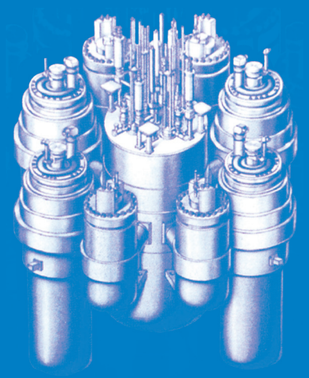
ISSN 2414–5726

ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК



№ 3 (29) 2022

"НИТИ им. А.П. Александрова"
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЯЭУ

№ 3 (29) 2022

ISSN 2414-5726

ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЯДЕРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова»

ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК

№ 3 (29) 2022

Сосновый Бор

ISSN 2414-5726

ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Периодический рецензируемый научно-технический сборник

№ 3 (29) 2022

Издается с 2015 года Сборник распространяется на территории Российской Федерации

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — В.А. Василенко, доктор технических наук, профессор, научный руководитель ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

В.И. Альмяшев, кандидат химических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

А.Я. Благовещенский, доктор технических наук, профессор, ВУНЦ-ВМФ «Военно-морская академия», Военно-морской политехнический институт, Санкт-Петербург.

В.И. Бурсук, доктор технических наук, директор центра сервиса АО «Концерн «НПО «Аврора», Санкт-Петербург.

В.С. Гурский, доктор технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

В.В. Гусаров, чл.-корр. РАН, доктор химических наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

А.Л. Дмитриев, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

Ю.Э. Зевацкий, доктор химических наук, АО «Новбытхим», Санкт-Петербург.

А.В. Ельшин, доктор технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

С.С. Ермаков, доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет.

А.А. Ефимов, доктор технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

Ю.В. Крюков, (ответственный секретарь), кандидат технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

Ю.А. Мигров, доктор технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

Л.Н. Москвин, доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет.

Е.Б. Панкина, кандидат технических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

С.А. Петров, доктор технических наук, НИИ кораблестроения и вооружения ВМФ, Санкт-Петербург.

О.Ю. Пыхтеев, кандидат химических наук, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

О.В. Родинков, доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет.

О.Б. Самойлов, доктор технических наук, АО «ОКБМ Африкантов», г. Нижний Новгород.

В.Л. Столярова, академик РАН, доктор химических наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург.

А.А. Сулацкий, (ответственный редактор), кандидат технических наук, ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова».

В.Б. Хабенский, доктор технических наук, профессор, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор.

Учредитель: ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЯДЕРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова».

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС77–58865 от 28.07.14.
Адрес редакции: 188540 Россия, Ленинградская область, г. Сосновый Бор, Копорское шоссе 72, ФЯО ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова».

Телефон: 8 (813 69) 60546 — отв. секретарь редколлегии.
Факс: 8 (813 69) 23672. E-mail: foton@niti.ru; Интернет сайт: **www.niti.ru.**

Подписной индекс 43300 в объединенном каталоге «Пресса России».

Научно-технический сборник включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по специальности 05.14.03 — Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации (технические науки).

При перепечатке ссылка на периодический рецензируемый научно-технический сборник **«Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»** обязательна.

© ФЯО ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», 2022

ISSN 2414-5726

FEDERAL NUCLEAR ORGANIZATION
Federal state unitary enterprise
“Alexandrov Research Institute of Technology”

NUCLEAR PROPULSION REACTOR PLANTS. LIFE CYCLE MANAGEMENT TECHNOLOGIES

COLLECTION OF PAPERS

№ 3 (29) 2022

Sosnovy Bor

ISSN 2414-5726

NUCLEAR PROPULSION REACTOR PLANTS. LIFE CYCLE MANAGEMENT TECHNOLOGIES

Collection of papers. Periodical edition

№ 3 (29) 2022

Published since 2015 The edition is distributed in the Russian Federation

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief V. A. Vasilenko, Dr. Sc. (Engineering), Professor, Scientific Coordinator of Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD

V.I. Almjashev, Cand. Sc. (Chemistry), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

A.Ya. Blagoveshchensky, Dr. Sc. (Engineering), Professor, Naval Polytechnic Institute of the Naval Academy (Military Educational and Research Center) in Saint Petersburg.

V.I. Bursuk, Dr. Sc. (Engineering), Director of the Service Center, JSC Concern Avrora SPA, Saint Petersburg.

V.S. Gursky, Dr. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

V.V. Gusarov, corresponding member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry), the Ioffe Institute of RAS, Saint Petersburg.

A.L. Dmitriev, Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

A.A. Efimov, Dr. Sc. (Chemistry), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

A.V. Elshin, Dr. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

S.S. Ermakov, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Saint Petersburg State University.

V.B. Khabensky, Dr. Sc. (Engineering), Professor, Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

Yu.V. Kriukov, Assistant Editor, Cand. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

Yu.A. Migrov, Dr. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

L.N. Moskvin, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Saint Petersburg State University.

E.B. Pankina, Cand. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

S.A. Petrov, Dr. Sc. (Engineering), Research Institute of Navy Shipbuilding and Armaments, Saint Petersburg.

O.Yu. Pyhteyev, Cand. Sc. (Chemistry), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

O.V. Rodinkov, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Saint Petersburg State University.

O.B. Samoilov, Dr. Sc. (Engineering), JSC Afrikantov OKBM, Nizhny Novgorod.

V.L. Stolyarova, academician of RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Grebenshchikov Silicate Chemistry Institute of RAS, Saint Petersburg

A.A. Sulatsky, Executive Editor, Cand. Sc. (Engineering), Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor.

Yu.E. Zevatsky Dr. Sc. (Chemistry), NOVBYTCHIM Company, Saint Petersburg

FOUNDER:
Federal nuclear organization. Federal state unitary enterprise “Alexandrov Research Institute of Technology”.

PUBLICATION IS REGISTERED:
Federal service of supervision for communications. Registration certificate ПИ No. ФС77–58865, 28.07.14.

EDITORIAL OFFICE ADDRESS:
FNO FSUE “Alexandrov NITI”, 72 Koporskoye shosse, Sosnovy Bor, Leningrad region, 188540 Russia
Tel.: 8 (813 69) 60546 — Assistant Editor.
Fax: 8 (813 69) 23672. E-mail: foton@niti.ru; Website: **www.niti.ru.**
Subscription number in the “Russian Press” aggregate catalogue is 43300.
This Collection of Papers is included in the List of peer-reviewed scientific editions accredited for publishing results of doctoral and candidate degree thesis studies in discipline 05.14.03 — Nuclear power installations: design, operation, and decommissioning (engineering sciences).
Copyright notice: Reproduction of this edition in whole or in part shall always include the words “Reprinted from Collection of Papers “Nuclear propulsion reactor plants. Life cycle management technologies”.

© FNO FSUE “Alexandrov NITI”, 2022

Содержание

Выпуск № 3 (29) 2022

Предисловие главного редактора 7

К юбилею ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»

В.А. Василенко, В.Н. Епимахов, Н.М. Петров

Роль ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» в предотвращении ядерных катастроф и радиационных аварий на береговых технических базах судовых ЯЭУ 10

Химические технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ, радиохимические и материаловедческие исследования

А.А. Ефимов, С.Н. Орлов, А.А. Змитродан, А.М. Алешин

Состав отложений продуктов коррозии на поверхностях первого контура транспортной ЯЭУ 27

Исследование процессов при тяжелых авариях на объектах атомной энергетики

В.Л. Столярова, А.Л. Шилов, О.Н. Пестова, Т.В. Соколова

Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах 37

Технологии создания систем контроля и управления ЯЭУ

Л.А. Матюшев, Е.Л. Шамрай, А.Г. Митрюхин, М.А. Дробышевский, К.Ю. Коробейников, Н.А. Осмаков, Р.О. Галиев

Проектирование фильтров, устанавливаемых перед системой аварийного охлаждения активной зоны ядерного реактора 74

Информационные сообщения

Памяти Анатолия Яковлевича Благовещенского 85

Информация для авторов

Правила подачи материалов в редакцию 89

Contents*

Issue № 3 (29) 2022

Chief editor's foreword 7

On the occasion of FSUE "Alexandrov NITI" anniversary

V.A. Vasilenko, V.N. Epimahov, N.M. Petrov

The role of FSUE "Alexandrov NITI" in preventing nuclear disasters and radiological accidents at shore support facilities for naval reactor plants 10

Use of chemical technologies in propulsion reactor plant life cycle management, radiochemical and material research

A.A. Efimov, S.N. Orlov, A.A. Zmitrodan, A.M. Alyoshin

Composition of crud on the primary circuit surfaces of a nuclear propulsion reactor plant 27

Research of accidents in nuclear

V.L. Stolyarova, A.L. Shilov, O.N. Pestova, T.V. Sokolova

Thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems containing cesium and strontium required for the analysis of consequences of severe accidents at nuclear power plants at high temperatures 37

Development of monitoring and control systems for propulsion reactor plants

L.A. Matyushev, E.L. Shamrai, A.G. Mitryukhin, M.A. Drobyshevsky, K.Yu. Korobeynikov, N.A. Osmakov, R.O. Galiev

Design of filters installed upstream of the emergency cooling system of the nuclear reactor 74

Information messages

In Memory of Anatoly Blagoveshchensky 85

Information for authors

Submission procedure 89

*The article's Conclusions section in English is placed at the end of the article, right before the Acknowledgements (if any) or List of References.

Предисловие главного редактора

В двадцать девятом выпуске периодического рецензируемого научно-технического сборника «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок» продолжена публикация статей и материалов по актуальным направлениям тематики.

В рубрике **«К юбилею ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»** публикуется статья о вкладе ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» в предотвращение ядерных катастроф и радиационных аварий на береговых технических базах судовых ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Раскрываются особенности проводимых в СССР работ по ликвидации аварийных ситуаций в губе Андреева и бухте Сысоева и роль НИТИ как научного руководителя этих работ. Опыт и знания, накопленные специалистами НИТИ при предотвращении ядерных катастроф и радиационных аварий, использовались в дальнейшем при проведении испытаний и создании технологий жизнеобеспечения прототипов транспортных ЯЭУ.

В рубрике **«Химические технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ, радиохимические и материаловедческие исследования»** публикуется статья с результатами коррозионного обследования поверхностей оборудования первого контура транспортной ЯЭУ, изготовленного из различных конструкционных материалов. Приводимые в статье данные о составе отложений продуктов коррозии на поверхностях нержавеющей стали, циркониевых и титановых сплавов в первом контуре транспортной ЯЭУ могут быть использованы при выборе и обосновании составов растворов для проведения химической дезактивации внутренних поверхностей контуров ЯЭУ с аналогичным составом конструкционных материалов.

В рубрике **«Исследование процессов при тяжелых авариях на объектах атомной энергетики»** представлен обзор с результатами высокотемпературных масс-спектрометрических исследований оксидных систем и материалов, содержащих оксиды цезия и стронция. В работе систематизирована имеющаяся в настоящие время информация о процессах испарения и термодинамических свойствах двойных, тройных и многокомпонентных цезий и стронцийсодержащих систем при высоких температурах, представляющая интерес как для рассмотрения сценариев тяжелых аварий на АЭС, так и для разработки экологически безопасных технологий захоронения радиоактивных отходов.

В рубрике **«Технологии создания систем контроля и управления ЯЭУ»** публикуется статья с обзором конструкций фильтров, устанавливаемых перед системой аварийного охлаждения активной зоны ядерного реактора, рассмотрены принципиальные подходы и требования к их проектированию. Дано описание конструкции и основных характеристик фильтра, спроектированного для АЭС-2006 специалистами АО «Атомэнергопроект», приведены основные результаты приемочных испытаний, которые подтвердили правильность подходов, используемых при обосновании и проектировании фильтра, и его фактические показатели.

В рубрике **«Информационные сообщения»** публикуется сообщение, посвященное памяти Анатолия Яковлевича Благовещенского, – авторитетного учёного и специалиста по созданию научно-технических основ обеспечения естественной циркуляции теплоносителя в активной зоне ядерного реактора как одного из основных факторов повышения надёжности, безопасности и живучести ядерных энергетических установок. Отмечается значительный вклад

А.Я. Благовещенского в формирование идеологии использования наземных стендов-прототипов корабельных ЯЭУ, их технического облика, а также в разработку программ испытаний прототипов транспортных ЯЭУ на стендах НИТИ.

В рубрике **«Информация для авторов»** приведены ссылки на Правила подготовки и подачи материалов в редакцию для публикации в научно-техническом сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок».

Главный редактор научно-технического сборника
«Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»,
научный руководитель ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»,

д.т.н., профессор В. А. Василенко

Chief editor's foreword

The 29th issue of the periodically published peer-reviewed collection of papers "Nuclear propulsion reactor plants. Life cycle management technologies" continues publication of papers and information in the subject area of interest.

Under the subject heading "On the occasion of FSUE "Alexandrov NITI" anniversary":

A paper about the role of FSUE "Alexandrov NITI" in preventing nuclear disasters and radiological accidents at shore support facilities for naval reactor plants. The paper describes activities carried out by the USSR to manage emergencies in the Andreeva Bay and the Sysoeva Bay and the role of NITI as the scientific manager of the work. The experience and knowledge gained by NITI's staff in the prevention of nuclear disasters and radiological accidents were then used to test nuclear propulsion reactor prototypes and develop their life cycle management technologies.

Under the subject heading "Chemical technologies in propulsion reactor plant life cycle management, radiochemical and material research":

A paper reporting results of corrosion assessment of a nuclear propulsion reactor with primary circuit equipment and pipelines made of different materials. Presented data on the composition of crud on stainless steel, titanium and zirconium alloy surfaces in the primary circuit environment can be used to choose and test solutions for chemical decontamination of propulsion reactor primary circuit inner surfaces.

Under the subject heading "Research of severe accidents in nuclear":

A paper containing an overview of results from high-temperature mass-spectrometric studies of oxide systems and materials containing cesium and strontium oxides. Recent information about vaporization processes and thermodynamic properties of the mentioned systems is systematized in this paper. The information is of interest for considering severe accident scenarios in nuclear power plants and developing environmentally safe radwaste disposal processes.

Under the subject heading "Development of monitoring and control systems for propulsion reactor plants":

A paper presenting an overview of filters installed upstream of the emergency core cooling system and key approaches and requirements to their design. The paper describes the design and main characteristics of the filter developed for the NPP-2006 project by specialists of JSC Atomenergoproekt. Results of the acceptance tests are given which confirm the validity of the filter design approaches and actual performance parameters.

Under the subject heading "Information notices":

A notice in memory of Anatoly Blagoveshchensky, a scientist and acknowledged expert in the theory and implementation of coolant "natural circulation" in a nuclear reactor core as one of the key factors to enhance reliability, safety, and survivability of nuclear reactor plants. Anatoly Blagoveshchensky significantly contributed to the development of the concept of land-based prototypes of naval nuclear reactor plants, their design and programs of testing at NITI' facilities.

Under the subject heading "Information for authors":

References to the Procedure for submitting manuscripts to the collection of papers "Nuclear propulsion reactor plants. Life cycle management technologies".

Dr. V.A. Vasilenko

Professor, Academic Director of FSUE "Alexandrov NITI
Chief Editor of the collection of papers "Nuclear propulsion reactor plants.
Life cycle management technologies"

УДК 621.039.58 DOI: 10.52069/2414-5726_2022_3_29_10

Роль ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» в предотвращении ядерных катастроф и радиационных аварий на береговых технических базах судовых ЯЭУ

В.А. Василенко, В.Н. Епимахов, Н.М. Петров

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия

Аннотация

В год 60-летия ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» много сказано о достижениях института в освоении новых проектов и разработке технологий для обеспечения жизненного цикла транспортных ЯЭУ. Однако хочется вспомнить и о «ратных подвигах» сотрудников института, которые по зову сердца принимали активное участие в предотвращении ядерных катастроф и радиационных аварий на береговых технических базах судовых ЯЭУ.

В статье раскрываются особенности проводимых 40 лет назад работ по ликвидации аварийных ситуаций в губе Андреева в бухте Сысоева. В открытой печати вскользь упоминалось, что для ликвидации аварий «привлекались специалисты НИТИ», а какие именно работы били выполнены, долгое время оставалось за чертой неизвестности. Роль НИТИ в предотвращении ядерных катастроф и аварий на береговых технических базах судовых ЯЭУ велика и заключалась она, в первую очередь, в научном руководстве проводимыми работами.

Ключевые слова: береговая техническая база судовых ЯЭУ, отработанное ядерное топливо, ядерная, радиационная, экологическая безопасность, устройства, технологии выгрузки ОТВС.

The role of FSUE “Alexandrov NITI” in preventing nuclear disasters and radiological accidents at shore support facilities for naval reactor plants

V.A. Vasilenko, V.N. Epimahov, N.M. Petrov

FSUE “Alexandrov NITI”, Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

Abstract

During the 60th anniversary year of FSUE “Alexandrov NITI”, many words have been spoken about the Institute’s efforts in the development of new projects and technologies for life cycle management of nuclear propulsion reactor plants. But now we would like to recall the “feats of arms” of the Institute’s staff members who were actively involved in the prevention of radiological accidents and nuclear disasters at shore support facilities for naval reactor plants.

The paper describes activities carried out 40 years ago to manage emergency situations in the Andreeva Bay and the Sysoeva Bay. Public media only reported that “NITI experts were engaged” in management of accidents, however, information about specific tasks performed remained unknown for a long time. The role of NITI in preventing nuclear disasters and accidents at the shore support facilities was significant and primarily consisted in providing scientific management of the work performed.

Key words: shore support facility for naval reactor plants; spent nuclear fuel; nuclear, radiation, and environmental safety; SNF handling equipment and technologies.

Введение

Береговая техническая база (БТБ) в губе Андреева на Кольском полуострове (рис. 1) считается одним из крупнейших в Европе хранилищем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1].

Этот объект по праву считался одним из самых опасных в плане ядерной, радиационной и экологической безопасности. Именно сюда свозили ОЯТ, которое извлекали из реакторов транспортных ЯЭУ.

Рис. 1. Губа Андреева находится на западном побережье Кольского полуострова в 45 км от границы с Норвегией

В 1982 году в хранилище ОЯТ в губе Андреева произошла радиационная авария, которая могла поставить под угрозу экологическую безопасность всего региона [2].

В открытых публикациях вскользь упоминается участие в ликвидации аварии специалистов ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», но их роль в ликвидации аварии не отражена в полной мере. Так в публикации [3] говорится, что в работах по ликвидации аварии участвовала группа сотрудников НИТИ из Соснового Бора (7 человек).

Хранилище ОЯТ на береговой технической базе в губе Андреева

Для хранения ОЯТ в губе Андреева были построены береговые сооружения (рис. 2) с хранилищем бассейного типа в здании № 5 (рис. 3, 4) [1, 4], которое являлось самым большим в составе 569-й береговой технической базы. Длина здания составляла 74 м, ширина – 15 м и высота – 18 м [3].

