	$CsCl_{(K.)}+NaCl_{(K.)}=NaCsCl_{2(K.)}$	873-1473	12,450	-20112,9	0,64855	726,9103

Номер реакции	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
61	$2CsCl_{(\kappa)}+N_2+2Na_2CO_{3(\kappa)}=2CsNO_2+2CO+4Na+2Cl$	1373-1873	119,2	-343491	0,578625	923,3993
62	$CsCl_{(\kappa)} = Cs+Cl$	1573-2573	20,899	-69073,3	0,087074	174,096
(2)	$2CsCl_{(\kappa)} + Na_2CO_{3(\kappa)} =$	1673-2073	65,66	-160706	0,409875	819,5025
63	2CsO+2NaCl+CO		,		,	,
64	$C_{SCl_{(\kappa)}}+CO_{2}=C_{SO}+CO+Cl$	2373-2573	27,524	-96302,5	0,102793	253,7912
65	$CsCl_{(\kappa)}=Cs^++Cl^-$	2073-2573	17,903	-70804,7	0,073109	168,4517
66	KCsCl ₂ =Cs+KCl+Cl	1573-2073	24,229	-74423,6	0,004058	7,29993
67	KCsCl ₂ =CsCl+KCl	1473-1773	13	-20764,7	0,012141	19,56447
68	KCsCl ₂ +Na ₂ CO _{3(K.)} =CsO+CO ₂ +NaCl+KCl+Na	1673-2073	53,225	-119109	0,171992	319,3772
69	KCsCl ₂ +N ₂ + 3Na ₂ CO _{3(k.)} =CsNO ₂ +KCl+6Na +NO+3CO ₂ +Cl	1473-1873	142,02	-353943	0,549843	909,9861
70	NaCsCl ₂ =CsCl+NaCl	1473-1773	13,234	-22266,4	0,010513	16,94148
71	NaCsCl ₂ =Cs+NaCl+Cl	1573-2073	24,472	-75939,8	0,002578	4,637352
72	NaCsCl ₂ +K ₂ CO _{3(K.)} =CsO+CO ₂ +NaCl+KCl+K	1673-2073	52,049	-115846	0,193821	359,9111
73	NaCsCl ₂ +N ₂ + 3K ₂ CO _{3(K.)} =CsNO ₂ +NaCl+6K +NO+3CO ₂ +Cl	1473-1873	137,28	-346995	0,627599	1038,672
74	CsCl=Cs+Cl	1773-3273	11,41	-54005,4	0,00982	23,50234
75	CsCl+Na ₂ CO _{3(K.)} =CsO+NaCl+CO ₂ +Na	1773-2073	40,05	-97983,5	0,145434	278,2497
76	CsCl+CO ₂ =CsO+CO+Cl	2073-2573	18,888	-83260,1	0,005199	11,97993
77	CsCl=Cs ⁺ +Cl ⁻	2073-3273	8,9184	-56899,5	0,001846	4,787556
78	CsNO ₂ =Cs+NO+O	1873-2373	26,558	-75193,1	0,005921	12,44868
79	CsNO2=CsO+NO	1873-2073	16,055	-40614,4	0,007753	15,25798
80	CsNO ₂ =Cs ⁺ +NO+O ⁻	2073-2373	25,421	-103293	0,006527	14,45504
81	CsO=Cs+O	2073-2373	10,549	-34674,7	0,003296	7,298687
82	$CsO=Cs^++O^-$	2073-2373	9,4301	-62813,7	0,001456	3,225263
83	$SrCO_{3(\kappa)}=SrO_{(\kappa)}+CO_2$	973-2473	15,730	-24092,9	0,346311	528,8625
84	SrO _(K) =Sr+O	2473-2673	28,834	-115237	0,036317	93,30374
85	$SrO_{(\kappa)}+2KCl=SrCl_2+KO+K$	2473-2673	17,885	-77116,3	0,04027	103,4583
86	SrO _(K) +KCl=SrCl+KO	2473-2673	19,18	-83490	0,039531	101,5605
87	SrO=Sr+O	2573-3273	12,057	-50341	0,025613	74,17451
88	SrO+KCl=SrCl+KO	2573-3273	2,3483	-18445	0,03375	97,73785
89	SrO+KCl=SrCl ₂ +KO+K	2573-2873	-3,4968	-9624,7	0,070326	191,0131
90	SrCl ₂ =SrCl+Cl	2873-3273	13,031	-58832,4	0,005678	17,39382
91	SrCl ₂ =Sr+2Cl	2873-3273	23,802	-109470	0,012622	38,66311
92	$2AmO_{2(\kappa)} = Am_2O_{3(\kappa)} + O$	2473-2673	171,95	-462111	18,88611	48520,54
93	$AmO_{2(\kappa.)}=Am+O_2$	2473-2873	37,022	-152964	1,785518	4752,617
94	Am ₂ O _{3(к.)} =2Am+3O	2673-2873	66,632	-329531	4,901131	13573,16
95	$2EuOCl_{(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=Eu_2O_{3(\kappa.)}+2NaCl_{(\kappa.)}+O_2$	473-1473	21,6	-8223,04	0,236159	190,1397
96	$EuOCl_{(\kappa.)}=EuO_{(\kappa.)}+Cl$	1473-1773	17,7	-51396	0,023159	37,31958