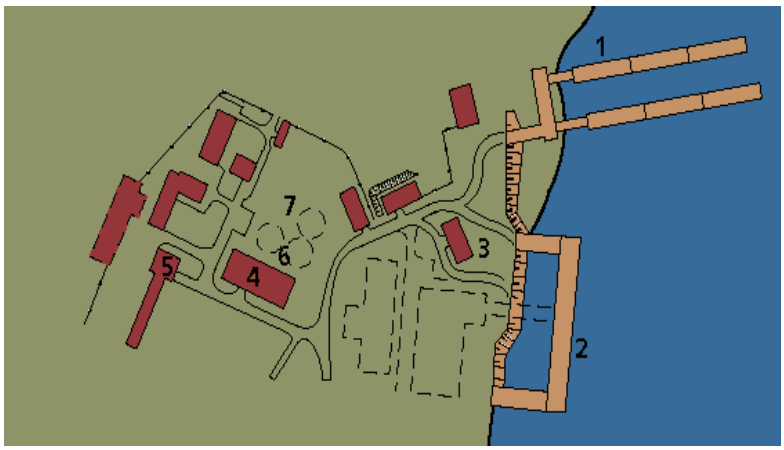


Рис. 2. Схема расположения береговых объектов в губе Андреева

В состав береговых инженерных сооружений (рис. 2) входят:

1 – пирс, на котором производится перегрузка отработанного топлива с плавтехбаз на автомобиль;

2 – стационарный технологический причал;

3 – пункт санитарной обработки персонала;

4 – здание комплекса спецводоочистки;

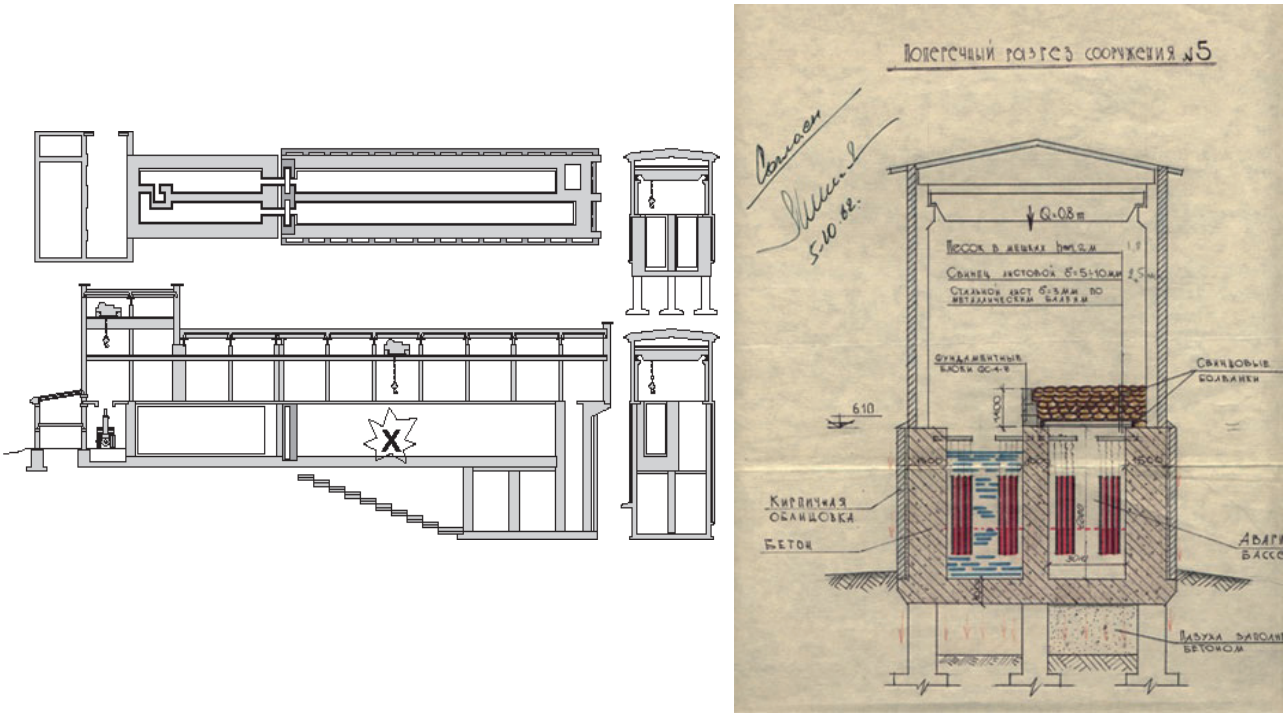
5 – хранилище ОЯТ бассейного типа, здание № 5;

6,7 – три полузаглубленные 1000-кубовые емкости, переоборудованные под блок сухих хранилищ (БСХ) ОЯТ.

Рис. 3. Хранилище ОЯТ бассейного типа (здание № 5) с воротами в транспортный коридор (из открытых источников)

Технологический зал хранилища был выполнен в виде двух прямоугольных бетонных камер (бассейнов), облицованных изнутри сталью. В бассейнах под защитным слоем воды на встроенных консолях и цепных подвесках развешивались 5–7-местные чехлы с ОТВС (рис. 4). Проектная емкость хранилища – 2070 чехлов, что соответствовало размещению топлива от 75-80 судовых реакторов [3]. Дно и стенки бассейнов были выполнены из монолитного железобетона толщиной в 1 метр. Снаружи монолит обшивался двумя слоями минерализованной пробки и закрывался кирпичной кладкой. Изнутри бассейны облицовывались тонкостенными листами углеродистой конструкционной стали. Первая очередь хранилища с длиной бассейнов по 18.5 м была введена в эксплуатацию в 1962 году, вторая очередь с длиной бассейнов по 36.5 м – в 1972 году. Длина каждого из бассейнов составляла 55 м, ширина – 3 м, глубина – 6 м с объёмом 990 м^3. Чехлы (рис. 4) хранились в воде в подвешенном положении с помощью цепей, которые крепились на консолях на определённом расстоянии друг от друга, что исключало возможность самопроизвольной цепной_реакции деления. Вода играла роль биологической защиты.

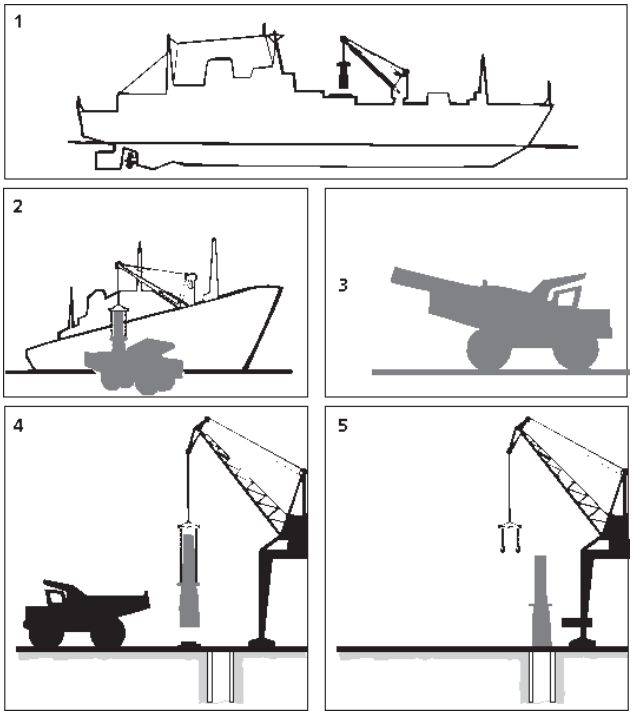
Предусматривалось, что контроль за состоянием воды и примесей в хранилище будет осуществляться с помощью приборов комплекса химической водоочистки, расположенного в здании № 50, после подключения его к хранилищу. Однако здание водоочистки введено в эксплуатацию не было, а сам комплекс водоочистки был законсервирован в 1964 году.



а) б)

Рис. 4. Вид здания № 5 сверху и с боку (а), поперечный разрез здания № 5 (б)
(символом (**x**) обозначен один из участков дна хранилища, куда при аварии падали тепловыделяющие сборки)

Транспортировка ОЯТ к месту хранения (рис. 5) осуществлялась плавучими техническими базами (ПТБ) проектов 326 или 326 М (впоследствии проекты 2020).



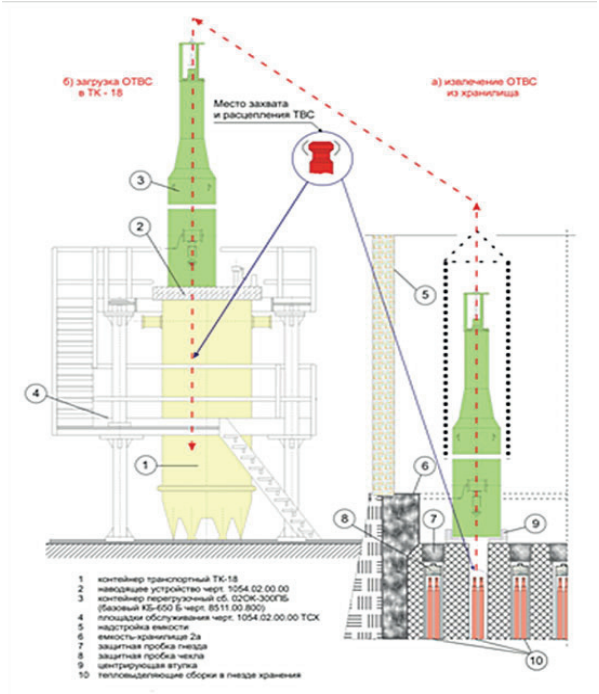
(*по данным из отрытых источников*)

Рис. 5. Схема транспортировки отработавшего ядерного топлива к месту хранения в губе Андреева:

1 – плавучие технические базы проектов 326 (326 М); 2 – загруженный контейнер раскреплялся на автомобиле; 3 – транспортировка на автомобиле к месту разгрузки в береговое хранилище; 4 – перегрузка транспортного контейнера с автомобиля в здание № 5 или в БСХ; 5 – 15-и тонным краном контейнер переносился к специальному гнезду, где из него извлекался чехол с ОЯТ.

ПТБ доставляли ОТВС к стационарному технологическому причалу 2 (рис. 2) [3]. Большегрузные автомашины доставляли на причал перегрузочный транспортный упаковочный контейнер [3], который с помощью судового крана снимался с кузова и устанавливался на плиту хранилища ПТБ, где и производилась перегрузка чехлов в контейнер. После этого загруженный контейнер перегружался на автомобиль и далее транспортировался к месту разгрузки в береговое хранилище. Протяженность маршрута транспортировки составляла 350 м.

Перегрузка транспортного контейнера с автомобиля в здание № 5 осуществлялась в транспортном коридоре хранилища (рис. 3) [3], далее 15-и тонным краном контейнер перемещался к специальному гнезду, где из него извлекался чехол с ОТВС. Чехол на цепной подвеске транспортировали тельфером с грузоподъемностью в одну тонну под слоем воды бассейна по технологическому проходу и закрепляли в отведенной ячейке на консолях (рис. 6). Такая схема транспортировки ОЯТ в здание № 5 использовалось с 1964 до 1982 годы, позже транспортировка ОЯТ осуществлялась в бассейны «сухого» хранения.



(*по данным из отрытых источников*)

Рис. 6. Схема разгрузки чехлов с использованием базового контейнера:

1 – контейнер транспортный ТК-18; 2 – наводящее устройство; 3 – контейнер перегрузочный (базовый); 4 – площадка обслуживания; 5 – стена хранилища; 6 – емкость; 7 – защитная пробка гнезда; 8 – защитная пробка чехла; 9 – центрующая втулка; 10 – тепловыделяющие сборки в гнезде хранения.

По штатной технологии предусматривалось, что хранение ОЯТ в хранилище будет производиться под защитным слоем воды («мокрый» способ) в чехлах с ОТВС. Вес одного чехла вместе с топливом составлял 350 кг. Кронштейны для подвески чехлов размещались над поверхностью воды. Все операции с чехлами выполнялись под водой. Защитный слой воды от зеркала воды бассейнов до рабочей части тепловыделяющих сборок достигал 4-х метров, что обеспечивало защиту персонала от ионизирующих излучений. Для лучшего теплоотвода охлаждающая вода находилась как в самом бассейне, где контактировала с чехлами, а также была залита в чехлы для охлаждала ОТВС. Сообщения между охлаждающей водой бассейна и водой, которая находилась в чехлах, не предусматривалось. Для слива воды из чехлов перед их транспортировкой на ПО «Маяк», с целью исключения её замерзания, специальным устройством пробивалась медная мембрана, расположенная на дне чехла, а вода из чехла выливалась в бассейн. Объемная активность воды в чехлах была существенно выше объемной активности

воды в бассейне, что значительно усугубляло радиационную обстановку в здании.

Потребности в хранении чехлов со временем возрастали. Для увеличения количества хранящихся чехлов провели уплотнение, для чего уменьшили расстояние между висящими чехлами. Емкость хранилища, таким образом была доведена с 2070 до 2550 чехлов. Чехлы перемещали под водой к своему месту с помощью тех же цепей и крана.

Падение чехлов и образование завалов

Из-за ненадёжности цепной подвески и высокой плотности расположения чехлов нередко возникали ситуации, когда от малейшего удара чехол падал на дно бассейна или просто падал самопроизвольно. При транспортировке чехлы раскачивались на длинной цепной подвеске. В результате происходило запутывание чехлов цепями между собой, что приводило к последующему отрыву чехлов от подвесок и их падению на дно бассейна с образованием завалов и просыпей топливных элементов из чехлов (рис. 7). Образовавшиеся завалы из чехлов с ОЯТ представляли ядерную опасность, а также мешали перемещению чехлов. Поэтому дальнейшее увеличение емкости хранилища, как с точки зрения ядерной безопасности так и технологической, было признано опасным [1, 3].

Разгерметизация бассейна

В феврале 1982 года снаружи здания №5 появилась наледь со стороны правого бассейна, которую заметил сменный инженер, зафиксировав повышенный уровень γ-излучения [5]. Наледь на стене здания в феврале явно говорила о наличии протечки.

Рис. 7. Один из ядерно-опасных завалов

Вначале утечка воды была незначительной и составляла ≈ 30 литров в сутки, а с марта и в течение всего лета протечки составляли уже 100 л/сутки. Мощность дозы гамма-излучения в подвале и в месте обнаруженной наледи достигала 1 рентген/час (10 мЗв/час). Аварийная ситуация развивалась медленно, поэтому эксплуатировали здание № 5 в штатном режиме. Расследование разгерметизации бассейнов показало, что наиболее вероятными стали следующие причины [6]:

- коррозия стали, так в бассейнах использовалась природная вода, а не вода высокой чистоты и бассейны были изготовлены не из нержавеющей стали;
- на береговой базе с момента её образования не было системы приготовления воды

высокой чистоты, а также не было системы очистки воды. Вода в бассейнах за 20 лет ни разу не менялась и ни разу не очищалась, комплекс химической водоочистки строился, но не был введен в эксплуатацию;

– низкое качество сварных швов;
– перекос конструкций здания из-за удлинения бассейнов в 3 раза;
– температурные перепады воды в бассейнах;
– замерзание воды в зимнее время;
– сейсмическая активность земли.

Одной из наиболее вероятных причин аварии стало замерзание воды, которое привело к разрыву сварных швов. При проектировании хранилища рассчитывали, что вода в бассейне будет прогреваться за счёт остаточного тепловыделения ТВС. Поэтому в здании № 5 не были предусмотрены система подогрева воды и система отопления здания. В зимнее время в суровых условиях Заполярья вода в бассейнах покрывалась коркой льда толщиной до 20 см. Лед плавили с помощью пара подаваемого из котельной. Пар растапливал лёд и подогревал воду в бассейне. Это помогало сохранять целостность бассейна, но являлось в свою очередь грубейшим нарушением режима радиационной безопасности. Радиоактивные аэрогели разносились по всему зданию выходя и за его пределы.

После случившейся разгерметизации бассейна были проведены совещания по необходимости вывода хранилища из эксплуатации, но при этом никто не отменял выполнение главной функции береговой технической базы, которая заключалась в выполнении двух сложных операций:

– в приеме на выдержку вновь образующихся ОТВС от перезарядки судовых ЯЭУ;
– выгрузке ОЯТ после выдержки в бассейнах и отправке его на ПО «Маяк».

В восьмидесятые годы в разгар «холодной войны» требовалась перезарядка порядка 20 судовых реакторов в год.

В сентябре протечки из правого бассейна возросли от 0.4 до 10 м^3/сутки. Выявить хотя бы приблизительно место течи, рассматривая днище бассейна из подвала, было практически невозможно. Протечки просматривались на большой площади пористого железобетонного основания бассейна. Протечки увеличились, удельная активность грунта в подвале и около хранилища уже составляла $1 \cdot 10^8$ Бк/кг. Возрастала и объемная активность воды в ручье, протекающем около здания до ~$5 \cdot 10^4$ Бк/л. Обнаружить трещины в металлической обшивке изнутри бассейна было невозможно из-за радиационных и технических факторов. Была предпринята попытка устранить течь, засыпав в воду 20 мешков муки, заклеив образованные трещины мучным тестом. Однако течь таким способом устранить не удалось, и она продолжалась после проделанной процедуры.

Подпитка бассейна озерной водой

С увеличением протечки появилась опасность оголения верхних частей хранящихся тепловыделяющих сборок с прямой угрозой облучения персонала и радиоактивного загрязнения территории и акватории губы Андреева. Для недопущения оголения ОТВС была организована непрерывная подпитка бассейнов озерной водой. В крайнем случае даже рассматривался вариант заполнения бассейна строительным песком и эвакуация персонала с территории объекта.

Подпитка бассейна водой сняла проблему радиационного облучения персонала, но привела к нарастающему выходу радионуклидов в окружающую среду. Так объемная активность воды в бассейне составляла ~ $4 \cdot 10^7$ Бк/л и поддерживалась на этом уровне за счет десорбции

радионуклидов с коррозионных отложений на стенках и из донных отложений за счет поступления воды из чехлов, пробиваемых перед отправкой на ПО «Маяк», а также из-за отсутствия системы очистки воды.

Очистка воды с последующим осушением бассейна

В октябре 1982 года было утверждено решение по снижению объемной активности охлаждающей воды в обоих бассейнах путем очистки воды с применением ионообменной установки с фильтрами очистки воды первого и второго контуров ЯЭУ. Для этого была поставлена задача смонтировать ионообменную установку. Кроме очистки воды предлагалось затем осушить аварийный бассейн, а отработавшие сборки перевести на хранение сухим способом для чего:

- использовать пустующие подземные 1000-кубовые емкости для приема и хранения ОЯТ из аварийного бассейна здания № 5 (рис. 2, 8);
- форсировать работы по дооборудованию первой подземной емкости 3«А»;
- подготовить левый бассейн к полной разгрузке;
- проложить резервные трубопроводы для подпитки и аварийного осушения бассейнов;
- установить над правым бассейном защитное перекрытие;
- постоянно проводить дезактивацию в здании № 5 и на прилегающей территории.

Радиационная защита

Первоочередной задачей стало сооружение устройства защитного перекрытия над текущим бассейном. Для этого была выбрана многослойная конструкция из стали толщиной 3 мм, листового свинца толщиной до 10 мм, бетонных блоков и мешков с песком. Конфигурация перекрытия обеспечивала нормативный предел годовой дозы в 5 рентген, что позволяло в штатном режиме эксплуатировать левый бассейн. Перекрытие было сделано за месяц, а ОТВС переведены на безводный режим хранения в 1000-кубовой емкости для ЖРО, которые были названы после их модернизации бассейнами «сухого» хранения ОТВС (рис. 8) [7]. БСХ состоят из трех подземных стальных ёмкостей «2А», «2Б» и «3А» с объёмом 1000 м³ каждая, диаметром по 18 м.