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
97	$Eu_2O_{3(\kappa.)}=2EuO_{(\kappa.)}+O$	1473-2473	18,545	-83939,9	0,162296	307,6353
98	$EuO_{(\kappa.)}=EuO$	2473-2673	14,308	-54919,5	0,040449	103,9185
99	EuO=Eu+O	2673-3273	11,992	-56780,4	0,012627	37,28544

Таблица Б.13. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия системы NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃ – атмосфера аргона

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
1	$C_{(\kappa)}$ +2NiO _{(κ})=CO ₂ +2Ni _{(κ})	373-573	4,1219	-3699,47	3,12352	1410,919
2	$C_{(\kappa.)}+2KCl_{(\kappa.)}+3NiO_{(\kappa.)}=K_2CO_{3(\kappa.)}+2Cl+3Ni_{(\kappa.)}$	373-1073	-18,875	-38481,1	11,0152	6669,572
3	$C_{(\kappa.)}+3Ni_{(\kappa.)}=Ni_{3}C_{(\kappa.)}$	873-1173	2,5386	-8616,53	0,062207	62,4913
4	Na ₂ CO _{3(к.)} =CO ₂ +2Na+O	373-573	-132,98	-11487,8	11,71639	5292,389
5	$Na_2CO_{3(\kappa,)}+2KCl_{(\kappa,)}=K_2CO_{3(\kappa,)}+2NaCl$	373-1073	-1,903	-570,409	0,456448	276,3731
6	Na ₂ CO _{3(K.)} =CO+2Na+2O	573-1273	9,1202	-130382	10,99194	9164,744
7	$2Na_2CO_{3(\kappa.)}+3Ni_{(\kappa.)}=Ni_3C_{(\kappa.)}+CO+4Na+5O$	873-1173	108,97	-410844	23,80589	23914,57
8	Na ₂ CO _{3(к.)} =CO ₂ +2Na+O	1173-1573	54,215	-134031	0,234767	317,1731
9	CO ₂ =CO+O	573-1173	-21,712	-23075,6	5,758086	4616,322
10	2CO ₂ +2KCl _(к.) =K ₂ CO _{3(к.)} +2Cl+CO	573-1073	-0,0312	-66195,4	6,77913	5208,535
11	$CO_2 + 3Ni_{(K.)} = Ni_3C_{(K.)} + 2O$	873-1173	-0,4188	-96647,1	9,781171	9825,826
12	$K_{2}CO_{3(K)} = CO + 2K + 2O$	1073-1273	74,276	-199906	1,134591	1321,191
13	$K_2CO_{3(K)} = CO_2 + 2K + O$	1173-1573	52,819	-131609	0,265017	358,0419
14	$CO+Na_2CO_{3(\kappa.)}=2CO_2+2Na$	1273-1573	35,601	-69158,7	0,208054	293,3113
15	CO ₂ =CO+O	2373-3273	17,970	-63772,2	0,008402	23,34683
16	$UO_2Cl_{2(k.)}=UO_{2(k.)}+2Cl$	473-673	-18,439	-48123,3	10,07148	5594,327
17	2UO _{2(к.)} +Na ₂ CO _{3(к.)} =2NaUO _{3 (к.)} +CO	673-1073	17,469	-21877,2	0,175017	146,6812
18	$2UO_{2(\kappa.)} + 3Na_2CO_{3(\kappa.)} + 2C_{(\kappa.)} = 2Na_3UO_{4(\kappa.)} + 5CO$	973-1273	66,139	-87258,6	9,611746	10632,74
19	$2UO_{2(k.)}+Na_2CO_{3(k.)}+CO=2NaUO_{3(k.)}+CO_2$	1273-1473	34,140	-47870,7	0,7222	986,3156
20	$UO_{2(\kappa.)}$ + $Na_2CO_{3(\kappa.)}$ = $Na_2UO_{4(\kappa.)}$ + CO	973-1473	12,496	-21323,3	0,211936	251,5205
21	$2UO_{2(\kappa.)}+K_2CO_{3(\kappa.)}+CO=2UO_3+2K^++2CO_2+O$	1373-1673	124,63	-292851	9,358494	14137,47
22	NaUO _{3 (к.)} =UO ₃ ⁻ +Na ⁺	1473-1673	35,914	-93305	0,027539	43,14341
23	$Na_3UO_{4(\kappa.)} = NaUO_{3(\kappa.)} + 2Na + O$	1273-1473	45,980	-117255	0,07686	104,9687
24	$Na_3UO_{4(\kappa.)} = Na_2UO_{4(\kappa.)} + Na$	1273-1473	16,423	-31740,5	0,086664	118,3576
25	$Na_2UO_{4(\kappa.)} = UO_3^- + Na^+ + Na + O$	1473-1673	64,454	-177328	0,08304	130,0933
26	$2KCl_{(\kappa.)}+Na_2CO_{3(\kappa.)}=2NaCl_{(\kappa.)}+K_2CO_{3(\kappa.)}$	373-1173	-0,2351	-3293,77	0,065209	41,19758

Номер	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	$\Delta \mathrm{B}$
реакции 27		973-1573	12 579	-21424	0.268888	329 4062
28	$\frac{KCl_{(k,r)}-KCl}{KCl_{(k,r)}+NaCl_{(k,r)}=NaKCl_{2}}$	1073-1473	10.918	-19658 3	0.193231	241 3968
29	$\frac{2 \text{KC}_{(k)} + 4 \text{CO}_{(k)} + 4 \text{CO}_{(k)}}{2 \text{KC}_{(k)} + 4 \text{KC}_{(k)} + 4 \text{CO}_{(k)}}$	1073-1473	10,316	-20221.3	0.201187	251,3351
30	$\frac{2\operatorname{NaCl}_{(\kappa)} + \operatorname{K}_2\operatorname{CO}_{3(\kappa)} = 2\operatorname{KCl}_2\operatorname{Na+CO}_2\operatorname{CO}_2}{2\operatorname{NaCl}_{(\kappa)} + \operatorname{K}_2\operatorname{CO}_{3(\kappa)} = 2\operatorname{KCl}_2\operatorname{Na+CO}_2\operatorname{CO}_2\operatorname{Na+CO}_2$	1173-1473	96.464	-235910	0.427946	560.0867
31	NaKCl ₂ =KCl+NaCl	1473-1773	13,450	-22712.8	0.012173	19.61637
32	NaKCl ₂ = NaCl+K+Cl	1473-2273	24,914	-74565,1	0,003807	6,923661
33	K ₂ Cl ₂ =2KCl	1473-1773	13,962	-21351,7	0,013264	21,37429
34	Na ₂ Cl ₂ =2NaCl	1473-2273	14,377	-23018,5	0,0139	25,28293
35	$2NaCl_{(\kappa)}=Na_2Cl_2$	1173-1473	9,6754	-19578,1	0,155979	204,1415
36	KCl+Na=NaCl+K	1773-2473	-0,381	-1711,71	0,000363	0,756169
37	KCl+Ni _(K.) =NiCl+K	2273-2973	18,407	-66295,8	2,230417	5783,067
38	KCl=K+Cl	2273-3273	11,678	-52284,1	0,005071	13,78571
39	KCl=K ⁺ +Cl ⁻	2273-3273	9,1833	-60340,8	0,001732	4,707037
40	NaCl=Na+Cl	2473-3273	12,055	-50567	0,002554	7,249618
41	NaCl=Na ⁺ +Cl-	2473-3273	9,5832	-67941,9	0,002443	6,93302
42	NaCl=NiCl+Na	2473-2973	3,6486	-26761,9	2,145862	5808,618
43	NiCl=Ni+Cl	2973-3273	13,02	-44077,2	0,010961	34,16519
44	NiCl=Ni ⁺ +Cl-	2973-3273	10,14	-90596,3	0,003691	11,50536
45	$CaCO_{3(\kappa)}=CaO_{(\kappa)}+CO+O$	673-1173	3,4149	-50616,9	6,797157	5944,327
46	$CaUO_{4(\kappa.)} = CaO_{(\kappa.)} + UO_3$	1573-1673	19,688	-63588	0,010676	17,79728
47	$CaO_{(\kappa.)}+2KCl=CaCl_2+2K+O$	1773-2373	29,554	-119867	0,029174	59,6277
48	CaO _(K.) +KCl=CaCl+K+O	1873-2373	31,970	-127719	0,044789	94,16087
49	СаО(к.)=Са+О	1873-2373	31,136	-125200	0,04349	91,42943
50	СаО _(к.) =СаО	2173-2373	18,498	-78429,8	0,023469	53,24176
51	CaCl ₂ =CaCl+Cl	2373-3273	13,984	-59869,2	0,002977	8,271894
52	CaCl ₂ =Ca+2Cl	2373-3273	24,869	-109739	0,00553	15,36702
53	$CaCl_2+CO_2=CaO+CO+2Cl$	2373-3273	30,78	-128131	0,030589	85,0026
54	$PuO_{2(\kappa)} = PuO_2$	1873-2373	19,811	-71442	0,086234	181,2906
55	$PuO_{2(\kappa)}=PuO+O$	2173-2373	35,484	-142640	0,084618	191,9635
56	PuO ₂ =PuO+O	2373-3273	16,144	-72280,2	0,006579	18,28085
57	3BeO _(к.) =Be ₃ O ₃	2173-2373	23,417	-89654,4	0,160019	363,0197
58	BeO _(K.) +2KCl=BeCl ₂ +2K+O	2173-2473	28,820	-131706	0,029935	69,29641
59	$4\text{BeO}_{(\kappa)}=\text{Be}_4\text{O}_4$	2173-2373	21,01	-85549,1	0,206668	468,8473
60	$BeO_{(\kappa.)}=Be_{(\kappa.)}+O$	2173-2373	20,279	-104659	0,041516	94,18397
61	$BeO_{(\kappa.)}=BeO$	2173-2473	19,674	-86536,8	0,022397	51,84743