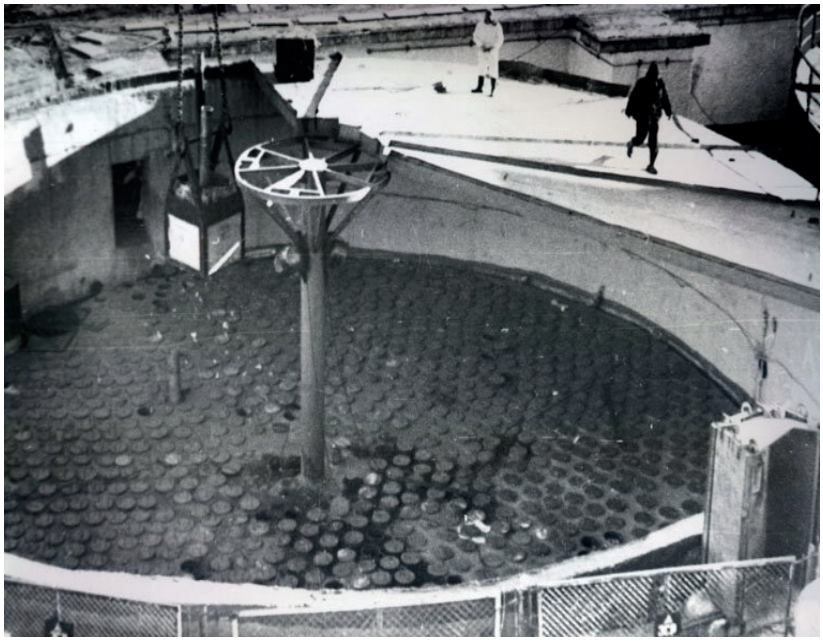


Рис. 8. Вид одной из ёмкостей блока сухого хранения

Таким образом, в декабре 1982 года было завершено перекрытие правого бассейна, уровень воды в бассейне поддерживался около трех-четырех метров. В левом бассейне средняя утечка воды с удельной активностью $1 \cdot 10^8$ Бк/л составляла около 3 $м^3$ в сутки [3].

Ионообменная очистка

Поддержание необходимого защитного уровня воды оборачивалось дополнительными протечками. Для снижения выхода радионуклидов в окружающую среду начался монтаж водоочистной установки. Была собрана ионообменная установка с двумя фильтрами из имеющихся на складах технического управления Северного флота емкостей, насосов и трубопроводов с запорной арматурой. К монтажу установки были привлечены специалисты 35-го судоремонтного завода из Мурманска. Очистку воды проводили с активным участием специалистов НИТИ. Ионообменная установка позволила снизить активность воды с $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^4$ Бк/л. При очистке воды таким образом было снижено попадание радионуклидов в окружающую среду в 10^4 раз. Ранее аналогичная работа была проведена и на береговой технической базе на дальнем востоке [7, 8].

Разгрузки ОТВС в бассейны сухого хранения

В феврале 1983 года специальной комиссией была запрещена эксплуатации хранилища за исключением работ, связанных с ликвидацией аварии. Больше в хранилище здания № 5 отработавшее ядерное топливо не загружалось, а в апреле было одобрено решение о переходе на «сухую» технологию обращения с корабельным ОЯТ [5].

К разгрузке правого бассейна, где наблюдалась наиболее неблагоприятная радиационная обстановка, приступили в июне 1983 года после ввода в строй первой переоборудованной для ОЯТ подземной емкости 3«А». С января 1984 года все работы по разгрузке чехлов из левого бассейна выполнялись штатным персоналом БТБ. Всего было выгружено более 1000 чехлов. Примерно 70 чехлов, лежащих на дне, поднять не удалось, так как для этого требовалось изготовление специальной технологической оснастки, которой вообще не было на БТБ. Основная масса выгруженного ОЯТ была перемещена в переоборудованную емкость 3«А» (900 чехлов), часть топлива была вывезена на ПО «Маяк».

Дальнейшую разгрузку правого бассейна в ближайшие два года было признано не производить, а выдерживать ОТВС для спада активности. Здание № 5 с 1985 года стало бездействующим объектом. Однако реальная причина состояла в том, что на дне бассейнов скопилось большое количество упавших чехлов, которые затрудняли операции по их перемещению. Действительно, персонал БТБ был занят перезарядками транспортных реакторов и доставкой ОЯТ в емкости БСХ, которые предназначались исключительно для вновь привозимого ОЯТ. В 1985 году после приема 80 чехлов было завершено заполнение емкости 3«А». С 1986 начался прием ОЯТ в емкости 2«А».

Разгрузка ОТВС в береговой технической базе в бухте Сысоева

В хранилищах ОЯТ в губе Андреева и в бухте Сысоева вследствие несоблюдения технологических процессов при обращении с ОТВС и недостатков в проектах хранилищ создались предпосылки для возникновения ядерной аварии. Контроль за состоянием хранилищ соблюдался не в должной мере. Всё это не позволяло гарантировать безопасность их использования для дальнейшего хранения ОЯТ. Катастрофа 1986 года на Чернобыльской АЭС показала, что необходимо срочно принять все меры по недопущению впредь аварий аналогичного масштаба.

В 1987 году было принято решение начать работы по приведению в хранилищах бассейнов

выдержки ОТВС в безаварийное состояние. Начать работы планировалось на объекте 925-III в бухте Сысоева, используя его как полигон для подготовки к более серьезной работе на объекте 928-III в губе Андреева. К моменту начала работ состояние хранилища ОТВС на объекте 925-III характеризовалось следующими факторами (на объекте бассейны были герметичными, но системы водоподготовки и очистки не были сданы в эксплуатацию):

- часть чехлов из-за падения находилась на дне бассейнов;
- вследствие удара чехлов о дно бассейна происходило самопроизвольное открывание пробок чехлов. ОТВС рассыпались по дну бассейна, что увеличивало вероятность возникновения ядерной аварии;
- качество воды не соответствовало нормам, а присутствие взвесей делало невозможным визуальное определение положения чехлов и самих ОТВС на дне бассейна;
- прямой контакт ОТВС с водой бассейнов привел к увеличению объемной активности воды бассейнов до n 10^8 Бк/л;
- применение штатной технологической оснастки и штатного технологического процесса по извлечению ОТВС из бассейнов выдержки было невозможным;
- состояние чехлов оценивалось как аварийное.

Опыт работ на береговой технической базе на объекте 925-III

Опыт работ по подъёму чехлов со дна бассейнов выдержки был впервые получен на объекте 925-III в бухте Сысоева. Вследствие аварийного состояния здания обстановка была крайне тяжелой: температура в здании –2 до +2 °С, уровень загрязнения поверхности на рабочих местах достигал до $5 \cdot 10^6$ β-част/(мин·см^2), мощность дозы гамма-излучения на высоте 1 м от пола составляла 25÷30 мЗв/ч (2.5÷3.0 Р/ч).

Для подъема чехлов со дна бассейнов выдержки за короткое время был разработан эскиз захвата и изготовлен захват в мастерской на береговой базе. На основе опыта работы на сплаве леса в школьные годы один из сотрудников НИТИ предложил простой способ подъёма затонувших чехлов, которые были очень похожи на бревна. Затем был разработан и согласован с техническим управлением флота технологический процесс подъема чехлов со дна бассейнов выдержки.

Перед подъемом чехлов осуществлялась очистка воды от взвесей и радионуклидов при помощи ионообменной установки и поэтапного дренирования очищенной воды в береговые подземные емкости. Подъем чехлов осуществлялся в два этапа: захват чехла при помощи разработанного простого клещевого приспособления и затем подвеска чехла в вертикальном положении. Поскольку процесс захвата чехла со дна бассейна визуально не контролировался, то после подъема первого чехла из-за наличия в воде большого количества взвесей, вызывающих помутнение воды, нередко происходили случаи захвата чехлов за их «активные» части, что приводило к увеличению мощности дозы гамма-излучения на рабочем месте до 0.5÷0.6 Зв/ч (50÷60 Р/ч). Повторный захват чехлов в таких ситуациях осуществлялся в минимально короткий промежуток времени с использованием защиты из листового свинца. Зачастую подъем чехлов осуществляли утром, когда вода в бассейне была прозрачной. За ночь муть оседала и захват чехлов проводить было гораздо легче. Таким образом, впервые были извлечены чехлы, находившиеся на дне под слоем высокоактивной воды в условиях нулевой видимости.

Привлечение к данной работе сотрудников НИТИ, их непосредственное участие в наиболее опасных в ядерном и радиационном отношении операциях позволило не только предотвратить ядерную аварию в бухте Сысоева на объекте 925-III, но и получить неоценимый опыт для работы с аварийными ОТВС. Работа на объекте 925-III по очистке воды и подъёму упавших на дно чехлов была выполнена полностью в 1987 году.

Экспрессная технология

В феврале 1988 года на объекте 928-III по инициативе главного технического управления было проведено совещание для оценки состояния аварийных бассейнов выдержки ОТВС с участием представителей НИТИ, ВНИПИЭТ (проектировщики хранилища), ФЭИ (специалисты по ядерной безопасности). По результатам предварительного обследования участники совещания пришли к выводу, что хранилище находится из-за отсутствия воды в бассейнах в радиационно- и ядерноопасном состоянии, так как велика вероятность самопроизвольной цепной ядерной реакции (СЦР). Специалисты ФЭИ подсчитали, что для возникновения СЦР достаточно 15 чехлов, лежащих параллельно. Представители ВНИПИЭТ внесли предложение о подводе под здание бетонной подушки, возведении новых герметичных стен, заливке бассейнов водой и только после этого проведении работ по подъёму чехлов с ОТВС по технологии, отработанной специалистами НИТИ на объекте 925-III в бухте Сысоева. По их оценке, на проведение проектных и строительных работ требовалось 5 лет со стоимостью 44 млн. руб. (в ценах 1988 года). От данного предложения члены совещания были вынуждены отказаться из-за форс- мажорной ситуации. Частота падения чехлов с консолей на дно сухих бассейнов к этому моменту стала возрастать, что фиксировалось вахтенными на объекте. Обследование выявило значительное ухудшение радиационной обстановки. Условия предстоящей работы существенно отличались от условий на объекте 925-III в связи с тем, что в хранилище:

- предстояло извлечь в десятки раз больше чехлов;
- количество аварийных чехлов с ОТВС было значительно больше;
- было значительно больше выпавших из чехлов ОТВС и имело место наличие просыпи топливных элементов.

Негерметичность бассейнов выдержки не позволяла применить технологию выгрузки, уже апробированную на объекте 925-III, так как она была разработана для извлечения ОТВС из-под значительного слоя воды, выполняющего функцию радиационной защиты [10].

По согласованию с научным руководством НИТИ было решено завершить разгрузку ОЯТ из здания № 5, а именно: произвести разбор завалов из чехлов, выполнить выгрузку оставшегося топлива с применением предложенной экспрессной технологии и разработанного нестандартного оборудования для разбора завалов и подъема аварийных чехлов. По результатам обследования обстановка была оценена как крайне тяжелая и требующая принятия незамедлительных действий. Основными аргументами для проведения решающего этапа были следующие:

- в бассейнах ядерно-опасное скопление ОТВС (завалы ОТВС), высокая вероятность возникновения СЦР и, как следствие, непредсказуемые ядерные последствия на Кольском полуострове;
- выгрузка ОЯТ с передачей на переработку позволит возвратить ценные ядерные материалы, так как количество невыгоревшего топлива было значительным;
- освобожденные бассейны уже не будут представлять угрозу для экологии региона, они могут быть полностью разобраны или использованы после капитального ремонта для захоронения высокоактивных РАО;
- для приема ОЯТ из здания № 5 в губе Андреева специалистами БТБ подготовлены свободная емкость 2«Б», кран КПМ-40 и иная инфраструктура.

Для того, чтобы начать работы по извлечению чехлов с ОТВС из бассейнов выдержки специалистами НИТИ были разработаны усовершенствованный специальный технологический процесс и модернизированная технологическая оснастка. Для выполнения указанных работ были привлечены наиболее квалифицированные сотрудники НИТИ.

На БТБ в губе Андреева поиск ОТВС осуществлялся с помощью дистанционно размещенного на длинной штанге блока детектирования мощности дозы гамма-излучения, позволяющего сканировать дно бассейна. Подъем отдельных ОТВС и их обломков осуществлялся из полностью осушенных бассейнов. Мощность дозы гамма-излучения на рабочих местах во время проведения этих операций составляла 0.12÷0.14 Зв/ч (12÷14 Р/ч).

После проведения этапа подготовительных работ, которые, в основном, проходили в НИТИ, где были сконструированы и изготовлены технологические приспособления и оснастка, для обеспечения приемлемой радиационной обстановки на рабочих местах были изготовлены блоки железно-свинцовой защиты и дистанционные штанги, апробирована возможность применения промышленных телевизионных установок.

Пробная выгрузка ОТВС

Решением технического управления флота была разрешена пробная выгрузка «сухим» способом 50-и чехлов с ОТВС (рис. 9, 10) [3]. Радиационная обстановка во время проведения экспериментальных работ несколько превышала обстановку во время работ на объекте 925-Ш. Уровень загрязнения поверхностей составлял до 5 10^8 β-част./мин./см^2. Мощность дозы гамма-излучения во время работ с чехлами находилась в диапазоне 0.1 ÷ 0.15 Зв/ч (10-15 Р/ч) и в отдельных случаях достигала 1.5 Зв/ч (150 Р/ч).

Мощность эквивалентной дозы γ-излучения на рабочих местах после удаления защитного перекрытия была крайне высокой. Приведем лишь некоторые значения для различных скоплений и конфигураций чехлов с ОТВС:

- 110 Р/час – МЭД от двух чехлов в гнезде загрузки-выгрузки;
- 40-60 Р/час – МЭД от находящихся на дне россыпях ОТВС;
- 20-10 Р/час – МЭД от горизонтально лежащих на дне чехлов;
- 15 Р/час – МЭД от наклонно лежащих чехлов с частично выпавшими ОТВС;
- 5 Р/час – от чехлов, вертикально висящих на штатных подвесках [3].

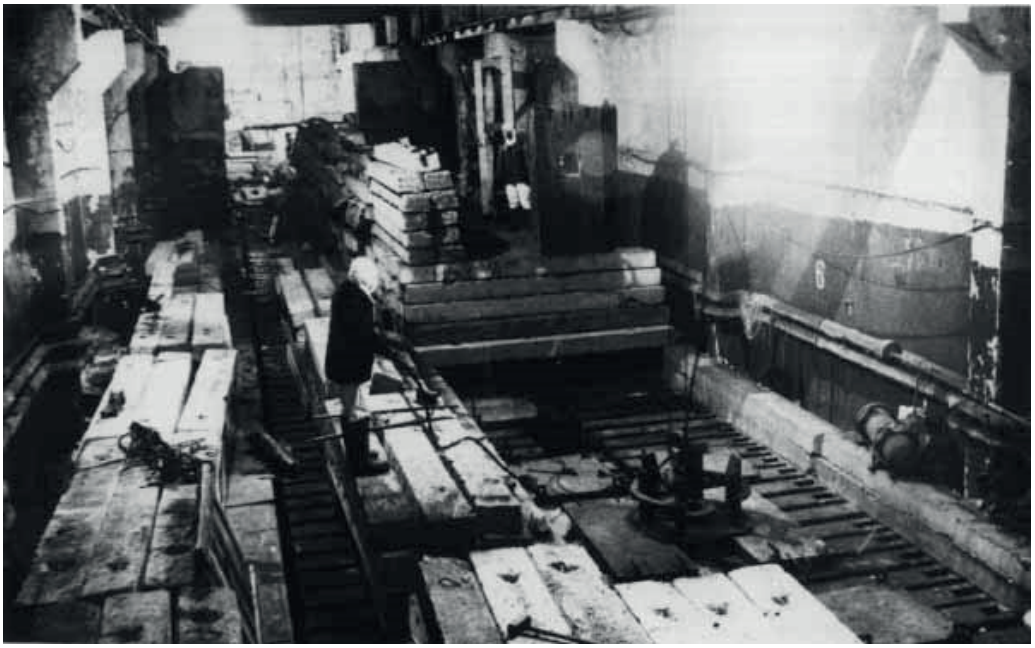


Рис. 9. Начальный этап экспрессного подъёма чехлов из бассейна

Рис. 10. Выгрузка ОТВС с применением экспрессной технологии

В такой радиационно-опасной обстановке технологический процесс был затруднен. Однако за 14 дней, начиная с 03 июня 1988 года, было выгружено из правого бассейна не 50, а 97 чехлов. Пробная выгрузка показала, что, используя экспрессную технологию, можно проводить работы в аварийном здании № 5 [10].

Проведение второго этапа выгрузки аварийных чехлов с ОТВС

После проведения экспериментальной пробной выгрузки, показавшей обнадеживающие результаты, было получено разрешение на проведение второго этапа. Основная цель второго этапа работ состояла не только в выгрузке оставшихся чехлов, но, самое главное, в извлечении оставшихся упавших чехлов со дна обезвоженного бассейна. Упавшие чехлы лежали грудами (рис. 7) и количество скопившихся чехлов в каждом хаотично расположенном скоплении представляло не только радиационную, но и ядерную угрозу. Кроме того, самое большое скопление было в штатном месте подъема чехлов и заведения их в транспортный контейнер. По этой причине в свое время и была запрещена работа по выгрузке топлива из здания № 5. Завалы в месте подъема чехлов мешали извлечению их из бассейна по штатной технологии. Ввиду того, что предполагалось поднять и поврежденные топливные сборки, к работам на добровольной основе были привлечены квалифицированные специалисты из НИТИ, а также три офицера из учебного Центра ВМФ (г. Сосновый Бор) (технический руководитель работ, фотограф и психолог). Научным руководителем работ был назначен начальник отдела химико-технологических и материаловедческих исследований (ОХТМИ) НИТИ д.х.н. Москвин Л.Н. Радиохимики ОХТМИ, начиная ещё с 70-годов, проводили на объектах 925-Ш и 928-Ш развернутый анализ водных сред бассейнов выдержки, донных, коррозионных отложений, воздушной среды и разрабатывали технологии очистки. По результатам работ выпускались протоколы и научно-технические отчеты. В отделе радиационной безопасности НИТИ разработали и изготовили радиометр для измерения мощностей эквивалентной дозы с диапазоном значений 0.1÷3000 Р/час. Таких широко диапазонных радиометров в то время не было ни в России, ни за рубежом. Специалисты отдела динамических исследований НИТИ выполнили расчеты для оценки ядерной безопасности работ. Конструкторы НИТИ разработали специальные захваты для подъёма упавших чехлов, захваты чехлов за пробки и за байонетную часть, захваты для извлечения твэлов из чехлов, захваты для удержания чехла с ОТВС на уровне консолей с целью дефектации и рихтовки головной части, захваты для разбора завалов и подъема чехлов с ОТВС со дна

бассейнов, рассчитывали параметры биологической защиты. Работники опытно-экспериментального цеха НИТИ оперативно и качественно изготовили все сконструированные захваты. Была заказана телевизионная установка для дистанционного управления процессом выгрузки чехлов по экспрессной технологии. Совместно со специалистами ВМФ была разработана экспрессная технология выгрузки и облегченный транспортный контейнер на четыре чехла. Технология экспрессного подъёме чехлов из бассейна состояла в дистанционном перемещении их не в бассейне, а над консолями бассейна к сконструированному новому гнезду (рис. 9), направление поднятого чехла через верхний срез гнезда под защитную плиту с последующей загрузкой в облегченный транспортный контейнер (ОТК). Экспрессная технология включала серьёзные подготовительные операции для соблюдения требований по обеспечению ядерной и радиационной безопасности, такие как подготовка теневой биологической защиты (БЗ) для обеспечения операции выгрузки, разборка участка БЗ в районе расположения гнезда приёма-выдачи чехлов, укладка биологической защиты из листового свинца и бетонных плит в месте расположения нештатного гнезда выдачи чехлов, контроль радиационной обстановки. На заключительной стадии осуществлялась перегрузка чехла в ОТК, перевозка его на площадку временного хранения. Кроме того, по предложенной технологии проводилась перевозка аварийных чехлов на новое место хранения и загрузка их в выделенные для длительного хранения ячейки. После удаления воды из чехлов прокалыванием мембран, осуществлялась перегрузка их в ОТК с последующим перемещением на БСХ. Экспрессная технология позволяла за значительно более короткое время извлечь оставшиеся чехлы с ОТВС.