Номер	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
<u>6</u> 2	$BeO_{(x)}+KC1-BeC1+K+O$	2173-2473	33.09	-144132	0.037241	86 20908
63	$\frac{2 \operatorname{BeO}(k) + \operatorname{Rei} - \operatorname{Beo}(k)}{2 \operatorname{BeO}(k) - \operatorname{Beo}(k)}$	2173-2473	22 179	-94285.8	0,037241	173 0233
64	$\frac{2Beo(n) - Be_2O_2}{Be_2O_2 = 3Be+3O}$	2373-2773	76 317	-330831	0,009049	23 17695
65	$Be_{3}O_{2}+6KCl=3BeCl_{2}+6K+3O$	2373-2573	63 206	-305835	0.007281	17 97545
66	Be ₃ O ₃ =3BeO	2373-2773	36.067	-171056.5	0.05351	137.05958
67	$Be_{3}O_{3}+3KCl=3BeCl+3K+3O$	2373-2773	75.871	-342760	0.012879	32.98781
68	Be ₄ O ₄ =4Be+4O	2373-2573	111.95	-475076	0.017668	43.6216
69	Be ₄ O ₄ =4BeO	2373-2573	58,06	-261473	0,04932	121,768
70	Be ₄ O ₄ +4KCl=4BeCl+4K+4O	2373-2573	111,37	-491017	0,022323	55,11419
71	Be _(K.) =Be	2373-2673	12,858	-35248	0,021757	54,73054
72	$Be_4O_4+8KCl=4BeCl_2+8K+4O$	2373-2573	94,444	-441665	0,003513	8,672951
73	Be(K.)+2KCl=BeCl ₂ +2K	2373-2573	8,5144	-26979,7	0,009459	23,35389
74	Be _(K.) +KCl=BeCl+K	2373-2673	12,711	-39228,8	0,022981	57,80983
75	Be ₂ O ₂ =2Be+2O	2473-2773	44,302	-186032	0,002312	6,046687
76	Be ₂ O ₂ =2BeO	2473-2773	17,532	-79684,3	0,041966	109,7776
77	Be ₂ O ₂ +2KCl=2BeCl+2K+2O	2473-2773	53,196	-200296	0,248516	650,0807
78	BeCl ₂ =Be+2Cl	2573-3273	27,696	-112832	0,001748	5,061313
79	BeCl ₂ +CO ₂ =BeO+CO+2Cl	2573-2873	32,356	-123623	0,017169	46,6336
80	BeCl ₂ =BeCl+Cl	2573-3273	15,845	-64454,4	0,002906	8,414397
81	BeO=Be+O	2873-3273	13,059	-52251	0,021552	66,01998
82	BeO+KCl=BeCl+K+O	2873-3273	12,904	-56208,2	0,023274	71,29476
83	$2NiO_{(\kappa.)}+CO_2=2Ni_{(\kappa.)}+CO+2O$	773-973	-34,011	-47965	18,38814	15841,76
84	$NiO_{(\kappa.)} = Ni_{(\kappa.)} + CO$	373-773	21,694	-15360,7	0,077579	40,2396
85	$3NiO_{(K.)} + C_{(K.)} = Ni_3C_{(K.)} + 3O$	773-973	-72,473	-60449,2	25,85658	22275,97
86	$3Ni_{(\kappa)} + C_{(\kappa)} = Ni_3C_{(\kappa)}$	773-1173	2,5765	-8656,32	0,039208	36,92502
87	$Ni_3C_{(\kappa)}+CO_2=3Ni_{(\kappa)}+2CO$	1173-1373	18,815	-12240,8	0,065538	82,9147
88	Ni _(K.) =Ni	1873-2773	17,102	-51288,2	1,292625	2933,145
89	Ni _(K.) +KCl=NiCl+K	2373-2773	22,185	-76042,5	5,376708	13771,47
90	$Ni_{(\kappa)}+CO_2=NiO+CO$	2373-2773	26,749	-86076,1	5,359864	13728,33
91	NiO +KCl= NiCl+K+O	2873-3073	13,614	-54308,5	0,012422	36,88774
92	NiO=Ni+O	2873-3073	14,988	-46171,9	0,000478	1,418448
93	NiCl=Ni+Cl	3073-3273	13,01	-44019,8	0,009848	31,21824
94	NiO=Ni+O	3073-3273	14,977	-46140,2	0,001717	5,442783
95	CsCl _(к.) =CsCl	873-1773	11,631	-18576,6	0,191574	234,8926
96	$CsCl_{(\kappa.)}+KCl_{(\kappa.)}=KCsCl_2$	973-1373	12,798	-21574,1	0,307494	352,7592
97	CsCl _(K.) + NaCl _(K.) =NaCsCl ₂	973-1373	11,798	-19204,4	0,587598	674,0953
98	CsCl _(K.) =Cs+Cl	1073-1273	22,934	-72162,8	0,091323	106,3425

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Номер	Реакция	<i>∆T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	реакции		1272 1572	22.03	70070.8	0.007861	142 4927
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	100	$\frac{CSCI_{(K,)}-CS+CI}{KCOCI_{+}-CS+CI}$	1373-1373	13 022	-70970,8	0,097801	21.60642
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	100	$\frac{KC_{2}C_{1}-C_{2}+K_{1}}{KC_{2}C_{1}}$	1373-1773	35 766	-20802,2	0,013903	11.62867
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	101	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$	1373-2373	30,870	-120391	0,000492	1 010414
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	102	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$	1473-2373	13 253	-137300	0,000344	1,010414
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	103	$NaCsCl_2 = CsCl_1 + NaCl$	1373-1773	36.30	-22233	0,012110	14,57171
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	104	$N_{0}C_{0}Cl_{0}-C_{0}^{+}+N_{0}^{+}+2Cl^{-}$	1473 2373	31.504	-120190	0,003135	4 570365
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	105	$\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}$	1473-2373	11 /12	-140030	0,002403	4,579505
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	100	$C_{2}C_{1}-C_{2}+C_{1}$	1773-3273	8 0071	-54005,1	0,003143	7 523040
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	107	$C_{0}C_{1} = C_{0} + C_{1}$	2272 2272	18 813	-30808,3	0,003143	7,525049
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	108	StC0 = StC0 = StC0 = O	2373-3273 973 1273	31.034	-83070,7	3 280837	3437.060
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	109	$\frac{\operatorname{SrCO}_{3(K,)} - \operatorname{SrO}_{3(K,)} + \operatorname{CO}_{2}}{\operatorname{SrCO}_{3(K,)} - \operatorname{SrO}_{3(K,)} + \operatorname{CO}_{2}}$	1473 1673	16 534	-85077,0	0.058307	01 / 8733
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	110	$\frac{SICO_{3(K)}-SIC(K)+CO_{2}}{2SrCO_{2}+4KCl_{2}-2SrCl_{2}+4K+2CO_{2}+2O_{2}}$	1573 2073	131 11	-24730,8	1 226041	2205.484
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	111	$\frac{251CO_{3(K)}+4KCI_{(K)}-251CI_{2}+4K+2CO_{2}+2O}{8rCO_{2}+2O}$	1673 2073	55 285	-545774	0.4054	010 0225
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	112	$\frac{SICO_{3(K,)} + +KCI_{(K,)} - SICI + K + CO_2 + O}{SrCO_{2} + Sr + CO_{2} + O}$	1673 2073	43 502	-130013	0,4934	707 2108
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	113	$\frac{SrO(3)+K_{2}O(3)+CO-SrO(3)+2K+CO}{SrO(3)+2K+CO-SrO(3)$	1073-2073	43,392	41715 4	0,429317	101 6614
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	114	$\frac{SIO_{(K,)}+K_2CO_{3(K,)}+CO-SICO_{3(K,)}+2K+CO_2}{SrO_{(K,)}+K_1CO_2}$	1673 2273	17,309	-41/15,4	0,140338	117 8370
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	115	$\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2} \sum_{k=1}^$	1673 2273	75 252	250480	0,000007	224.0788
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	110	$\frac{2510_{(K,)}+11aKC12-251C1+11a+K+20}{5r0(c)-5r\pm0}$	1673 2273	75,252	-239489	0.051382	00 80200
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	117	SIO(K) = SI + O	1873 2073	29,733	-11/34/ 83032 1	0,031382	202 7303
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	110	$SrO_{3(K)} = SrO_{1} + CO_{2}$	1873 2273	17 042	65482.8	0,103017	64.00502
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	119	STO(K.)-STO	2273 2273	17,042	58679.7	0,031093	19 30019
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	120	SrCl_SrCl_SrL2Cl	2273-3273	23.67	-109082	0,0071	47 6031
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	121	StCl_=St+2Cl	2273-3273	29,07	-100082	0.038549	10/ 7916
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	122	$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}$	1/73-2373	12 321	-122230	0,534485	992 8584
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	123	$\Delta m \Omega_{2(k,i)} + CO = A m_2 O_3(k,i) + CO_2$	2273_2673	/9 219	-205741	3 960/193	97/6 161
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	124	$\Delta m \Omega_{2(K)} = \Delta m (120)$	2273-2073	49,219	-19/179	0.097/13	2/0 5073
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	125	$\Delta m_0 O_{2(K,)} - 2\Delta m \pm 3O$	2373-2573	100.21	-1)417)	1/ 71598	37018.95
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	120	$\Delta m_2 O_{3(K)} = 2\Delta m_1 + 3O$	2373-2073	51 953	-298531	0.026401	65 18293
$\frac{120}{214001(K,F)} + \frac{120}{2(K,F)} + \frac{120}{203(K,F)} + \frac{120}{200} $	127	$2 \operatorname{Fu}_{\Omega(k)} = 2 \operatorname{Fu}_{\Omega(k)} + 3 \operatorname{C}_{\lambda}$	373-873	-37 870	-200001	11 9/2/3	6558 127
$1 129 \qquad FuOCl_{m}=FuO_{m}+Cl \qquad 773-1173 \qquad 18.211 \qquad -52059.4 \qquad 0.024969 \qquad 23.51522$	120	$\frac{1}{1} = \frac{1}{1} $	773-1173	18 211	-52059.4	0.024969	23 51522
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	130	$Fu_2\Omega_{2(n)} = 2Fu_2\Omega_{2(n)} + \Omega$	873-1273	13 531	-78368	3 343453	3493 086
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	130	$2Eu_2O_{3(K)} = 2Eu_2O_{3(K)} + O$	1273-1473	35 044	-49182 5	0.045353	61 93896
$132 \qquad E_{UO_{(K)}+KC_{(L)}} = E_{UO_{(L)}+K} \qquad 1273 \cdot 1473 \qquad 53,044 \qquad 49102,5 \qquad 0,045555 \qquad 01,95070 \qquad 13275 \cdot 1475 \qquad 1273 \cdot 1473 \qquad 53028 \qquad -20522 \cdot 5 \qquad 0.054061 \qquad 73 \cdot 83121 \qquad -20522 \cdot 5 \qquad 0.054061 \qquad 73 \cdot 83121 \qquad -20522 \cdot 5 \qquad 0.054061 \qquad -20522 $	132	$\frac{EuO_{(K,r)} + u_2OO_{3(K,r)} - Eu_2O_{3(K,r)} + 2EuO_2}{EuO_{(K,r)} + KC_{(K,r)} + KC_{(K,r)$	1273-1473	5 3928	-20522 5	0.054061	73 83121
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	132	Euo(K,) + KOA(K,) - EuO(O(K,)) + K $Euo(K,) + KOA(K,) + K$	1573-2073	18 167	-83261	0.057831	104 0311