В состав специалистов из НИТИ входили высококвалифицированные конструкторы, механики, дозиметристы, радиохимики, специалисты по контрольно-измерительным приборам. Операции по захвату, зачехловыванию, подъёму, перемещению, рихтованию головной части ТВС и пробки чехлов выполнялись разработанными в НИТИ приспособлениями по рассчитанному алгоритму с нахождением персонала у источников ионизирующих излучений от 5 сек до 3 минут. Повышенное облучение персонала не допускалось [8, 9].

Дальнейшее проведение работ по выгрузке чехлов с ОТВС и разбору ядерноопасных завалов

По результатам экспериментальных работ Минсредмашем и командованием ВМФ в октябре 1988 года было принято совместное решение о дальнейшем проведении работ [3]. По мере вскрытия биологической защиты на дне бассейнов были обнаружены восемь ядерноопасных завалов чехлов с ОТВС. Чехлы были перемешаны с отдельными уцелевшими ТВС и кусками ТВС, которые образовались в результате падения чехлов с подвесок, выпадения пробок и разрушения высыпавшихся ТВС вновь падающими чехлами. Все это было в беспорядке перепутано цепями подвесок. Критичность этих скоплений с точки зрения ядерной опасности была высокой. С учетом вышеизложенного приходилось очень тщательно выбирать очередной объект для подъема, точку зацепления захвата и траекторию вывода с целью сохранения геометрического расположения остальных изделий. Эта работа выполнялась только при непосредственном визуальном контроле и только подготовленным персоналом, учитывающим вероятность и возможные последствиях ядерной аварии. При разборе ядерно-опасных завалов мощность дозы гамма-излучения на предстоящем рабочем месте составляла 0.8 ÷1.2 Зв/ч (80-120 Р/ч). Для радиационной защиты тела устанавливались железосвинцовые блоки, но голова и руки для наблюдения и управления захватными устройствами находились непосредственно над проемами с изделиями. Время, которое выделялось для приведения хранилища в безопасное состояние, было очень ограничено из-за резко возрастающей вероятности ядерной аварии. Из-за сложности и ответственности мероприятия по разборке ядерно-опасных завалов все эти операции проводили только сотрудники НИТИ и наиболее подготовленные офицеры ВМФ.

Полная выгрузка чехлов с ОТВС из аварийных бассейнов

В мае 1989 года Минсредмашем и командованием ВМФ было принято третье совместное решение о полной выгрузке чехлов с ОТВС из аварийных бассейнов объекта 928-III [3]. Учитывая важность и сложность выполняемой работы, отсутствие специалистов для проведения подобных работ, невозможность замены сотрудников НИТИ, имеющих опыт работы на аварийных объектах, необходимость их привлечения в руководстве смен и непосредственном участии при наиболее сложных и ответственных операциях, по согласованию с Минздравом СССР, участникам работ была разрешена годовая доза в 10 бэр.

Для проведения окончательной выгрузки были разработаны и изготовлены дополнительные приспособления: усовершенствованный клещевой захват для работы в любом пространственном положении, стопорное устройство для фиксации чехлов на любой высоте и другие, которые затем были защищены патентами. Коллективный контейнер, разработанный сотрудниками НИТИ совместно с персоналом объекта 928-Ш, позволил ускорить проведение работ не менее, чем в 10 раз.

Всего в течение 1988–1989 годов сотрудниками НИТИ, личным составом базы и прикомандированным для проведения вспомогательных работ персоналом было извлечено и перемещено в отдельные гнезда блока сухого хранения более 1500 чехлов с ОТВС, что составляло более 40 активных зон судовых реакторов. В ходе работы подняты 120 упавших и поврежденных чехлов с ОТВС. Проведение данной работы позволило предотвратить ядерную аварию на объекте 928-Ш в непосредственной близости от скандинавских стран, с теоретической мощностью во много раз превышающую Чернобыльскую и с непредсказуемыми последствиями, а также возвратить в топливно-энергетический цикл большое количество обогащенного урана. Сотрудники НИТИ, проводившие данную работу, самоотверженно работали в чрезвычайно сложной климатической и радиационной обстановке. Часть из них находилась в командировках до 8-ми месяцев в году, выполняя обязанности начальников смен в технологической зоне и принимая личное участие во всех сложных операциях [10].

Участники ликвидации аварии

В ликвидации аварий на объектах 925-III Тихоокеанского флота (1987 год) и 928-III Северного флота (1988-1989 годы) активное участие принимали следующие сотрудники НИТИ: Ильин В.Г., Петров Н.М., Савин А.Н., Епимахов В.Н., а также Бедненко А.В., Бессонов Ю.Е., Бруслиновский Н.В., Бузинов В.Н., Глушков С.В., Гончар А.И., Горячев И.В., Григорьев Г.Г., Жернильский В.В., Закирзянов З.Ш., Калинич В.В., Кобеков В.В., Коньшин М.И., Кузьмин А.М., Новиков В.П., Рябов А.Д., Селезнев Ю.Е., Скосырев С.С., Хабаров А.С., Четвериков В.В. Большое количество специалистов непосредственно в институте принимали участие в конструировании, расчетах, анализе, изготовлении оснастки и других работах. После почти десятилетнего цикла работ по ликвидации аварий в бассейнах выдержки ОТВС на объектах в губе Андреева и бухте Сысоева большинство специалистов НИТИ указом президента награждены орденами и медалями. Техническому руководителю работ старшему преподавателю учебного Центра ВМФ Булыгину В.К. присвоено звание Героя Советского Союза.

Заключение

1. В 2022 году продолжена плановая выгрузка ОЯТ из сухих хранилищ в губе Андреева. Планируется завершить выгрузку и перевозку на ПО «Маяк» исправных сборок из емкости 2«А». Продолжить выгрузку ОЯТ из емкости 2«Б» и подготовить к отправке поврежденные сборки из обеих емкостей БСХ [11]. Операции по выемке отработавших тепловыделяющих сборок из ячеек хранилища БСХ в губе Андреева

находятся на заключительной стадии.

2. Специалисты ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» опыт и знания, накопленные при ликвидации радиационных аварий и предотвращении ядерных катастроф на береговых технических базах судовых ЯЭУ, использовали при проведении испытаний и создании технологий жизнеобеспечения прототипов транспортных ЯЭУ, например, при создании мембранно-сорбционных технологий водоподготовки и очистки средне- и низкоактивных радиоактивно загрязненных водных сред, при разработке технологий дефектации ОТВС, которые широко используются на береговых технических базах Северного и Тихоокеанского флотов и судоремонтных заводах [12].

Conclusions

1. The scheduled removal of SNF from dry storage facilities in the Andreeva Bay was continued in 2022. It is planned to complete transfer of intact assemblies from dry storage pool 2“A” to “Mayak” facility and then continue removal of assemblies from dry storage pool 2“B” and prepare damaged assemblies from both dry storage pools to transportation [11]. Operations for removal of spent fuel assemblies from the dry storage pools in the Andreeva Bay are in the final stage.
2. The staff of FSUE “Alexandrov NITI” have used their experience and knowledge gained in the prevention of nuclear disasters and accidents at shore support facilities to test naval reactor prototype plants and develop essential service technologies for these plants, for example, sorption/membrane technologies of treating low- and medium-level radioactive water. The technologies developed by NITI’ experts for leak detection of spent fuel assemblies are widely used at shore support facilities of the North and Pacific Navies of Russia and navy yards [12].

Литература

1. Источники радиоактивного загрязнения в Мурманской и Архангельской областях: доклад объединения «Беллона», версия 1 / Т. Нилсен [и др.]. – Осло: Bellona found, 1994.
2. *Кузнецов В.М.* Основные проблемы и современное состояние безопасности предприятий ядерного топливного цикла Российской Федерации. – М., 2002. – 259 с.
3. *Перовский В.А.* Что происходило в губе Андреева 30 лет назад // Атомная энергия 2.0. – URL: https://www.atomic-energy.ru/smi/2013/09/13/43735.
4. Атомная Арктика. Проблемы и решения: доклад объединения Bellona № 3 / Н. Бёмер [и др.] – Осло: Bellona found, 2001. – С. 74–79.
5. *Сафонов А.* Ядерная губа Андреева / А. Никитин. – СПб: ЭПЦ «Беллона», 2009. – С. 41. – URL: https://network.bellona.org/content/uploads/sites/4/2015/07/fil_book_nikitin02.pdf.
6. Радиационная авария в губе Андреева. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Радиационная авария в губе Андреева.
7. Российская атомная промышленность. Необходимость реформ: доклад объединения Bellona, № 4 / И. Кудрик [и др.]. – СПб: ЭПЦ «Беллона», 2004. – С. 187–192.
8. Вопросы интеграционной политики в решении проблем вывода из эксплуатации АПЛ / В.А. Василенко, В.П. Журавлев, В.Г. Ильин, В.А. Мельников // Проблемы вывода из эксплуатации и утилизациеи атомных подводных лодок: Т. 1 / ред. А.А. Саркисов. – М.: Изд. «КомТех», 1999 г. – С. 226–232.

9. Создание безопасных технологий обращения с ЖРО на объектах ВМФ опыт и перспектива / В.А. Бедердинов, В.К. Булыгин, В.А. Василенко, В.Н. Епимахов, А.А. Ефимов, В.Г. Ильин, В.А. Мельников, Ю.А. Сдержиков // Анализ рисков, связанных с выводом из эксплуатации, хранением и утилизацией атомных подводных лодок: Т. 2 / ред. А.А. Саркисов. – М.: Изд. «КомТех»,1999. – С. 503–509.
10. Разработка технологии экспрессной выгрузки ОТВС из аварийных бассейнов выдержки / В.Г. Ильин, Н.М. Петров, В.Н. Епимахов, В.В. Четвериков // МНТК «Корабельная ядерная энергетика XXI века». «КЯЭУ – 2012». – Сосновый Бор, 2012. – С. 54–55.
11. *Быстрова Д.* Очищение следует. «Росатом» продолжит ликвидировать ядерное наследие в Арктике // «Страна РОСАТОМ». – 2022. – № 22 (534). – С. 9.
12. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой / ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», РОСАТОМ; гл. ред. В.А. Василенко. – СПб. : Моринтех, 2005. – 304 с.

УДК 620.19 DOI: 10.52069/2414-5726_2022_3_29_27

Состав отложений продуктов коррозии на поверхностях первого контура транспортной ЯЭУ

А.А. Ефимов, С.Н. Орлов, А.А. Змитродан, А.М. Алешин

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия

Аннотация

В статье представлены экспериментальные данные о составе отложений продуктов коррозии на стальных, титановых и циркониевых поверхностях оборудования и трубопроводов первого контура транспортной ядерной энергетической установки с аммиачным водно-химическим режимом первого контура, приведены и проанализированы данные из соответствующих литературных источников.

Экспериментальные данные получены авторами статьи при постэксплуатационном обследовании оборудования транспортной ЯЭУ типа КЛТ-40С. Показано, что элементный состав рыхлых (снимаемых) отложений на нержавеющей стали и циркониевом сплаве преимущественно определяется составом материала, на котором данные отложения находятся. На стали отложения состоят преимущественно из соединений железа, на циркониевом сплаве – из диоксида циркония. В то же время, на поверхностях парогенератора, изготовленного из титанового сплава, со стороны первого контура состав снимаемых отложений на 60–80 % определяется продуктами коррозии стали. Плотность отложений на поверхности парогенератора в 2–10 раз выше, чем на обследованных поверхностях активной зоны и системы компенсации давления.

Радионуклидный состав отложений на поверхностях оборудования и трубопроводов первого контура определяется активированными продуктами коррозии. Доля продуктов деления в суммарной активности отложений в большинстве случаев не превышает 10 %. Полученные данные о составе отложений продуктов коррозии могут быть использованы для разработки технологий очистки поверхностей оборудования и трубопроводов первого контура транспортных ядерных энергетических установок и плавучих энергоблоков, атомных станций малой мощности.

Ключевые слова: транспортная ядерная энергетическая установка, плавучий энергоблок, атомная станция малой мощности, первый контур, коррозия, отложения продуктов коррозии, элементный состав, радионуклидный состав.

Composition of crud on the primary circuit surfaces of a nuclear propulsion reactor plant

A.A. Efimov, S.N. Orlov, A.A. Zmitrodan, A.M. Alyoshin

FSUE “Alexandrov Research Institute of Technology”, Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

Abstract

The paper presents experimental data on the composition of crud on steel, titanium, and zirconium surfaces of the primary circuit equipment and pipelines in a nuclear propulsion reactor with ammonia water chemistry. Pertinent literature data are discussed.

The paper’s authors obtained experimental data from post-operation examination of the KLT-40S propulsion reactor equipment. It is shown that the elemental composition of loose (removable) deposits on stainless steel and zirconium alloy surfaces essentially depends

on the surface material. The deposits on the steel and zirconium alloy mainly consist of iron compounds and zirconium dioxide, respectively. However, the removable deposits on the surfaces of the primary side steam generator made of titanium alloy are comprised of 60–80 % steel corrosion products. The density of crud on the steam generator surface is 2–10 times higher than on the examined core and pressurizer surfaces.

The radionuclide composition of crud on the primary circuit equipment and pipelines is determined by activated corrosion products. The contribution of fission products to the total activity is rarely higher than 10 %. The obtained data on the crud composition can be used in developing technologies for cleaning of the primary equipment and pipeline surfaces in nuclear propulsion reactor plants, floating power units, and small nuclear power plants.

Key words: nuclear propulsion reactor plant, floating power unit, small nuclear power plant, primary circuit, corrosion, crud, elemental composition, radionuclide composition.

Введение

Количество, химический, фазовый и радионуклидный состав отложений в первом контуре водо-водяных реакторов при эксплуатации с герметичными оболочками твэлов определяются выбором конструкционных материалов и водно-химическим режимом (ВХР) теплоносителя.

Основными конструкционными материалами первого контура ядерных энергетических установок (ЯЭУ) транспортного назначения являются нержавеющая сталь, циркониевые и титановые сплавы [1–2]. Для теплоносителя первого контура принят восстановительный аммиачный водно-химический режим [3].

Сведения о структуре, химическом и радионуклидном составе отложений и их распределению по первому контуру позволяют обосновано определять необходимость проведения и выбирать оптимальные способы выполнения дезактивации, как внутриконтурной, так и съемного оборудования.

Целью представленной в статье работы являлось обобщение литературных и экспериментальных данных о составе отложений на поверхностях конструкционных материалов первого контура транспортных ЯЭУ. Полученные результаты также могут быть использованы при разработке технологий очистки поверхностей оборудования первого контура плавучих энергоблоков и атомных станций малой мощности, поскольку для них приняты аналогичные транспортным водо-водяным реакторам конструкционные материалы и аммиачный ВХР теплоносителя первого контура [4].

Методическая часть

Экспериментальные результаты, представленные в данной работе, получены при постэксплуатационном обследовании оборудования транспортной ЯЭУ типа КЛТ-40С с аммиачным ВХР теплоносителя первого контура.

В ходе исследования с поверхности оборудования отбирали спиртовые или кислотные мазки. Мазки отбирали путем прижимания к исследуемой поверхности тампона из безворсовой ткани (мадаполам) и поролона, смоченного в этиловом спирте или азотной кислоте. Площадь снимаемых мазков составляла 50–200 см^2. Для отобранных мазков определяли радионуклидный состав (активированные продукты коррозии – АПК и продукты деления – ПД) методом гамма-спектрометрии на приборе «Гамма-1П».

Для отдельных образцов измеряли содержание продуктов коррозии нержавеющей стали, циркония, титана. Для этого из исходных мазков вырезали участки ткани площадью 1 см^2. Измерение данных вырезов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре «SPEKTROSKANMAKC-GVM».

После исследования методом гамма-спектрометрии мазки растворяли путем кипячения в «царской водке». В полученном растворе определяли содержание железа, титана и других продуктов коррозии методом атомно-эмиссионного анализа на спектрофотометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6500.

Параллельно с исследованием состава выполняли визуальный осмотр и фотофиксацию отложений на поверхности оборудования.

1. Нержавеющая сталь

Основным конструкционным материалом первого контура транспортных ЯЭУ является сталь Х18Н10Т. Данный конструкционный материал доказал свою коррозионную стойкость и надежность за десятки лет эксплуатации в первом контуре водо-водяных ЯЭУ.

Оксидная пленка на нержавеющих сталях состоит из внутреннего плотносцепленного с конструкционным материалом слоя и внешнего слоя рыхлых отложений.

Для внутреннего слоя оксидной пленки наблюдается связь его фазового состава и состава конструкционного материала, на котором он образован [5–7].

Внешний слой, представляющий собой слабосцепленные с конструкционным материалом рыхлые отложения, формируется за счет диффузии продуктов коррозии с поверхности конструкционного материала и осаждения из теплоносителя растворимых и нерастворимых соединений [5–7].

В работах [8–13] показано, что внешний и внутренний слои оксидной пленки состоят из шпинелей, имеющих кубическую кристаллическую решетку. Химический состав шпинелей имеет следующую общую формулу:

1) во внутреннем слое $Ni_nCr_mFe_{(3-n-m)}O_4$, где n = 0÷2, m = (2 – n);

2) во внешнем слое $Ni_nFe_{(3-n)}O_4$ (где n = 0÷2).

Результаты анализа состава отложений на поверхности стали Х18Н10Т в первом контуре транспортной ЯЭУ с аммиачным ВХР теплоносителя приведены в работе [14]. Обнаружено два слоя, визуально выделяющиеся по степени фиксации: прочно фиксированный, прилегающий к металлу, и слабофиксированный «рыхлый» слой, граничащий с потоком теплоносителя. «Рыхлый» слой черного цвета легко снимается после однократной протирки поверхности спиртовым тканевым тампоном. Прочно фиксированный на металле слой, как правило, имеет темно-серый цвет. Атомно-абсорбционный анализ проб рыхлых отложений определил в их составе железо, никель и хром, соответственно, в соотношении 7.7:1.7:1.0. Структурный анализ проб, выполненный методом мессбауэровской спектроскопии, показал присутствие железа в форме нестехиометрического магнетита вида $Fe_1^{3+}(Fe_{0.6}^{2+}, Fe_{1.4}^{3+})O_4$ на уровне 100 %. Дополнительно в рыхлых отложениях определено содержание (до 10 % от общего весового количества) углеродсодержащих соединений, которые вероятно являются продуктами термического разложения ионообменных смол. Средняя плотность отложений составила (4.0 ± 2.0)·мг/см^2, что соответствует толщине магнетита ~10 мкм [16].

В ходе данной работы проведен сравнительный анализ состава отложений на трубопроводах системы компенсации объема и верхней (стальной) части чехлов отработавшей тепловыделяющей сборки (ОТВС) транспортной ЯЭУ.

Радионуклидный состав отложений на поверхности стальной части чехлов ОТВС и трубопроводе компенсатора давления (КД) спустя ~ 2 года после окончания эксплуатации ЯЭУ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Плотность снимаемого радиоактивного загрязнения поверхностей стальной части чехлов ОТВС и трубопровода КД

Образец	Удельная активность радионуклидов, Бк/см^2								
	^{144}Ce	^{106}Ru	^{154}Eu	^{137}Cs	^{54}Mn	^{60}Co	Сумма		
							АПК	ПД	Всего
ОТВС 1	22	101	11	107	113	400	513	241	754
ОТВС 2	33	17	15	500	153	600	753	565	1318
ОТВС 3	38	18	12	67	187	670	857	135	992
КД	-	12	42	32	185	1210	1395	88	1483

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что радионуклидный состав снимаемых отложений верхней части ОТВС представлен как активированными продуктами коррозии – ^{60}Co, ^{54}Mn, так и продуктами деления ядерного топлива – ^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{106}Ru, ^{154}Eu.