Номер реакции	Реакция	<i>⊿T</i> , K	А	В	ΔΑ	ΔB
134	Eu ₂ O _{3(к.)} =2EuO+O	1873-2373	51,989	-205163	0,105861	222,5516
135	Eu ₂ O _{3(K.)} =2Eu+3O	1973-2373	76,529	-320174	0,136468	294,6556
136	$EuO_{(\kappa.)} = EuO$	2073-2373	16,135	-59257,4	0,388438	860,2164
137	EuO _(K.) =Eu+O	2073-2373	28,451	-116865	0,400497	886,923
138	$Eu+CO_2 = EuO+CO$	2373-2673	5,8475	-6632,36	0,009894	24,88906
139	EuO=Eu+O	2673-3273	11,992	-56780,4	0,012644	37,3357



Приложение В. Термограммы нагрева различных систем



Рисунок В.4 – Термограмма нагрева хлорида калия KCl(4 г)



Рисунок В.6 – Термограмма нагрева карбоната калия К₂СО₃(4 г)

К₂СО₃(1,5 г)









NaCl(0,75 Γ) – KCl(0,75 Γ) – Na₂CO₃(0,75 Γ) – K₂CO₃(0,75 Γ)











Приложение Г. Температурные точки взаимодействия оксидов металлов с углеродом

Система	Начало процесса	Верхний пик	Нижний пик	Окончание процесса
CuO(5) - C(1)	1035	1057	1089	1111
CuO(5,5) - C(0,5)	1010	1048	1096	1132
CuO(1,5) - C(1,5)	1020	1062	1090	1130
Среднее значение температуры	1021,66	1055,66	1091,66	1124,33

Таблица Г.1. Температурные точки взаимодействия оксида меди с углеродом (К)

Таблица Г.2. Температурные точки взаимодействия оксида меди с углеродом в четверной системе солей (К)

Система	Начало процесса	Нижний пик	Верхний пик	Окончание процесса
CuO (2,75) $-$ C(0,25) $-$ NaCl(0,75 Γ) $-$	8/18	803	078	1033
KCl(0,75 Γ) – Na ₂ CO ₃ (0,75 Γ) – K ₂ CO ₃ (0,75 Γ)	040	875	928	1035
CuO (2,5) – C(0,5) – NaCl(0,75 Γ) –				
КСl(0,75 г) – Na ₂ CO ₃ (0,75 г) –	846	899	930	1034
К ₂ СО ₃ (0,75 г)				
Среднее значение	847	896	929	1033,5

Таблица Г.3. Температурные точки взаимодействия оксида меди с углеродом в двойной системе солей (К)

Система	Начало процесса	Нижний пик	Верхний пик	Окончание процесса
CuO (2,75) – C(0,25) – NaCl(1,5 г) – KCl(1,5 г)	898	981	1005	1095
CuO $(2,5) - C(0,5) - NaCl(1,5 \Gamma) - KCl(1,5 \Gamma)$	922	967	1005	1097
Среднее значение	910	974	1005	1096

Система	Начало процесса	Нижний пик	Верхний пик	Окончание процесса			
NiO (5 r) – C(1 r)	1135	1127	1160	1249			
NiO (5,5 г) – C(0,5 г)	1157	1177	1202	1274			
NiO (5 г) – C(1 г)	1114	1115	1138	1221			
Среднее значение	1135,33	1139,66	1166,66	1248			

Таблица Г.4. Температурные точки взаимодействия оксида никеля с углеродом (К)

Таблица Г.5. Температурные точки взаимодействия оксида никеля с углеродом в четверной системе солей (К)

Система	Начало процесса	Нижний пик	Верхний пик	Окончание процесса		
NiO $(2,75) - C(0,25) - NaCl(0,75 \Gamma) - KCl(0,75 \Gamma) - Na_2CO_3(0,75 \Gamma) - K_2CO_3(0,75 \Gamma)$	1074	1114	1149	1175		
	1050	1084	1124	1171		
	1031	1063	1095	1170		
Среднее значение	1051,66	1087	1122,66	1172		

Таблица Г.6. Температурные точки взаимодействия оксида никеля с углеродом в двойной системе солей (К)

Система	Начало процесса	Нижний пик	Верхний пик	Окончание процесса			
NiO (2,75) – C(0,25) – NaCl(1,5 г) – KCl(1,5 г)	1084	1094	1146	1228			
NiO (2,5) – C(0,5) – NaCl(1,5 $Γ$) – KCl(1,5 $Γ$)	1132	1162	1194	1229			
NiO $(1,5) - C(1,5) - NaCl(1,5 r) - KCl(1,5 r)$	1091	1109	1150	1230			
Среднее значение	1102,33	1121,66	1163,33	1229			

Приложение Д. Результаты вычислений статистических характеристик

Габлица Д.1. Результаты вычислен	ий статистических характеристик
----------------------------------	---------------------------------

Cocraв	Эффект	Стадия	Температура, К (№ эксперимента)										й	Вероятность					
										Ac	И		одне	95%				99%	
			1	2	3	4	5	Средняя	Дисперсия	отное отклонені	Коэффициент вариаци	Ошибка средней	Относительная ошибка ср	Доверительный интервал	Диапазон		ый интервал	Диаг	Іазон
										Стандај					Мин.	Макс.	Доверительн	Мин.	Макс.
Na ₂ CO ₃	плав-	нач.	1133	1133,6 7	1135, 92	1136,57	1135,17	1134,866	2,25483	1,50161	0,13	0,67154	0,06	3,089	1131,78	1137,96	1,867	1133,00	1136,73
	ле- ние	макс.	1151	1151,1 2	1151, 31	1150,13	1152,47	1151,206	0,70403	0,83906	0,07	0,37524	0,03	1,726	1149,48	1152,93	1,043	1150,16	1152,25
K ₂ CO ₃	плав- ле- ние	нач.	1169	1169,8 7	1174, 06	1176,31	1176,96	1173,24	13,31755	3,64932	0,31	1,63203	0,14	7,507	1165,7327	1180,7473	4,537	1168,703	1177,777
		макс.	1191	1192,2 3	1196, 02	1197,33	1198,12	1194,94	9,96465	3,15668	0,26	1,41171	0,12	6,494	1188,4461	1201,4339	3,925	1191,015	1198,865
NaCl	плав- ле- ние	нач.	1073	1076,8 1	1074, 95	1068,94	1078,53	1074,446	13,73213	3,70569	0,34	1,65723	0,15	7,623	1066,8227	1082,0693	4,607	1069,839	1079,053
		макс.	1103	1096,8	1101, 62	1100,62	1102,57	1100,922	6,15082	2,48008	0,23	1,10913	0,10	5,102	1095,82	1106,0240	3,083	1097,839	1104,005


Приложение Е. Зависимость окисления графита от времени при разных температурах для различных систем





Рисунок 4.3 – Зависимость окисления графита от времени при разных температурах в системе NiO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃



Рисунок 4.2 – Зависимость окисления графита от времени при разных температурах в системе CuO – C – NaCl – KCl



Рисунок 4.4 – Зависимость окисления графита от времени при разных температурах в системе NiO – C – NaCl – KCl



Приложение Ж. Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах для разных систем

Рисунок 4.5 – Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах в системе CuO – C – NaCl – KCl – Na₂CO₃ – K₂CO₃



Рисунок 4.7 – Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах в системе NiO-C-NaCl-KCl – $Na_2CO_3-K_2CO_3$



Рисунок 4.6 – Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах в системе CuO – C – NaCl – KCl



Рисунок 4.8 – Зависимость скорости окисления графита от времени при разных температурах в системе NiO – C – NaCl – KCl

Приложение И. Предлагаемая схема солевой установки по переработке реакторного графита



Приложение К. Матрица сравнения показателей различных газогенераторов

Таблица К.1

	Газогенераторы									
Тип газогенератора Показатель	прямого процесса газификации	обращенного процесса газификации	поперечного процесса газификации	с кипящим слоем частиц топлива (БКС)	с кипящим слоем частиц топлива (ЦКС)	с перемешивающимся слосм сырья	с проталкивающимся слоем сырья	на основе электронагрева	с вращающимся слоем сырья	на основе циклонной схемы
Вид топлива	небитуминозное, бессмольное	битуминоз- ное, смоли- стое	небитуминозное, бессмольное	мелкозернистое	Мелкозернистое, не- качественное, труд- носжигаемое	небитуми- нозное, бес- смольное	любое из- мельчен- ное топ- ливо	небитуми- нозное, бес- смольное	небитуми- нозное, бессмоль- ное	любое из- мельчен- ное топ- ливо
Сложность изготовления генеартора	высокая	высокая	высокая	Очень высокая	Предельно высокая	Предельно высокая	Предельно высокая	высокая	Предельно высокая	Предельно высокая
Универсальность кон- струкции	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-
Небольшие габариты	-	-	+-	-	-	-	-	+	-	-
Быстрая форсировка мощ- ности	(при отсутствии дутья)			+ в диапазоне 20- 100 %	+ в диапазоне 20-100 %	-	+	+	-	+
Транспортируемость газо- генератора	++ (стальной корпус с водяным охлаждением) - (керамический)		+- (стальной корпус с водяным охла- ждением) - (керамический)	+- (стальной корпус с водяным охлажде- нием) - (керамический)	- (керамиче- ский)	- (керамиче- ский)	+++ (стальной корпус с во- дяным охла- ждением) - (керамиче- ский)	- (керамиче- ский)	+- (стальной корпус с водяным охлажде- нием) - (керами- ческий)	
Удельная стоимость газо- генератора, руб./кВт	1400	2000	2000	3014	4981	2500	4500	2100	3000	4700
Безопасность использова- ния газогенератора	высокая опасность			наивысшая опас- ность	наивысшая опас- ность	высокая опасность	высокая опасность	высокая опасность	высокая опасность	наивыс- шая опас- ность

Продолжение таблицы И.

Ремонтопригодность газо- генератора	Высокая ремонтопригодность; низкая вероятность отказа оборудования; короткий срок службы корпуса и элементов, вызванный высокой рабочей температурой	Высокая ремон- топригодность; высокая вероят- ность отказа обо- рудования; долгий срок службы корпуса и элементов, вы- званный мень- шей рабочей температурой; засорение га- зотранспортной системы	Высокая ремонто- пригодность; высокая вероятность отказа оборудования; долгий срок службы корпуса и элементов, вызванный меньшей рабочей температу- рой; засорение газотранс- портной системы	Высокая ре- монтопри- годность; высокая ве- роятность отказа обо- рудования;	Высокая ремонто- пригод- ность; высокая вероят- ность от- каза обо- рудования;	Высокая ре- монтопри- годность; низкая веро- ятность от- каза обору- дования; короткий срок службы корпуса и элементов, вызванный высокой ра- бочей темпе- ратурой	Высокая ремонто- пригод- ность; высокая вероят- ность от- каза обо- рудования;	Высокая ремонто- пригод- ность; высокая вероят- ность от- каза обо- рудова- ния; засорение газотранс- портной системы
Ресурс использования га- зогенератора	3-5 лет стальные 10 лет (керамические и охлаждаемые промежуточной средой)	от 10 лет		10 лет (керамические и охлаждаемые промежуточ- ной средой)		3-5 лет стальные 10 лет (кера- мические и охлаждае- мые проме- жуточной средой)	10 лет (ке- рамиче- ские и охлаждае- мые про- межуточ- ной сре- дой)	от 10 лет