Активность снимаемых отложений на ОТВС определяется радионуклидами коррозионного происхождения: ^{60}Co – на 40÷70 %, ^{54}Mn – на 11÷18 %. Вклад радионуклида – продукта деления ^{137}Cs – находится в диапазоне 10–40 %. Для остальных идентифицированных радионуклидов вклад в общую активность отложений в большинстве случаев составляет 0.5–3.5 %.

В составе снимаемых отложений на поверхности трубопровода системы КД, как и в случае ОТВС, присутствуют как радионуклиды коррозионного происхождения, так и продукты деления. В тоже время для трубопровода системы КД, в отличие от отложений на поверхности ОТВС, вклад радионуклидов продуктов деления в суммарную активность достаточно низок и составляет примерно 6 %.

Относительный элементный состав отложений (доля различных элементов в общем количестве продуктов коррозии) на поверхности стальной части чехлов ОТВС и трубопроводе системы КД представлен в табл. 2.

Таблица 2

Относительный элементный состав отложений на поверхности стальной части чехлов ОТВС и трубопровода КД

Исследуемый образец	Относительное содержание элементов продуктов коррозии в отложениях, % от общего количества				
	Fe	Cr	Ni	Ti	Mn
ТВС 1	80.2	2.0	8.7	8.8	0.3
ТВС 2	76.9	1.3	9.7	11,5	0.5
ТВС 3	75.1	2.3	9.3	12.6	0.6
КД	73.9	6.4	16.4	3.2	–

Суммарная плотность отложений продуктов коррозии конструкционных материалов на стальных участках ОТВС находится в диапазоне от 75 до 100 мкг/см^2 и определяется в основном железом (на 75–80 %). Значения плотности отложений соответствуют толщине сплошной пленки 1–1.5 мкм.

Следует отметить высокое содержание титана (9–12 % по массе) в отложениях на чехлах ОТВС, свидетельствующее о выносе продуктов коррозии титанового сплава из парогенераторов и их отложении на теплопередающих поверхностях активной зоны.

Суммарная плотность снимаемых отложений продуктов коррозии конструкционных материалов на трубопроводе системы компенсации давления составляет около 22 мкг/кг, что соответствует толщине сплошной пленки около 0.2–0.3 мкм. Относительный элементный состав отложений близок к составу стали Х18Н10Т.

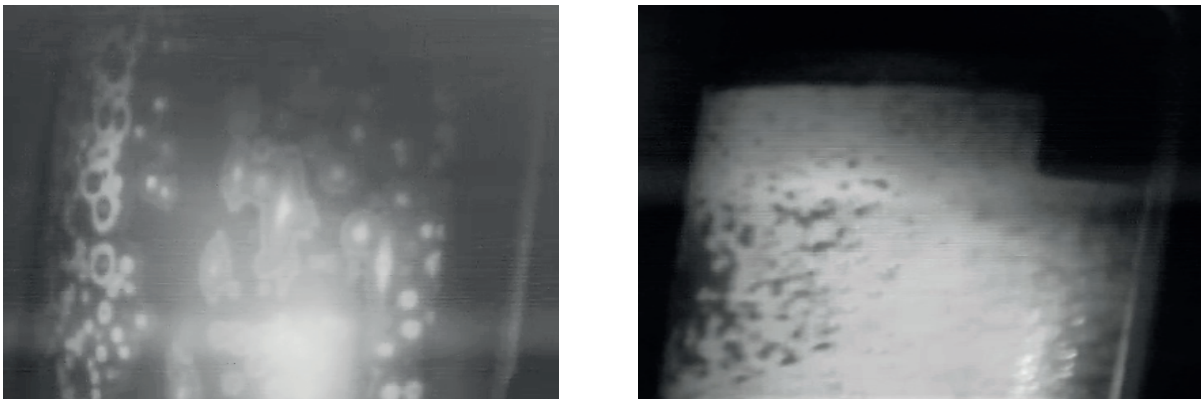
2. Циркониевые сплавы

Циркониевый сплав Э-110 (цирконий – 99 %, ниобий – 0.9÷1.1 %) является штатным конструкционным материалом оболочек твэлов и чехлов ТВС на российских ледоколах [15]. Из-за сильно отличающегося размера и зарядовых характеристик ионы циркония не образуют смешанные оксиды с хромом, никелем, железом, кобальтом. В результате защитная пленка сплавов циркония состоит только из оксидов данного элемента. Отложения других элементов формируются поверх защитной пленки.

В работе [16] показано, что защитная пленка на сплавах циркония представляет собой слой черного нестехиометрического оксида ZrO_{2-x} с дефицитом кислорода. С ростом содержания кислорода в оксидной пленке на поверхности слоя ZrO_{2-x} начинает образовываться слой стехиометрического белого пористого оксида ZrO_2, не обладающий защитными функциями.

В работе [17] с целью контроля развития ускоренной коррозии циркониевого сплава проанализировано содержание циркония и аммиака в теплоносителе первого контура транспортной ЯЭУ. Показано, что в рассматриваемый период рост концентрации аммиака и присутствие циркония в теплоносителе не наблюдались.

В ходе данной работы авторами статьи изучен состав отложения на нижней (циркониевой) части чехлов ОТВС транспортной ЯЭУ. На рис. 1 а и 1 б представлен внешний вид двух участков чехлов.



а б

Рис. 1. Внешний вид поверхности чехлов ТВС при постэксплуатационном обследовании

Из рис. 1 а видно, что поверх основного металла (или, что более вероятно, сплошной черной защитной пленки диоксида циркония) находятся округлые пятна, бугорки белого аморфного ZrO_2. На рис.1 б наблюдается более ровная и сплошная пленка аморфного диоксида циркония. Наличие белых чечевицеобразных пятен является характерным признаком нодулярной коррозии [18–19].

Относительный элементный состав отложений (доля различных элементов в общем количестве продуктов коррозии) на поверхности циркониевой части трех разных ОТВС приведен в табл. 3.

Как видно из табл. 3, в состав рыхлых (снимаемых) отложений на циркониевой части

чехлов ОТВС входит преимущественно цирконий (на 80–96 %). Плотность снимаемых отложений циркония составляет от 135 до 320 мкг/см^2, что отвечает толщине отложений ZrO_2 порядка 2 мкм в среднем по площади, с которой брался мазок.

Таблица 3

Относительный элементный состав отложений на поверхности циркониевой части чехлов ОТВС

Исследуемый образец	Относительное содержание элементов продуктов коррозии в отложениях, % от общего количества			
	Fe	Cr	Ni	Zr
ОТВС 1	4.2	0.2	0.2	95.5
ОТВС 2	6.3	0.5	0.4	92.8
ОТВС 3	12.7	1.3	2.2	83.8

Плотность снимаемых отложений продуктов коррозии стали (круда) на поверхности циркониевой части чехлов составляет от 15 до 60 мкг/см^2, что отвечает толщина отложений порядка 0.3 мкм.

Суммарная активность снимаемых отложений на циркониевой части чехлов ОТВС составляет около 500 Бк/см^2. Основной вклад в суммарную активность вносят радионуклиды коррозионного происхождения ^{60}Co и ^{54}Mn (^{60}Co: 60–75 %, ^{54}Mn: 13–25 %). Вклад продуктов деления (^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{106}Ru, ^{154}Eu) в суммарную активность не превышает 6–10 %. Радионуклид ^{95}Zr к моменту отбора проб практически полностью распался.

3. Титановый сплав

В отечественной атомной энергетике сплавы титана ПТ-7М и ПТ-3В применяются в качестве конструкционных материалов теплообменного оборудования на стационарных и транспортных ЯЭУ [20].

В работе [21] представлены результаты модельных экспериментов, посвященных исследованию состава оксидной пленки на чистом титане марки Т40, сплавах TA6V (6 % алюминия, 4 % ванадия, титан – баланс) и Ti10-2-3 (10% ванадия, 2 % железа, 3 % алюминия, титан – баланс) в условиях первого контура реакторов типа PWR (температура – 300°C, концентрация водорода – 25.0 нмл/кг (0.001 моль/кг), давление – 150 атм.).

После нагревания в заданных условиях продолжительностью около 400 ч на поверхности всех исследованных материалов была обнаружена сплошная пленка диоксида титана толщиной около 30 мкм. На чистом титане плотная оксидная пленка состояла из рутила, на поверхности пленки находились небольшие (порядка 1 мкм и меньше) кристаллиты анатаза и крупные кристаллы ильменита. Плотная оксидная пленка на поверхности сплавов TA6V и Ti10-2-3 состояла из анатаза. На ее поверхности также были обнаружены небольшие кристаллиты анатаза и крупные кристаллы ильменита.

Необходимо отметить, что железо в форме ильменита присутствовало в оксидной пленке на поверхности всех рассмотренных материалов, даже тех, в состав которых данный элемент не входит. Авторы работы [21] объясняют полученный результат осаждением гидроксида железа (совместно с гидроксидом титана) из теплоносителя, куда данный элемент поступал из стали автоклавов, в которых проводились эксперименты.

В работе [22] проанализирован состав отложений на поверхности технологического трубо-

провода первого контура транспортной ЯЭУ, изготовленного из сплава ПТ-3В.

Обнаружено, что внутренняя поверхность образца, контактировавшая с теплоносителем, покрыта сплошной светло-желтой оксидной пленкой. Отложения состоят на 90 % из титана, на 7 % из железа на 1.2 % из никеля и на 1.2 % из марганца [23].

Поверх оксидной пленки обнаружены отдельные кристаллиты [22]. Химический состав данных кристаллитов определяется преимущественно соединениями титана. Кроме него в составе большинства частиц обнаружены углерод и продукты коррозии стали – хром, никель, железо. Размер кристаллитов составляет от 0.8 до 3 мкм.

В ходе данного исследования авторами статьи изучен состав отложений на парогенераторах транспортной ЯЭУ, изготовленных из сплава ПТ-7М. Радионуклидный состав отложений на поверхности титановых парогенераторов примерно через четыре года после окончания эксплуатации представлен в табл. 4.

Таблица 4

Плотность снимаемого радиоактивного загрязнения на поверхности парогенератора

Образец	Удельная активность радионуклидов, Бк/см^2								
	^{144}Ce	^{106}Ru	^{154}Eu	^{137}Cs	^{54}Mn	^{60}Co	Сумма		
							АПК	ПД	Всего
ПГ-1 (1)	46	54	96	20	130	3600	3730	216	3946
ПГ-1 (2)	34	0	38	11	320	5000	5320	83	5403
ПГ-1 (3)	66	68	28	15	560	10600	11160	177	11337
ПГ-1 (4)	38	0	50	18	660	13000	13660	106	13766

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что поверхностное загрязнение парогенераторов транспортной ЯЭУ практически полностью определяется ^{60}Co. Следует отметить, что удельная активность данного нуклида на поверхности парогенераторов практически на два порядка выше по сравнению с другими исследованными поверхностями первого контура. В то же время уровень загрязнения поверхности парогенераторов другими радионуклидами – активированным продуктом коррозии ^{54}Mn и продуктами деления – сравним с уровнем загрязнения поверхностей чехлов ОТВС и трубопровода системы компенсации давления.

Относительный элементный состав отложений на поверхности титанового парогенератора (ПГ-1) представлен в табл. 5.

Таблица 5

Относительный элементный состав отложений на поверхности парогенератора

Исследуемый образец	Относительное содержание элементов продуктов коррозии в отложениях, % от общего количества				
	Fe	Cr	Ni	Ti	Mn
ПГ-1 (1)	90.7	1.5	6.2	1.3	0.4
ПГ-1 (2)	70.1	1.6	4.9	21.9	1.5
ПГ-1 (3)	59.0	3.3	6.1	29.5	2.0
ПГ-1 (4)	52.7	1.1	6.5	37.2	2.3

Как видно из данных, представленных в табл. 5, снимаемые отложения на парогенераторах состоят в основном из железа. Доля титана в рыхлых отложениях равна 20–40 % по массе (кроме образца 1). Суммарная плотность отложений продуктов коррозии конструкционных

материалов на поверхности парогенератора со стороны первого контура составляет около 500–1300 мг/см^2, что на порядок больше по сравнению со стальными частями чехлов ОТВС. Полученные значения плотности отложений продуктов коррозии соответствуют толщине сплошной пленки ≈15 мкм.

Особенности формирования отложений продуктов коррозии в парогенераторах транспортной ЯЭУ будут являться предметом дальнейших исследований.

Заключение

В ходе работы рассмотрен состав отложений продуктов коррозии на поверхностях нержавеющей стали, циркониевых и титановых сплавов в первом контуре транспортной ЯЭУ. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Химический состав снимаемых отложений на поверхностях нержавеющей стали и сплава циркония преимущественно (на 85–95 %) определяется продуктами коррозии самого материала. Также в состав отложений входят продукты коррозии других конструкционных материалов. Для циркониевого сплава это продукты коррозии нержавеющей стали. Для нержавеющей стали – титан.
2. Состав отложений на нержавеющей стали в системе компенсации давления и на поверхностях ОТВС отличается. На трубопроводе системы компенсации давления состав отложений близок к составу стали Х18Н10Т. На стальных частях чехлов ОТВС состав отложений значительно отличается от состава стали и характеризуется, в частности, высоким содержанием титана. Данный факт свидетельствует о том, что формирование отложений в активной зоне, по крайней мере, частично, идет по механизму осаждения продуктов коррозии из теплоносителя.
3. Химический состав снимаемых отложений на поверхностях парогенератора, изготовленного из титанового сплава, на 60–80 % определяется продуктами коррозии стали.
4. Активность снимаемых отложений для всех материалов определяется радионуклидами коррозионного происхождения (в большинстве случаев на 90 % и более). Низкая активность продуктов деления на поверхностях подтверждает, что эксплуатация реактора происходила с герметичными оболочками тепловыделяющих элементов.
5. Плотность отложений продуктов коррозии в парогенераторах и их удельная активность на 1–2 порядка выше, чем на поверхностях чехлов ОТВС в активной зоне.

Conclusions

The composition of crud on stainless steel, titanium, and zirconium surfaces in the primary circuit environment of a nuclear propulsion reactor is studied. Based on the study results, the following conclusions are made:

1. The chemical composition of removable deposits on stainless steel and zirconium alloy surfaces mainly (85–95 %) consists of the products of their corrosion. The deposits also contain the products of corrosion of other structural materials. For zirconium alloy, these are corrosion products of stainless steel. For stainless steel, these are corrosion products of titanium.
2. The composition of crud is different on stainless steel surfaces in the pressurizer system compared to the surfaces of spent fuel assemblies. The crud composition on the pressurizer pipeline is close to the composition of X18H10T (Russian grade) steel. The composition of crud on steel parts of spent fuel-assembly jackets is much different from the

composition of steel and has high titanium content. This suggests that crud in the core is at least partially formed by deposition of corrosion products from the coolant.

3. Removable deposits on titanium-alloy steam generator surfaces contain 60–80 % steel corrosion products.
4. The activity of removable deposits on all structural materials is determined by radionuclides from corrosion products (generally 90 % or greater). A low activity of fission products on the surfaces indicates that fuel cladding remained intact during reactor operation.
5. The density and specific activity of crud on the steam generators is by 1–2 orders of magnitude higher than on the surfaces of spent fuel-assembly jackets in the core.

Литература

1. Реакторная установка нового поколения РИТМ-200 для перспективного атомного ледокола / Зверев Д.Л. [и др.] // Атомная энергия. – 2012. – Т. 113. – С. 323–328.
2. Реакторные установки для атомных ледоколов. Опыт создания и современное состояние / Зверев Д.Л. [и др.] // Атомная энергия. – 2020. – Т. 129. – С. 29–37.
3. ОСТ 95 10002-95. Нормы качества воды первого и третьего контуров реакторной установки судов департамента морского транспорта Российской Федерации с водо-водяными реакторами типа КЛТ-40. – М.: РНЦ «Курчатовский Институт», 1995. – 12 с.
4. Опыт создания первой в мире плавучей АЭС. Направления дальнейшего развития / В.М. Беляев [и др.] // Атомная энергия. – 2020. – Т. 129. – С. 37–43.
5. *Castle J.E.* The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high-temperature aqueous solutions / J.E. Castle, H.G. Masterson // Corrosion Science. 1966. – Vol. 6. – PP. 93–104.
6. *Roberson J.* Mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel // Corrosion Science. – 1989. – Vol. 29. – PP. 1275–1291.
7. *Roberson J.* Mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel // Corrosion Science. 1991. – Vol. 32. – PP. 443–465.
8. *Stellwag B.* The mechanism of oxide films formation on austenitic stainless steel in high temperature water // Corrosion Science. 1998. – Vol. 40. – PP.337–370.
9. *Terachi T.* Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SS316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320 °C / T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka // J. Nucl. Sci. and Tech. – 2005. – Vol. 42. – PP. 225–232.
10. Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water / Cisse S. [et al.] // Corrosion Science. – 2012. – Vol.56. – PP. 209–212.
11. *Ziemniak S.E.* Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water / S.E. Ziemniak, M. Hanson // Corrosion Science. – 2002. – Vol. 44. – PP. 2209–2230.
12. *Guo Y.* Effects of Forging and Heat Treatments on the Microstructure and Oxidation Behavior of 316L Stainless Steel in High Temperature Water / Y. Guo, E-H.Han, J. Wang // Journal of Materials Science and Technology. – 2015.– Vol. 31. – PP. 403–412.
13. Nanoscale characterization of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels / K. Kruska [et al.] // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 63. – PP. 225–233.

14. Безреагентная технология удаления «рыхлых» коррозионных отложений из первого контура стенда-прототипа транспортной ЯЭУ / И.С. Орленков [и др.] // Технология обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. – 2016. – Вып. 4(6). – С. 45–58.
15. *Самойлов О.Б.* Результаты эксплуатации и условия работы ледокольных активных зон / О.Б. Самойлов, Д.Г. Преображенский, О.А. Морозова // 9-й Российская конференция по реакторному материаловедению: тезисы докладов. – Димитровград, 2009. – С. 68–70.
16. Zirconium oxide film formation on zircalloy by water corrosion / J.S. Moya [et al.] // J. ActaMater. – 2000. – Vol. 48. – PP. 4749–4754.
17. Оценка коррозионной стойкости тепловыделяющих сборок из циркониевых сплавов по результатам химического и радиохимического контроля / В.А. Василенко [и др.] // Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок: сборник научных трудов. – СПб.: «Менделеев», 2004. – С. 92–94.
18. *Мелеховец А.Ю.* Механизмы коррозии оболочек твэлов ВВЭР. (Обзор) / А.Ю. Мелеховец, И.В. Пышин // ВАНТ. Физика ядерных реакторов. – 2019. – Вып. 3. – С. 67–85.
19. *Крицкий В.Г.* Коррозия оболочек твэлов в жизненном цикле ТВС легководных реакторов / В.Г. Крицкий, Б.А. Калин. – М.: «МИФИ», 2020. – 199 с.
20. *Паршин А.М.* О применении титановых сплавов для корпусов водо-водяных реакторов / А.М. Паршин, О.Э. Муратов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного материаловедения и радиационных повреждений.– 2005. – № 3 (86). – С. 179–181.
21. Oxide formation on titanium alloys in primary water of nuclear pressurized water reactor / Q. Bignon [et al.] // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 150. – PP. 32–41.
22. Sorption of ^{137}Cs and ^{60}Co on Titanium Oxide Films in Light Water Reactor Primary Circuit Environment / N.A. Glukhoedov [et al.] // Materials. – 2022. – № 15. – PP. 4261–4670.
23. *Алешин А.М.* Разработка и применение технологии дезактивации оборудования и трубопроводов наземного стенда-прототипа транспортной ЯЭУ / А.М. Алешин, А.А. Змитродан, В.В. Кривобоков // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2018. – № 4. С. 34–49.

УДК 543.51; 544.31; 621.039.586 DOI: 10.52069/2414-5726_2022_3_29_37

Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах

В.Л. Столярова[1,2], А.Л. Шилов[1,2], О.Н. Пестова[1], Т.В. Соколова[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

Аннотация

В обзоре приведены результаты высокотемпературных масс-спектрометрических исследований оксидных систем и материалов, содержащих оксиды цезия и стронция. В работе систематизирована имеющаяся в настоящее время информация о процессах испарения и термодинамических свойствах указанных систем при высоких температурах, представляющая интерес как для рассмотрения сценариев тяжелых аварий на АЭС, так и для разработки экологически безопасных технологий захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: оксид цезия, оксид стронция, многокомпонентные системы, испарение, термодинамика, высокотемпературная масс-спектрометрия.

A tribute to the 300th anniversary of Saint Petersburg University

Thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems containing cesium and strontium required for the analysis of consequences of severe accidents at nuclear power plants at high temperatures

V.L. Stolyarova [1,2], A.L. Shilov [1,2], O.N. Pestova [1], T.V. Sokolova[2]

[1]Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
[2]Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

Abstract

Results on high temperature mass spectrometric studies of oxide systems and materials containing cesium and strontium are presented in the review. Information available at present on the vaporization processes and thermodynamic properties in the mentioned systems at high temperatures is systematized in this study. The information is of interest for consideration of severe accident scenarios at nuclear power plants and development of environmentally safe processes of radioactive waste disposal.

Key words: cesium oxide, strontium oxide, multicomponent systems, vaporization, thermodynamics, high temperature mass spectrometry.

Введение

Одним из значимых аспектов дальнейшего безаварийного развития атомной энергетики является более глубокое изучение высокотемпературных процессов, протекающих в условиях тяжелых аварий на АЭС и при захоронении радиоактивных отходов. Среди ряда проблем, возникающих при рассмотрении высокотемпературного описания физико-химических процессов широкого спектра технологий с участием продуктов деления ядерного топлива, необходимо отметить актуальность информации о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем, содержащих цезий и стронций. С одной стороны, эти данные позволяют прогнозировать выход радиоактивных соединений цезия и стронция в атмосферу, а с другой – проводить анализ возникающих на АЭС аварийных ситуаций и технологий, связанных с захоронением радиоактивных отходов, в части высокотемпературных особенностей испарения и образования цезиево- и стронциево-содержащих соединений, содержащих цезий и стронций.

Следует отметить, что в более ранней истории атомной энергетики информация о процессах испарения (летучести) ядерных материалов являлась необходимой, главным образом, для оценки воздействия работы атомных электростанций на окружающую среду, долгосрочных последствий хранения радиоактивных отходов и радиоактивных выбросов при отказах активной зоны реактора. Однако после тяжелых аварий на Чернобыльской АЭС и на АЭС Фукусима-1 в список подлежащих рассмотрению тем были включены также и такие пункты, как разработка методов и инструментов для мониторинга загрязнения [1], детальное изучение процессов, происходящих в разрушенной активной зоне ядерного реактора, стратегия вывода из эксплуатации атомных электростанций после тяжелых аварий. В этой связи в настоящее время весьма актуальны расчетно-теоретические исследования теплофизических и физико-химических процессов применительно к удержанию расплава активной зоны и внутрикорпусных устройств в реакторе [2]. Проведение таких работ обусловлено как необходимостью моделирования тяжелоаварийных процессов с помощью расчетных методов, так и инженерными разработками систем и устройств локализации расплава для проектируемых и эксплуатируемых АЭС [3]. Решение этих задач требует совместных усилий и скоординированных исследовательских программ, реализуемых, например, в таких проектах, как TCOFF, BSAF-2, PreADES и SAFEST [4]. Общая цель научно-исследовательских работ в этом направлении – максимально уменьшить вероятность тяжелых аварий в ядерных реакторах четвертого поколения (Generation IV).

На расширение баз данных, применяемых для термодинамического моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах на различных стадиях тяжелой аварии, направлен, например, современный международный проект Агентства по атомной энергии Организации экономического развития и сотрудничества (АЯЭ/ОЭСР) TCOFF [5]. В рамках этого проекта впервые получены многочисленные термодинамические и другие физико-химические характеристики, включая точки пространственной инверсии фаз, температуры монотектики, качественный и количественный состав различных фаз и компонентов расплавов, образующихся в результате тяжелых аварий в атомных реакторах [6]. Полученные данные могут быть в дальнейшем также широко использованы для уточнения и расширения баз данных и расчетных кодов, моделирующих внутрикорпусные стадии тяжелых аварий реакторов водо-водяного типа.

В настоящее время наиболее достоверным методом высокотемпературной химии, позволяющим идентифицировать состав газовой фазы и определять термодинамические свойства компонентов в исследуемых системах до температур 3000 К, является высокотемпературная масс-спектрометрия и один из ее вариантов – масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена. Несомненные достоинства этого метода и его определяющая роль в современных высокотемпературных исследованиях обсуждалась неоднократно [7–10].

Л.Н. Горохов с сотрудниками одни из первых применили метод высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения процессов испарения и термодинамических свойств соединений цезия [11–15]. Выполненные в дальнейшем работы, в которых исследованы процессы испарения и определены значения термодинамических свойств с привлечением масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при высоких температурах в бинарных и многокомпонентных цезиево- и стронциево-содержащих системах, содержащих B_2O_3, Al_2O_3, CO_2, SiO_2, N_2O_5, P_2O_5, SO_3, H_2O, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, Re_2O_7, TeO_2, Sb_2O_3, As_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 и UO_2, обобщены и подробно рассмотрены в монографиях [16, 17].

Таким образом, цель настоящего обзора систематизировать имеющиеся данные о процессах испарения и термодинамических свойствах бинарных и многокомпонентных цезиево- и стронциево-содержащих систем, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии преимущественно в последние десятилетия. Информация о высокотемпературном физико-химическом описании рассматриваемых систем представляет значительный интерес для предотвращения загрязнения почвы и вод радионуклидами, атмосферы радиоактивными аэрозолями и инертными газами [18–23], а также для дальнейшей разработки сценариев безаварийной работы АЭС и захоронения радиоактивных отходов, включая снижения рисков износа объектов, стихийных бедствий, человеческого фактора, угрозы ядерного терроризма [24, 25].

Процессы испарения и термодинамические свойства бинарных оксидных систем, содержащих цезий

При тяжелых авариях на АЭС цезий является одним из основных газообразных продуктов деления, которые могут переноситься парами воды, конденсироваться и взаимодействовать с природными неорганическими и органическими объектами. Неудивительно, что изучение процессов испарения и термодинамических свойств соединений и систем, содержащих цезий, методом высокотемпературной масс-спектрометрии проводилось неоднократно.

Основной целью первых масс-спектрометрических исследований пара системы Cs-O [11, 12] явилось подтверждение существования газообразных соединений цезия с кислородом. Образцы супероксида цезия CsO_2 выпаривали из платиновой эффузионной камеры при температурах до 973 К, а в паре идентифицировали газообразную молекулу Cs_2O. В дальнейших исследованиях [13, 14] пероксид цезия Cs_2O_2 был получен непосредственно в платиновой эффузионной путем термического разложения CsO_2. При постепенном подъеме температуры при 670 К в паре наблюдался гидроксид цезия, а при дальнейшем повышении температуры до 1273 К в газовой фазе были идентифицированы Cs, O_2 и Cs_2O с незначительной примесью Cs_2O_2. Были определены энтальпии следующих реакций:

$$Cs_2O(г) = Cs(г) + ½Cs_2O_2(г), \qquad \Delta H°_{г,1273} = (78.3 \pm 10.5)\ кДж/моль, \qquad (1)$$

$$Cs_2O(г) = Cs(г) + ½O_2(г), \qquad \Delta H°_{г,1273} = (326.6 \pm 33.5)\ кДж/моль, \qquad (2)$$

а с учетом реакций (1) и (2) была оценена энтальпия реакции:

$$Cs_2O_2(г) = 2Cs(г) + O_2(г), \qquad \Delta H°_{г,1273} = (498.2 \pm 71.2)\ кДж/моль, \qquad (3)$$

В табл. 1 приведены полученные парциальные давления молекулярных форм пара над пероксидом цезия Cs_2O_2 при температуре 1118 К и константы равновесия реакции (1) [14].

Таблица 1

Парциальные давления молекулярных форм пара (p_i) над пероксидом цезия Cs_2O_2 при температуре 1118 К и константа равновесия реакции (1) (K_r) [14]

Время испарения, мин	Молекулярная форма пара	$p_i \times 10^8$, атм	$-\lg K_r$, реакции (1)
0	Cs O_2 Cs_2O Cs_2O_2 Cs	1660 86.5 163 1.67 1510	7.85
5	O_2 Cs_2O Cs_2O_2 Cs	73.9 105 1.12 1320	7.82
26	O_2 Cs_2O Cs	56.4 68.6 1020	
40	O_2 Cs_2O Cs	36.3 39.8 763	
62	O_2 Cs_2O Cs	23.7 19.9 521	
79	O_2 Cs_2O	12.5 7.42	

При сопоставлении относительной летучести оксида цезия по отношению к другим щелочным оксидам было установлено, что наблюдается тенденция повышения стабильности газообразных щелочных оксидов от натрия к цезию [14, 15]. Структура газообразных молекул Cs_2O и Cs_2O_2 была изучена Бюхлером с сотрудниками [26]. При масс-спектрометрическом исследовании ионно-молекулярных газофазных реакций с участием оксида цезия при температуре 990 К было установлено присутствие в паре также более сложных молекулярных форм цезия, чем Cs_2O и Cs_2O_2 [27].

Бинарные системы, содержащие CsOH

Впервые состав пара над CsOH был исследован методом высокотемпературной масс-спектрометрии Шунмейкером и Портером [28] с целью определения энтальпий димеризации в бинарных системах CsOH-RbOH и CsOH-KOH. Одним из этапов этой работы явилось испарение индивидуального CsOH из серебряной эффузионной камеры при температуре 692 К. Было установлено, что основными молекулярными формами пара над гидроксидом цезия являются CsOH, $(CsOH)_2$ и, возможно, небольшое количество Cs [28]. Эти результаты нашли подтверждение в упомянутой выше работе [14]. Емельянов с соавторами установили [15], что испарение CsOH может быть представлено как последовательность следующих стадий:

1. Вода с примесью $CsOH{\cdot}H_2O$ и супероксида цезия испаряется при температуре около 420 К.
2. При температуре 570 К начинается разложение супероксида с образованием пероксида Cs_2O_2.
3. При температуре 670 К оставшийся CsOH начинает испаряться согласно полученным ранее результатам [15].
4. После испарения CsOH и при достижении температуры 920 К наблюдается испарение Cs_2O_2.

Авторы предположили, что паровая фаза на этой стадии не находилась в равновесном состоянии из-за взаимодействия образца с материалом платиновой эффузионной камеры.

На основании измеренных энергий образования молекулярных форм пара были оценены энергии диссоциации ($D°_0$) следующих реакций:

$$CsOH = Cs^+ + OH^-, \qquad D°_0(Cs - OH) = (343 \pm 13)\ \text{кДж/моль} \qquad (4)$$

$$Cs_2OH^+ = Cs^+ + CsOH, \qquad D°_0(Cs^+ - OH) = (201 \pm 33)\ \text{кДж/моль} \qquad (5)$$

$$Cs_2OH^+ = Cs_2O^+ + H, \qquad D°_0(Cs_2O^+ - H) = (456 \pm 21)\ \text{кДж/моль} \qquad (6)$$

Ионный состав пара над гидроксидом цезия был впервые получен в работе [29]. Для этого образцы испаряли из медной эффузионной камеры; причем были идентифицированы как положительные, так и отрицательные ионы. Ионы, идентифицированные в масс-спектрах пара над CsOH, энтальпии образования указанных ионов, рассчитанные по константам равновесия реакций в газовой фазе, и полученные энергии диссоциации идентифицированных ионов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энтальпии образования при 0 К ($\Delta H°_{f,0}$) и энергии диссоциации ионов, образующихся при термическом нагреве гидроксида цезия, приведенные к 0 К ($D°_0(Cs^+ - (CsOH)_n)$) согласно [29]

Ион	$-\Delta H°_{f,0}$, кДж/моль	$D°_0(Cs^+ - (CsOH)_n)$, кДж/моль
Cs_2OH^+	–77 ± 8	117 ± 13
$Cs_3(OH)_2^+$	303 ± 20	82 ± 30
$Cs_4(OH)_3^+$	699 ± 30	65 ± 40
$Cs_2(OH)^-$	346 ± 12	119 ± 16
$Cs(OH)_2^-$	501 ± 10	103 ± 14
$Cs_2(OH)_3^-$	889 ± 20	77 ± 30
$Cs_3(OH)_4^-$	1281 ± 30	56 ± 40

Полученные данные позволили авторам получить парциальные давления ионных и молекулярных частиц в парах гидроксида цезия [30]. Парциальные давления ионов и ионных кластеров в паре при термическом нагреве гидроксида цезия составляли величины менее 10^{-8} атм. Относительные парциальные давления нейтральных молекулярных форм пара над гидроксидом цезия даны в табл. 3.

Таблица 3

Относительные парциальные давления молекулярных форм пара над CsOH при температуре 790 К, полученные в работе [30]

Молекулярные формы пара	CsOH	CsO	Cs	OH	O	Cs_2OH	$Cs(OH)_2$	$(CsOH)_2$	Cs_2
p_i, Па	100	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-10}$	$3\cdot10^{-10}$	$2\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-11}$	536	$6\cdot10^{-13}$

Как известно, йод часто является компонентом газообразных продуктов деления и активно взаимодействует с цезием, что приводит к появлению в паре многообразия молекулярных форм. По этой причине в [31] было уделено внимание изучению процессов испарения в системе CsI-CsOH. Цель работы состояла в определении соотношения парциальных давлений мономерных и димерных молекулярных форм пара и доказательстве существования газообразного ассоциата (CsI-CsOH). Испарение образца CsOH было выполнено из серебряных эффузионных камер. Найденные значения парциальных давлений CsOH и $Cs_2(OH)_2$ и соответствующие энтальпии испарения из расплава CsOH в интервале температур 654–772 К приведены

в табл. 4, [31]. Было отмечено завышение парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксидом цезия в работах, выполненных ранее, и в значительной степени для димерных молекул $Cs_2(OH)_2$.

Таблица 4

Парциальные давления молекулярных форм пара CsOH и $Cs_2(OH)_2$, а также энтальпии испарения из расплава CsOH ($\Delta H_{v,T}$) согласно [31]

T, К	*p*(CsOH), атм×10^5	*p*($Cs_2(OH)_2$), атм×10^6	$\Delta H_{v,T}$(CsOH), кДж/моль	$\Delta H_{v,T}$($Cs_2(OH)_2$), кДж/моль
654	0.782		148.23	
684	1.68		150.22	
684	1.28		151.75	
686	1.24		152.31	
714	3.23		152.38	
622	0.056		155.12	
672	0.553		153.96	
736	5.70		153.22	
759	11.6	1.88	153.10	159.00
702	3.19	1.53	150.10	150.45
681	1.49	0.394	150.26	154.46
743	8.04	1.81	152.43	156.02
768		2.81		157.93
772	17.1	4.21	153.02	155.99
Среднее значение $\Delta H°_{v,298}$:			152.01 ± 1.87	155.64 ± 3.04

Полученные значения парциальных давлений пара CsI и Cs_2I_2 над расплавом CsI приведены в табл. 5 согласно [31]. Найденные значения средней стандартной энтальпии испарения для CsI и для Cs_2I_2 из расплава CsI ($\Delta H°_{v,298}$) были равны соответственно (188.44 ± 1.32) кДж/моль и (234.02 ± 2.17) кДж/моль.

Таблица 5

Парциальные давления пара CsI и Cs_2I_2 над расплавом CsI согласно [31]

T, К	*p*(CsI), атм×10^3	*T*, К	*p*(Cs_2I_2), атм×10^4
917	0.634	924	0.515
942	0.935	944	0.789
949	1.78	950	1.28
955	1.77	968	1.35
977	1.96	984	1.70
993	2.46	997	1.87
1003	2.67	1004	1.96
1017	3.74	1022	2.59
1029	4.82	1033	3.05
1035	5.08	1041	3.25
1032	5.06		
997	2.83		
972	1.78		
945	1.11		
922	0.771		

Изучение высокотемпературного поведения системы CsI-CsOH было продолжено в работах [32–34], где были уточнены некоторые значения термодинамических свойств систе-

мы. Было, в частности, показано [32], что в газовой фазе над CsOH в диапазоне температур 500–770 К наблюдаются не только молекулярные формы мономера CsOH и димера $Cs_2O_2H_2$, но и тримера $Cs_3O_3H_3$. Были найдены энергии диссоциации мономерных и димерных молекулярных форм пара CsOH и $Cs_2O_2H_2$ над гидроксидом цезия при 298 К. В результате высокотемпературного масс-спектрометрического исследования было также показано, что наряду с молекулярными формами пара, характерными для испарения гидроксида цезия и иодида цезия, в газовой фазе над системой CsI-CsOH присутствуют ассоциаты Cs_2IOH, образовавшиеся как результат газофазной реакции:

$$CsI(г) + CsOH(г) = Cs_2IOH(г), \quad (7)$$

стандартная энтальпия ($\Delta H°_{f,298}$) образования которой была определена как равная (–578.0 ± 14.7) кДж/моль.

Система Cs_2O-B_2O_3

Для анализа радиоактивного излучения кориума и разработки методических подходов при остекловывании радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы информация о процессах испарения компонентов системы Cs_2O-B_2O_3 имеет исключительную значимость. В частности, в ядерных реакторах, содержащих большое количество бора, серьезные аварии могут привести к образованию газообразного метабората цезия:

$$CsI(г) + H_3BO_3(г) \rightarrow CsBO_2(г) + HI(г) + H_2O(г), \quad (8)$$

как одной из основных молекулярных форм пара, содержащих цезий.

Первое детальное масс-спектрометрическое исследование паровой фазы над метаборатом цезия [35] было направлено на идентификацию молекулярных форм пара над метаборатом цезия. Было высказано предположение, что при температуре 969 К в газовой фазе над метаборатом цезия наблюдаются молекулярные формы мономера и димера метабората цезия. В работе [36] была определена также энтальпия сублимации $CsBO_2$(тв) $\Delta H°_{s,0}$ равная (268 ± 13) кДж/моль. Ионно-молекулярный состав пара над метаборатом цезия, включая ионы Cs^+, $Cs_2B_2^+$, BO_2^- и $Cs(BO_2)_2^-$, в интервале температур 828–943 К изучен в работе [37]. Константа равновесия реакции, вычисленная из полученных данных, позволила определить энтальпию образования $CsBO_2$(тв):

$$CsBO_2(тв) = Cs^+(г) + BO_2^-(г), \qquad \Delta H°_{f,0} = (–966 \pm 17)\ кДж/моль. \quad (9)$$

Для повышения достоверности значений термодинамических свойств, характеризующих испарение метабората цезия в интервале температур 792–915 К, было выполнено дополнительное масс-спектрометрическое исследование при испарении образца из платиновой эффузионной камеры и тщательной идентификации исследуемого образца [38]. В результате было установлено, что несмотря на то, что парциальные давления пара над метаборатом цезия были определены на основании классического метода Кнудсена, найденные термодинамические свойства метабората цезия в пределах погрешности измерений соответствовали ранее полученным данным.