Приложение Л. Предлагаемая схема газогенераторной установки по переработке реакторного графита





СЕРТИФИКАТ

выдан

Кобелеву Антону Михайловичу

об участии в IV-Конгрессе «**TEXHOFEH – 2019**» «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»

Председатель Организационного комитета, академик

Л.И.Леонтьев

Екатеринбург 18–21 июня 2019





Рисунок М.2 Сертификат участия в научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований»



Рисунок М.3 Диплом за лучший секционный доклад на конференции «НИОКР-2020»

	конкурс АТОМ РЯДОМ	75 ЛЕТ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОПЕРЕЖАЯ ВРЕМЯ				
	ΠΑΜ	тный				
СЕРТИФИКАТ						
ОБ УЧАСТИИ В КОНКУРСЕ "АТОМ РЯДОМ"						
	Настоящим по, Ко	дтверждается, что белев				
-	Антон	Михайлович				
	является При	изером Конкурса				
Руководитель проекта "АТОМ РЯДОМ", Руководитель программы «Территория культуры "Росатома"», советник Департамента по взаимодействию с регионами Госкорпорации «Росатом» О.В. Конышева						
Фонд развития регионов "Содружество" Е.А. Новикова						
1	\bigcirc	2020				
		2020				

Рисунок М.4 Памятный сертификат об участии в конкурсе «АТОМ РЯДОМ»

POCCHINCKAN DEALEPAULIN 路路路路路 路路路路路路 密 密 密 密 斑 斑 密 密 СВИДЕТЕЛЬСТВО 密 斑 密 о государственной регистрации программы для ЭВМ 密 斑 № 2019667735 斑 密 密 斑 Модель процесса переработки радиоактивного графита в 斑 газогенераторной печи (ГРАФИТ-ГАЗ). 斑 密 Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное** 斑 образовательное учреждение высшего образования "Уральский 密 институт Государственной противопожарной службы 斑 Министерства Российской Федерации по делам гражданской 密 密 обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий 密 стихийных бедствий" (RU) 密 密 Авторы: Кобелев Антон Михайлович (RU), Луговкин Владимир 斑 密 Викторович (RU), Барбин Николай Михайлович (RU), Терентьев 密



Дмитрий Иванович (RU)

路路

斑

肉

段 段

肉

肉

肉

田

肉

肉

肉

肉

斑

肉

肉

肉

肉

密

密

肉

肉

密

斑

密

密

肉

密

密

密

肉

密

密

肉

田

肉

田

田

密

密

肉

密

密

密

Заявка № 2019666648

Дата поступления 18 декабря 2019 г.

в Реестре программ для ЭВМ 26 декабря 2019 г.

Руководитель Федеральной службы

по интеллектуальной собственности

Дата государственной регистрации

1'ellere

密

密

斑

密

密

斑

密

密

斑

路路

密

密

Г.П. Ивлиев

Рисунок М.5 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

УТВЕРЖДАЮ ВрИО начальника Уральского института ГПС МЧС России полковник внутренней службы Исеее И.А. Постнов 2020 г. aeronas

внедрения результатов диссертационной работы старшего научного-сотрудника – начальника научно-исследовательского отделения учебно-научного комплекса пожаротушения и проведения аварийно-спасательных работ Кобелева Антона Михайловича в учебном процессе Уральского института ГПС МЧС России

AKT

Комиссия в составе председателя: начальника учебно-методического отдела Уральского института ГПС МЧС России, к.техн.н., полковника внутренней службы Пешкова A. B., членов комиссии: начальника кафедры доцента, автоматизированных систем противопожарной защиты, к.техн.н., подполковника внутренней службы Шнайдера А. В., доцента кафедры автоматизированных систем противопожарной защиты, к.физ.-мат.н., доцента Куанышева В. Т., старшего преподавателя кафедры автоматизированных систем противопожарной защиты, к.техн.н., доцента, майора внутренней службы Бородина А. А. составили настоящий акт в том, что результаты диссертационного исследования подполковника внутренней службы Кобелева Антона Михайловича были использованы в учебном процессе, а именно в рабочей программе дисциплины «Производственная и пожарная автоматика» (специальность 20.05.01 «Пожарная безопасность»).

Председатель комиссии:

Начальник учебно-методического отдела, к.техн.н полковник внутренней службы А.В. Пешков

Члены комиссии:

Начальник кафедры автоматизированных систем противопожарной защиты, к.техн.н., доцент подполковник внутренней службы

А.В.Шнайдер

Доцент кафедры автоматизированных систем противопожарной защиты, к.физ.-мат.н., доцент

Старший преподаватель кафедры автоматизированных систем противопожарной защиты, к.техн.н., доцент майор внутренней службы В. Т. Куанышев

А. А. Бородин

Рисунок М.6 Акт внедрения результатов диссертационной работы