Термодинамические свойства и процессы испарения системы Cs_2O-B_2O_3 изучены в интервале температур 1020–1100 К при изменении содержания оксида цезия от 0.05 до 0.5 мольных долей [39]. Испарение образцов было выполнено из двойных молибденовых эффузионных камер с использованием метабората цезия в качестве стандарта при определении активности оксида цезия. Было показано, что в указанном диапазоне температур газообразный метаборат цезия являлся преимущественной молекулярной формой пара, а концентрация димера $(CsBO_2)_2$

в паре не превышала 3–5 %, а при более высоких температурах также можно было идентифицировать в парах в незначительной концентрации атомарный цезий. Повышение температуры до 1200 К приводило к появлению в паре над исследуемой системой также и оксида бора. С привлечением справочных данных о стандартной энергии Гиббса образования $CsBO_2$ были рассчитаны значения энергии образования Гиббса в системе Cs_2O-B_2O_3 (табл. 6). Полученные значения термодинамических свойств системы Cs_2O-B_2O_3 при температуре 1020 К свидетельствуют о значительных отрицательных отклонениях исследуемой системы от идеальности.

Таблица 6

Химические потенциалы оксида бора и оксида цезия, а также энергия образования Гиббса в системе Cs_2O-B_2O_3 при температуре 1020 К согласно [39]

Содержание Cs_2O	Содержание B_2O_3	$-\Delta\mu_{1020}(B_2O_3)$	$-\Delta\mu_{1020}(Cs_2O)$	$-\Delta G_{f,1020}$
мольная доля		кДж/моль		
0.05	0.95	0	451.0	43.6
0.10	0.90	0.9	428.2	22.5
0.20	0.80	0.5	419.5	84.3
0.25	0.75	0.4	416.0	104.3
0.33	0.67	1.2	409.3	137.9
0.40	0.60	14.7	383.0	162.0

Найденные значения термодинамических свойств расплавов системы Cs_2O-B_2O_3 были оптимизированы с привлечением статистико-термодинамического подхода – обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Это позволило также рассчитать относительное число связей, образующихся с учетом второй координационной сферы в расплавах исследуемой системы в зависимости от содержания оксидов.

Дальнейшее исследование системы Cs_2O-B_2O_3 [40] позволило также определить парциальные давления молекулярных форм пара при ее испарении. Помимо избыточной энергии смешения Гиббса были впервые определены парциальные молярные энтальпии смешения и полные энтальпии смешения в интервале температур 789–1215 К. При сопоставлении полученных данных [40] со значениями, найденными ранее [39, 41, 42], было проиллюстрировано их взаимное соответствие.

Система Cs_2O-CO_2

Испарение карбоната цезия Cs_2CO_3 методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено Гусаровым с коллегами [43]. Было показано, что основными молекулярными формами пара являются Cs_2CO_3 и продукты его диссоциации. Образцы испарялись из платиновых камер в интервале температур 920–1090 К. Поскольку O_2 и CO_2 всегда присутствуют в остаточном газе в источнике ионов масс-спектрометра, ионные токи O_2^+ и CO_2^+ были измерены с меньшей точностью. Были определены энтальпия ($\Delta H°_{s,1000}$) и энтропия ($\Delta S°_{s,1000}$) сублимации Cs_2CO_3, равные (293 ± 8) кДж/моль и (147 ± 17) Дж/(моль·К) соответственно. Полученные значения парциальных давлений молекулярных форм пара над карбонатом цезия при температуре 1054 К, полученные в работе [43], приведены в табл. 7. Зависимость парциального давления Cs_2CO_3 над карбонатом цезия от температуры дана в [44].

Таблица 7

Парциальные давления молекулярных форм пара над карбонатом цезия при температуре 1054 К [43],

Молекулярные формы пара	O_2	CO_2	Cs	Cs_2O	Cs_2CO_3
p_i, атм×10^3	≤ 3	22	135	2.6	13.0

Ионные частицы и ионно-молекулярные равновесия в паре над карбонатом цезия были изучены в работе [45] в интервале температур 834–991 К. В масс-спектрах пара над Cs_2CO_3 были идентифицированы кластеры состава $Cs_3CO_3^+$ и $Cs_5(CO_3)_2^+$. Была определена энтальпия образования $Cs_3CO_3^+$ $\Delta H°_{f,0}$, равная (–594 ± 13) кДж/моль. Следует отметить, что в паре над карбонатом цезия наблюдалось повышенное содержание ионов $Cs_3CO_3^+$ по сравнению с газообразным карбонатом цезия [45].

Система Cs-N-O

В результате высокотемпемпературного масс-спектрометрического исследования процессов испарения $CsNO_3$, было установлено, что частичное разложение нитрата цезия происходит начиная с температуры 775 К с образованием газообразных молекул $CsNO_3$ и димера $(CsNO_3)_2$ [46]. Парциальное давление пара $p(CsNO_3)$ мономера $CsNO_3$ при этой температуре было равно $5·10^{-9}$ атм. Энтальпии сублимации мономера $CsNO_3$ и димера $(CsNO_3)_2$ при испарении нитрата цезия, определенные в работах [46–48], приведены в табл. 8.

Таблица 8

Энтальпии сублимации $CsNO_3$ и $CsNO_2$ согласно работам [46-48]

Вещество	Средняя температура, К	$\Delta H_{s,T}$, мономер, кДж/моль	$\Delta H_{s,T}$, димер, кДж/моль	Литература, год
$CsNO_3$	770	118 ± 6	123 ± 8	[51], 1973
$CsNO_3$	648	195.1 ± 3.6	234.3 ± 5.4	[52], 1977
$CsNO_2$	620	161.5 ± 1.7	208.8 ± 2.9	[53], 1976

Багаратян с коллегами [47] провели аналогичное масс-спектрометрическое исследование испарения $CsNO_3$ для получения более подробной информации о содержании димера в паре. Эксперименты были выполнены из позолоченных эффузионных камер, в которых образцы предварительно нагревались в течение 5–10 часов при 500 К. Установлено, что при температурах менее 670 К состав конденсированной фазы оставался постоянным. Однако при температурах 700–750 К наблюдалось частичное разложение нитрата до нитрита цезия. Полученные энтальпии сублимации $CsNO_3$ даны в табл. 8. Определенное значение парциального давления $CsNO_3$ при температуре 667 К, p_i равное $1.4·10^{-3}$ атм, позволило определить коэффициенты A и B для мономера $CsNO_3$ (A = 10188 и B = 9.44), а также для димера $(CsNO_3)_2$ (A = 12229 и B = 10.80) при сублимации нитрата цезия в уравнении зависимости давления пара компонента *i* от температуры:

$$\lg p_i\,(\text{атм}) = -\,A/T + B. \qquad (10)$$

Аналогичный подход при изучении испарения нитрита цезия $CsNO_2$ был использован в работе [48] из эффузионных камер, изготовленных из серебра и золота. Следует подчеркнуть, что в этой работе источник ионов охлаждался жидким азотом для снижения фонового уровня измеряемых величин. Предварительно образцы были выдержаны в течение 10–12 часов в вакууме при температурах на 5–10 К выше точки плавления. Установлено, что при температуре

974 К в газовой фазе над нитритом цезия наблюдаются молекулы $CsNO_2$ и $(CsNO_2)_2$, причем соотношение парциальных давлений мономера $CsNO_2$ и димера $(CsNO_2)_2$ составляет около 0.01 при температуре 728 К. Парциальное давление нитрита цезия $CsNO_2$ $p(CsNO_2)$ при температуре 728 К было равно $2.33 \cdot 10^{-2}$ атм. Энтальпии сублимации нитрита цезия даны в табл. 8 согласно [48].

Система Cs_2O-P_2O_5

При изучении испарения щелочных фосфатов из платиновых и кварцевых эффузионных камер было установлено, что фосфат цезия $CsPO_3$ переходит в газовую фазу с образованием $CsPO_3$ с небольшой примесью димера $(CsPO_3)_2$, [49]. Единственной газофазной реакцией, рассмотренной в работе [49], была реакция диссоциации димера фосфата цезия:

$$(CsPO_3)_2 = 2CsPO_3, \quad \Delta H^\circ_{r,1050} = (208 \pm 19) \text{ кДж/моль}. \tag{11}$$

Испарение фосфата цезия из платиновых камер было выполнено также Ратьковским с сотрудниками [50]. Коэффициенты уравнения давления пара $CsPO_3$ в зависимости от температуры (10), определенные в этой работе, были равны A = 12738 и B = 9.70 в интервале температур 1029–1159 К, энтальпия испарения составила величину (244 ± 5) кДж/моль. Детальное изучение источника появления незначительного количества в паре над фосфатом цезия атомарного цезия, которое было впервые отмечено в работе [50], было проведено Стеблевским с коллегами [51] с применением двойных эффузионных камер и испарением с участием окисляющих и восстанавливающих компонентов. В результате было проиллюстрировано, что при испарении фосфата цезия в дополнение к реакции (11) протекает и вторая газофазная реакция:

$$CsPO_3 = Cs + PO_2 + ½O_2. \tag{12}$$

Система Cs_2O-Sb_2O_3

Семенов и Смирнова [52] впервые изучили испарение антимоната цезия, как и других щелочных антимонатов, из платиновых эффузионных камер. Показано, что для антимоната цезия характерна конгруэнтная диссоциативная сублимация:

$$CsSbO_3(\text{тв}) \rightarrow CsSbO_2(\text{г}) + ½O_2. \tag{13}$$

Соотношение парциальных давлений найденного в паре димера $Cs_2Sb_2O_4$ по отношению к мономеру $CsSbO_2$ при испарении антимоната цезия было оценено как равное 0.002. Энтальпия реакции (13) $\Delta H^\circ_{r,298}$, определенная с использованием двух независимых подходов (по II и III закону термодинамики), была равна соответственно (521 ± 28) кДж/моль и (545 ± 10) кДж/моль.

Система Cs_2O-SO_3

В работе [45] при исследовании испарения сульфата цезия была выполнена лишь идентификация состава газовой фазы методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1228–1253 К. Согласно полученным результатам, газовая фаза над сульфатом цезия состояла из полярных молекул Cs_2SO_4 и, в качестве продукта разложения, неполярных молекул SO_2.

К.Н. Лау с коллегами [53] изучили состав и парциальные давления молекулярных форм пара над сульфатами щелочных металлов при сочетании масс-спектрометрии и торзионно-эффузионного метода. При испарении из платиновых камер при температуре 1170 К в паре над Cs_2SO_4 было подтверждено протекание двух процессов:

$$Cs_2SO_4(тв) = Cs_2SO_4(г), \quad (14)$$

и конгруэнтного разложения

$$Cs_2SO_4(тв) = 2Cs(г) + SO_2(г) + O_2. \quad (15)$$

Гравиметрический анализ вместе с полученными масс-спектрометрическими данными позволил определить, что около 95 % паровой фазы над Cs_2SO_4 образовалось согласно реакции (14). Найденные величины энтальпии сублимации сульфата цезия Cs_2SO_4 $\Delta H°_{s,298}$ и стандартная энтальпия образования газообразного Cs_2SO_4 $\Delta H°_{f,298}$ были равны соответственно 320.1 кДж/моль и –1122.5 кДж/моль.

Система Cs_2O-SeO_3

При испарении селената цезия из платиновых камер при температуре 1100 К было установлено протекание следующих реакций [54]:

$$Cs_2SeO_4(тв) = Cs_2SeO_4(г), \quad (16)$$

с одновременной медленной диссоциацией:

$$Cs_2SeO_4(тв) = Cs_2SeO_3(тв) + ½O_2. \quad (17)$$

Было показано, что при повышении температуры реакция (17) протекает со значительно большей скоростью. В температурном интервале 893–1115 К при минимальном протекании реакции (17) была найдена энтальпия сублимации реакции (16) и рассчитана стандартная энтальпия образования газообразной молекулы Cs_2SeO_4 $\Delta H°_{f,298}$ равная (– 876.0 ± 11.2) кДж/моль.

Система Cs-Te-O

Семенов с сотрудниками провели первое детальное исследование процессов испарения теллурата и теллурита цезия из платиновых камер [55]. При температуре 1080 К как над теллуратом цезия, так и над теллуритом цезия была идентифицирована единственная газообразная молекула Cs_2TeO_3. В интервале температур 1000–1080 К были определены парциальные давления пара Cs_2TeO_3 и коэффициенты A и B в уравнении зависимости давления пара от температуры (10), равные соответственно A = 11960 и B = 6.155. Была предложена термодинамически наиболее выгодная структура газообразной молекулы Cs_2TeO_3.

Система Cs-Cl-O

Перхлораты щелочных металлов, включая перхлорат цезия, при испарении из платиновых камер изучены Николаевым с коллегами [56]. Показано, что при температуре 773 К в паре над $CsClO_4$ присутствуют стабильные газообразные молекулы $CsClO_4$ и заметна их димеризация. Однако на первой стадии испарения протекают также следующие процессы:

$$2CsClO_4(ж) \rightarrow 2CsClO_3(тв) + O_2, \quad (18)$$

$$CsClO_4(ж) \rightarrow CsCl(тв) + 2O_2. \quad (19)$$

Позднее были определены стандартная энтальпия сублимации $CsClO_4$ и стандартная энтальпия образования газообразного $CsClO_4$, равные соответственно

$\Delta H°_{s,298}$ = (181 ± 6) кДж/моль и $\Delta H°_{f,298}$ = −244 кДж/моль [62].

Система Cs-Cr-O

В результате высокотемпературного масс-спектрометрического исследования испарения Cs_2CrO_4 в интервале температур 1070–1270 К из платиновых камер установлено, что основной молекулярной формой является Cs_2CrO_4 [58]. Наблюдалась также незначительная термическая диссоциация Cs_2CrO_4. Была определена энтальпия сублимации Cs_2CrO_4 $\Delta H°_{s,298}$, равная 308 кДж/моль.

Сочетание результатов, полученных методами высокотемпературной масс-спектрометрии и торзионным при определении потерь массы в процессе испарения, позволило заключить [59], что в дополнение к процессу сублимации

$$Cs_2CrO_4(\text{тв}) = Cs_2CrO_4(\text{г}), \tag{20}$$

хромат цезия частично испаряется с разложением:

$$Cs_2CrO_4(\text{тв}) = 2Cs(\text{г}) + 1.25O_2 + 0.5Cr_2O_3(\text{тв}). \tag{21}$$

Согласно оценке, приведенной в [59], насыщенный пар над Cs_2CrO_4 содержит около 99 мол. % паров Cs_2CrO_4. Определенная в работе [59] в температурном интервале 1022–1185 К энтальпия сублимации Cs_2CrO_4 $\Delta H°_{s,1100}$ согласно уравнению (20) была равна (269.9 ± 0.8) кДж/моль.

Система Cs_2O-MoO_3

Джонсоном масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении Cs_2MoO_4 из позолоченной камеры при температуре 1173 К было установлено, что в газовой фазе присутствует молекулярная форма Cs_2MoO_4 [60]. При этом зависимость парциального давления Cs_2MoO_4 в интервале температур 1071–1186 К может быть описана уравнением:

$$\ln p(Cs_2MoO_4, \text{атм}) = (15.14 \pm 0.05) - (3.22 \pm 0.14)\times 10^4/T, \tag{22}$$

при стандартном отклонении около 5 %. Рассчитанная энтальпия сублимации твердого молибдата цезия $\Delta H°_{s,298}$ составила величину, равную (268.4 ± 11.3) кДж/моль. Стандартная энергия Гиббса образования газообразного Cs_2MoO_4 в зависимости от температуры была представлена следующим уравнением в интервале температур 845–1213 К:

$$\Delta G°_{f,T}(Cs_2MoO_4, \text{г}) = -329044 + 56.61T + 6.114T\cdot\ln T - 1.075\times 10^{-2}T^2 - 4\times 10^4/T. \tag{23}$$

В [60] было также высказано предположение, что небольшое количество атомарного цезия, идентифицированного в паре, является продуктом реакции:

$$2Cs_2MoO_4(\text{тв}) = Cs_2Mo_2O_7(\text{тв}) + 2Cs(\text{г}) + ½O_2. \tag{24}$$

Явамаки с сотрудниками провели высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование испарения молибдата цезия в более широком интервале температур 1135–1245 К при испарении из алундовой камеры [61]. В более поздней работе [62] была также изучена сублимация молибдата цезия при испарении из платиновых камер в интервале температур 1026–1148 К. В табл. 9 сопоставлены коэффициенты A и B в уравнении зависимости парциального давления пара Cs_2MoO_4 от температуры (10), а также энтальпии испарения и сублимации Cs_2MoO_4, определенные в работах [60–62].

Таблица 9

Коэффициенты A и B в уравнении зависимости парциального давления пара Cs_2MoO_4 от температуры (10), а также энтальпии сублимации Cs_2MoO_4, определенные в работах [60–62]

Температурный интервал, К	A	B	$\Delta H°_{s,298}$, кДж/моль	Литература, год
1070–1170	14000 ± 60	6.57 ± 0.02	268.4 ± 1.3	[65], 1975
1135–1220	13600 ± 2300	6.19 ± 0.19	260.7 ± 7.1	[66], 1993
1230–1245	12100 ± 1300	4.79 ± 0.10	231.8 ± 2.5	[66], 1993
1026–1148	13724	6.47	262.8 ± 16.7	[67], 1997

Термодинамические свойства системы Cs_2O-MoO_3 в интервале температур 870–1000 К и 1030–1198 К в широком диапазоне концентраций впервые изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работе [63]. Установлено, что в температурном интервале 870–1000 К основными молекулярными формами пара над исследуемой системой являются MoO_3, Mo_2O_6, Mo_3O_9, Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15}. Впервые получены следующие значения термодинамических свойств системы Cs_2O-MoO_3 при высоких температурах: активности компонентов, энергии смешения Гиббса, избыточные энергии Гиббса, парциальные молярные энтальпии смешения MoO_3 и Cs_2MoO_4, парциальная энтальпия испарения Cs_2MoO_4, а также интегральная энтальпия смешения. Найденные значения термодинамических свойств системы Cs_2O-MoO_3 при высоких температурах свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемой системе.

Соединение Cs_2WO_4

В результате масс-спектрометрического изучения испарения Cs_2WO_4 установлено, что в интервале температур 1017–1200 К вольфрамат цезия испаряется конгруэнтно с минимальной диссоциацией [64]. Выполненные позже исследования испарения Cs_2WO_4 [65] подтвердили результаты, полученные в работе [64].

Согласно [64] в интервале температур 1017–1209 К парциальное давление пара вольфрамата цезия в зависимости от температуры может быть описано следующим уравнением:

$$\lg p(Cs_2WO_4, \text{Па}) = -15625/T + 12.8 \quad (25)$$

В работе [64] также рассчитаны стандартная энтальпия образования газообразного вольфрамата цезия и стандартная энтальпия атомизации этого соединения, равные соответственно $\Delta H°_{f,298}$ = (–1234.1 ± 7.8) кДж/моль и $\Delta H°_{at,298}$ = (3230 ± 8) кДж/моль.

Система Cs-Tc-O

В настоящее время получены лишь качественные результаты о составе пара в системе Cs-Tc-O при испарении смеси CsOH и TcO_x из платиновой камеры при напуске кислорода с давлением около 10^{-4} атм [66]. При этом в газовой фазе была идентифицирована газообразная молекула $CsTcO_4$, которая была стабильна при высоких температурах. Однако молекула димера $(CsTcO_4)_2$ не была идентифицирована из-за ограниченного диапазона массовых чисел, использованного масс-спектрометра.

Система Cs-Bi-O

В интервале температур 1190–1220 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении из платиновых камер изучено испарение висмутита цезия $CsBiO_2$ [67]. В газовой фазе была идентифицирована молекула $CsBiO_2$, для которой были опре-

делены стандартная энергия образования и энергия атомизации, равные соответственно $\Delta H°_{f,298}$ = (– 417 ± 14) кДж/моль и $\Delta H°_{at,298}$ = (1201 ± 14) кДж/моль.

Процессы испарения и термодинамические свойства бинарных оксидных систем, содержащих стронций

Первые исследования процессов испарения и термодинамических свойств оксида стронция при высоких температурах были вызваны необходимостью разработки оксидного катода, нашедшего применение в электронных лампах. В этой связи представляли значительный интерес такие свойства оксида стронция, как электронная и термоэлектронная эмиссия, скорость потери массы нитей с покрытием SrO. В более поздних работах изучение летучести SrO было связано с проблемой рассеивания радиоактивного стронция, образующегося при авариях на атомных электростанциях или содержащегося в стеклообразных матрицах, нашедших применение для захоронения радиоактивных отходов, в частности, боросиликатных стеклах.

Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах оксида стронция, полученная с привлечением различных тензиометрических методов, обобщена в монографии [18] [16]. Установлено, что при температурах 1905–1996 К испарение оксида стронция может быть представлено следующими реакциями:

$$SrO(тв) = SrO(г), \quad (26)$$

$$SrO(т) = Sr(г) + O, \quad (27)$$

$$SrO(т) = Sr(г) + ½O_2, \quad (28)$$

$$SrO(г) = Sr(г) + ½O_2, \quad (29)$$

$$SrO(г) = Sr(г) + O. \quad (30)$$

В табл. 10 приведены константы равновесия K_r в зависимости от температуры и энтальпии реакций (27-30), согласно результатам, полученным в работе [68].

Таблица 10

Константы равновесия K_r в зависимости от температуры и энтальпии реакций (27–30), согласно результатам, полученным в работе [68]

Реакция	*T*, К	$\lg K_r = -A/T + B$		$\Delta H°_{r,0}$, кДж/моль	$\Delta H°_{r,T}$, кДж/моль
		A	B		
(28)	1905-1996	50885	12.91	996	975
(27)	1931-1996	37489	9.37	749	720
(29)	1949-1996	9229	1.96	176	176
(30)	1949-1996	22853	5.62	423	431

Следует отметить, что при испарении оксида стронция из эффузионных камер, изготовленных из молибдена и вольфрама, наблюдалось также протекание следующих реакций при высоких температурах как следствие взаимодействия SrO с материалом тигля [69]:

$$SrO(г) + MoO_2(г) = Sr(г) + MoO_3(г), \quad (31)$$

$$SrO(г) + WO_2(г) = Sr(г) + WO_3(г). \quad (32)$$

Зависимости парциальных давлений SrO и Sr от температуры при испарении оксида стронция из молибденовых камер согласно данным одной из последних работ, выполненных при изучении высокотемпературного описания оксида стронция [70], могут быть представлены уравнениями:

$$\lg p(\text{SrO, атм}) = -(28121 \pm 830)/T + (7.47 \pm 0.17), \quad (33)$$

$$\lg p(\text{Sr, атм}) = -(2195 \pm 654)/T + (6.59 \pm 0.08). \quad (34)$$

Система $SrO\text{-}B_2O_3$

Результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы $SrO\text{-}B_2O_3$, выполненные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, обобщены и обсуждаются в монографиях [16, 17]. Асано с сотрудниками [71, 72] впервые идентифицировал состав пара, а также определил парциальные давления молекулярных форм пара и термодинамические свойства соединений, образующихся в системе $SrO\text{-}B_2O_3$, при молярном соотношении $SrO{:}B_2O_3$, равном 2:1; 1:1 и 1:2, в температурном интервале 1281–1572 К. В газовой фазе над исследуемой системой были найдены следующие молекулярные формы: Sr, $SrBO_2$, BO, BO_2, B_2O_2 и B_2O_3, относительное соотношение которых зависело как от состава конденсированной фазы, так и от температуры.

Однако в более поздней работе [73] при испарении SrB_2O_4 из молибденовых камер в температурном интервале 1500-1600 К было однозначно установлено, что в газовой фазе наблюдаются лишь такие молекулярные формы, как SrB_2O_4, $SrBO_2$, SrO, B_2O_3 и BO. В интервале температур 1500-1600 К наблюдалось протекание следующих реакций:

$$SrB_2O_4(\text{ж}) = SrB_2O_4(\text{г}), \quad (35)$$

$$SrB_2O_4(\text{ж}) = SrO(\text{тв}) + B_2O_3(\text{г}), \quad (36)$$

а при температурах 2141–2272 К при обогащении конденсированной фазы оксидом стронция:

$$SrBO_2(\text{г}) = SrO(\text{г}) + BO(\text{г}). \quad (37)$$

Были получены следующие термодинамические величины, характеризующие систему $SrO{:}B_2O_3$: энтальпия испарения SrB_2O_4(ж) – $\Delta H°_{v,298}$ = 591.4 кДж/моль, стандартные энтальпии образования SrB_2O_4(г) и $SrBO_2$(г), равные соответственно $\Delta H°_{f,298}$ = –1425 кДж/моль и −571.0 кДж/моль, а также стандартные энтальпии атомизации SrB_2O_4(г) и $SrBO_2$(г), равные соответственно $\Delta H°_{at,298}$ = 3712 кДж/моль и 1795 кДж/моль.

Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $SrO\text{-}B_2O_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1500–1650 К при содержании оксида стронция от 0 до 66.3 мол. % изучены в работе [74]. В газовой фазе над изученными расплавами были найдены лишь молекулярные формы SrB_2O_4 и B_2O_3. В изученных расплавах была определена активность оксида бора, что позволило определить активность оксида стронция по уравнению Гиббса-Дюгема. Найденные величины энергии Гиббса образования и избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $SrO\text{-}B_2O_3$ свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения. Энтальпии образования кристаллических боратов стронция из элементов $\Delta H°_{f,298}$ и из составляющих их оксидов $\Delta H°_{f(ox),298}$, полученные с привлечением этих данных, приведены в табл. 11, [74].

Таблица 11

Энтальпии образования кристаллических боратов стронция из элементов и оксидов, $\Delta H°_{f,298}$ и $\Delta H°_{f(ox),298}$, полученные в работе [74]

Вещество	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$-\Delta H°_{f(ox),298}$, кДж/моль
$SrO{\cdot}2B_2O_3$	3181	43.5
SrB_2O_4	1902	37.6
$2SrO{\cdot}B_2O_3$	2489	34.5

Система $SrO-P_2O_5$

Состав газовой фазы при испарении метафосфата стронция был определен Ашуйко с коллегами [75]. Это высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование стало первым прямым доказательством того, что единственной молекулярной формой пара над $Sr(PO_3)_2$ является P_4O_{10}. Найденные значения парциального давления пара в зависимости от температуры позволили определить энтальпию и энтропию реакции:

$$2Sr(PO_3)_2(ж) = Sr_2P_2O_7(ж) + ½P_4O_{10}(г), \quad (38)$$

равные соответственно $\Delta H°_{r,1327}$ = (146.9 ± 6.2) кДж/моль и $\Delta S°_{r,1327}$ = (61.1 ± 4.6) Дж/(моль·К), а также стандартные энтальпию и энтропию образования $Sr(PO_3)_2$, равные $\Delta H°_{f,298}$ = (–2458 ± 21) кДж/моль и $\Delta S°_{f,298}$ = (161 ± 13) Дж/(моль·К).

Испарение ортофосфата стронция $Sr_3(PO_4)_2$ было изучено Лопатиным и Семеновым [76] из молибденовой эффузионной камеры при температуре 2030 К с идентификацией в паре Sr, PO, SrO и $SrPO_2$ в слабо восстановительных условиях. Константа равновесия реакции

$$SrO(г) + PO(г) = SrPO_2(г) \quad (39)$$

позволила получить величины стандартной энтальпии образования и атомизации молекулы $SrPO_2$(г), равные соответственно $\Delta H°_{f,298}$ = (−475 ± 7) кДж/моль и $\Delta H°_{at,298}$ = 1465 кДж/моль.

Изучение испарения полифосфата и дифосфата стронция продолжено в работе [77] из платиновых и молибденовых камер. В температурном интервале 1265–1300 К в паре над $Sr(PO_3)_2$ была найдена лишь молекула P_4O_{10}. Было установлено, что основными молекулярными формами пара над $Sr_2P_2O_7$ в температурном интервале 1400–1600 К являются PO_2 и O_2. Была получена следующая зависимость парциального давления PO_2 от температуры над $Sr_2P_2O_7$:

$$\lg p(PO_2, атм) = –(20915 ± 580)/T + (7.3 ± 0.2). \quad (40)$$

Следует отметить, что селективное испарение PO_2 из образца $Sr_2P_2O_7$ приводило не только к понижению парциальных давлений PO_2 и O_2, но и к появлению в газовой фазе молекулярной формы PO.

В своем следующем исследовании [78] Лопатин и Семенов при испарении монофосфата стронция провели удаление монооксида стронция при температурах 1900 и 2100 К для дальнейшего сопоставления свойств $Sr_3(PO_4)_2$. Были найдены парциальные давления PO и Sr в зависимости от температуры в интервале1780–1885 К:

$$\lg p(PO, атм) = –(36160 ± 820)/T + (12.83 ± 0.042), \quad (41)$$

$$\lg p(Sr, атм) = –(24490 ± 700)/T + (6.52 ± 0.04), \quad (42)$$

а в интервале 1915–2050 К:

$$\lg p(PO, атм) = –(32460 ± 1030)/T + (10.19 ± 0.1), \quad (43)$$

$$\lg p(Sr, атм) = –(21350 ± 680)/T + (5.19 ± 0.1). \quad (44)$$

В работе [79] испарение полифосфата и дифосфата стронция изучалось на начальной стадии процесса, протекающей согласно реакциям:

$$4Sr(PO_3)_2(тв) = 2Sr_2P_2O_7(тв) + P_4O_{10}(г), \quad (45)$$

$$3Sr_2P_2O_7(тв) = 2Sr_3(PO_4)_2(тв) + 2PO_2(г) + 0.5O_2. \quad (46)$$

В табл. 12 приведены стандартные энтальпии и энтропии образования фосфатов стронция, определенные в работах [77, 79]. Состав пара при испарении фосфатов стронция, а также рекомендованные в дальнейшем значения стандартной энтальпии и энтропии образования фосфатов стронция, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [80] даны в табл. 13.

Таблица 12

Стандартные энтальпии и энтропии образования фосфатов стронция, определенные в работах [77, 79]

Фосфат	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta S°_{f,298}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta S°_{f,298}$, Дж/(моль·К)
	Согласно [82]		Согласно [84]	
$Sr(PO_3)_2$(тв)	2438.3 ± 10.2	166.1 ± 0.8	2462 ± 12	175 ± 7
$Sr_2P_2O_7$(тв)	3281.2 ± 11.2	266.6 ± 2.9	3292 ± 10	260 ± 9
$Sr_3(PO_4)_2$(тв)	475 ± 7	338.7	–	–

Таблица 13

Состав пара при испарении фосфатов стронция, а также рекомендованные значения стандартной энтальпии и энтропии образования фосфатов стронция, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [80]

Вещество	Температурный интервал, К	Состав пара	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$-\Delta S°_{f,298}$, Дж/(моль·К)
$Sr(PO_3)_2$(тв)	1138-1239	P_4O_{10}	2462 ± 12	175 ± 7
$Sr_2P_2O_7$(тв)	1396-1634	PO_2, O_2	3292 ± 10	269 ± 9
$Sr_3(PO_4)_2$(тв)	1900	PO, PO_2, Sr	3306 ± 24	267 ± 10

Система $SrO-SiO_2$

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $SrO-SiO_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены в работах [81–83]. Впервые газообразная молекула SrSiO была найдена Асано и Коу, для которой была определена энтальпия образования при 0 К $\Delta H°_{f,0}$, равная (–314 ± 18) кДж/моль [81].

При испарении из молибденовых камер в интервале температур 1840–1970 К в паре над образцами исследуемой системы, содержащими от 10 до 67 мол. % оксида стронция, были идентифицированы следующие молекулярные формы пара: SiO, SrO, Sr, MoO_2, MoO_3, $SrMoO_3$, $SrMoO_4$ и O_2. Найденные значения активностей компонентов и энергии образования Гиббса в системе $SrO-SiO_2$ свидетельствовали о наличии отрицательных отклонений от идеальности.

При испарении из вольфрамовых эффузионных камер при более высоких температурах от 2180 К до 2340 К в газовой фазе над исследуемой системой наряду с указанными выше молекулярными формами пара SiO, SrO, Sr были найдены также газообразные молекулы $SrSiO_2$ и $SrSiO_3$. Для определения стандартных энтальпий образования газообразных силикатов стронция были найдены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара SiO, SiO_2, SrO, SrO, $SrSiO_2$ и $SrSiO_3$, а также определены константы равновесия и стандартные энтальпии следующих газофазных реакций, равные соответственно:

$$SrO + SiO = SrSiO_2, \qquad \Delta H°_{r,298} = 360 \text{ кДж/моль}, \tag{47}$$

$$SrO + SiO_2 = SrSiO_3, \qquad \Delta H°_{r,298} = 505 \text{ кДж/моль}. \tag{48}$$

Учитывая энтальпии реакций (47) и (48), а также энтальпии образования газообразных оксидов SrO, SiO и SiO_2, были рассчитаны стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных молекул $SrSiO_2$и $SrSiO_3$, равные соответственно:

$$\Delta H°_{f,298}(SrSiO_2) = -474 \text{ кДж/моль}, \Delta H°_{f,298}(SrSiO_3) = -841 \text{ кДж/моль},$$

и

$$\Delta H°_{at,298}(SrSiO_2) = 1583 \text{ кДж/моль}, \Delta H°_{at,298}(SrSiO_3) = 2199 \text{ кДж/моль}.$$

Система SrO-MoO_3

Газообразные молибдаты стронция были исследованы при испарении из молибденовых эффузионных камер при температурах 1947–2085 К [84]. Для увеличения относительного содержания молибдатов стронция в парах, исследуемые образцы загружались в эффузионную камеру в виде оксида стронция, смешанного с оксидом молибдена MoO_2, который при нагревании диспропорционировал на газообразные Mo и MoO_3.

Определение температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара SrO, MoO_3, $SrMoO_4$, MoO_2 и $SrMoO_3$ позволило рассчитать константы равновесия следующих газофазных реакций:

$$SrO + MoO_3 = SrMoO_4, \quad (49)$$

и

$$SrO + MoO_2 = SrMoO_3, \quad (50)$$

что позволило найти значения энтальпий реакций (49) и (50) $\Delta H°_{r,298}$, равных соответственно 532.60 кДж/моль и 546.0 кДж/моль. С использованием справочных значений энтальпий образования газообразных оксидов SrO, MoO_2 и MoO_3 были рассчитаны стандартные энтальпии образования и атомизации молибдатов стронция, которые приведены в табл. 14 [84].

Таблица 14

Стандартные энтальпии образования и атомизации, а также энтропии газообразных молибдатов и молибдитов стронция [84]

Газообразная молекула	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль	$\Delta S°_{298}$, Дж/(моль·К)
$SrMoO_4$	912 ± 4	2727 ± 6	367.3
$SrMoO_3$	577 ± 3	2143 ± 6	346.3

Казенас с сотрудниками [85], используя стандартные методики высокотемпературной масс-спектрометрии, провели изучение испарения молибдата стронция при более низких температурах от 1570 К до 1800 К по сравнению с работой [84]. Проведено испарение образцов молибдата стронция $SrMoO_4$ из эффузионных камер, изготовленных из платины. В результате наблюдалось конгруэнтное испарение молибдата стронция с образованием в газовой фазе $SrMoO_4$ и незначительного количества атомарного стронция. Согласно [85] стандартные энтальпии сублимации $\Delta H°_{s,0}(SrMoO_4(тв))$, определенные с использованием II и III закона термодинамики, были равны соответственно 500 кДж/моль и 482 кДж/моль. Энергия атомизации газообразной молекулы $SrMoO_4$(г) $\Delta H°_{at,0}$, равная 2860 кДж/моль, оказалась сопоставимой с результатами, полученными ранее [84] (табл. 14).

Система Sr-W-O

Газообразные вольфраматы и вольфрамиты стронция изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием аналогичных методических подходов, как и

в работе [84]. Для увеличения парциального давления пара $SrWO_3$, достаточно высокого для измерения константы равновесия газофазной реакции с его участием, использовалась двойная двухтемпературная эффузионная ячейка. В высокотемпературный отсек с выпускным отверстием помещали оксид стронция. В отделение с более низкой температурой, соединенное с первым каналом в тигле, было загружено WO_2 и HWO_4, обеспечивая таким образом сосуществование оксидов SrO и WO_2 в паре.

В интервале температур 2232–2408 К в паре при этом были идентифицированы следующие молекулярные формы SrO, $SrWO_3$, $SrWO_4$ и оксиды вольфрама (IV и VI). Определение температурных зависимостей парциальных давлений указанных молекулярных форм пара позволило рассчитать величины энтальпии следующих газофазных реакций, равные соответственно:

$$SrO + WO_3 = SrWO_4, \qquad \Delta H°_{r,298} = 627.7 \text{ кДж/моль}, \tag{51}$$

$$SrO + WO_2 = SrWO_3, \qquad \Delta H°_{r,298} = 597.1 \text{ кДж/моль}. \tag{52}$$

Найденные значения стандартных энтальпии образования и атомизации, а также энтропии газообразных вольфраматов и вольфрамитов стронция [90] приведены в табл. 15.

Таблица 15

Стандартные энтальпии образования и атомизации,
а также энтропии газообразных вольфраматов и вольфрамитов стронция [84]

Молекулярная форма пара	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль	$\Delta S°_{298}$, Дж/(моль·К)
$SrWO_4$	962 ± 9	2971 ± 11	371.9
$SrWO_3$	583 ± 4	2343 ± 7	351.4

Процессы испарения и термодинамические свойства предварительно синтезированного $SrWO_4$ были также изучены в работе [86]. Испарение образца вольфрамата стронция было выполнено из платиновых камер в температурном интервале 1805–1890 К. Идентификация состава газовой фазы над $SrWO_4$ позволила заключить, что испарение этого соединения протекает без изменения молекулярной формы в указанном температурном интервале.

Стандартные энтальпии сублимации $\Delta H°_{s,0}(SrWO_4)$, определенные по II и III закону термодинамики, оказались равными соответственно 610 кДж/моль и 620 кДж/моль. Следует отметить, что найденная в работе [86] энергия атомизации газообразной молекулы $SrWO_4$, $\Delta H°_{at,0}(SrWO_4)$, равная 3060 кДж/моль, находится в удовлетворительном соответствии с ранее полученными данными [84] (табл. 15).

Система SrO-TiO_2

Впервые газообразная молекула титаната стронция $SrTiO_3$ была найдена в температурном интервале 2100–2400 К наряду с молекулярными формами пара SrO, TiO, TiO_2 при испарении из вольфрамовых камер смеси TiO_2 и $SrCO_3$, взятых в молярном соотношении 1:1 [87]. Найденные температурные зависимости указанных молекулярных форм пара позволили получить энтальпию следующей газофазной реакции:

$$SrO + TiO_2 = SrTiO_3, \qquad \Delta H°_{r,298} = (529.4 \pm 10.4) \text{ кДж/моль}. \tag{53}$$

Были также рассчитаны стандартные энтальпии образования $\Delta H°_{f,298} = -868$ кДж/моль и атомизации $\Delta H°_{at,298} = 2249$ кДж/моль газообразного титаната стронция.

Наблюдаемое несоответствие между фазовыми диаграммами и термодинамическими свой-

ствами системы $SrO-TiO_2$ в интервале температур 1853–1973 К явилось причиной детального изучения активностей компонентов рассматриваемой системы при изменении температуры в широком концентрационном интервале [88]. Определение активностей компонентов в системе $SrO-TiO_2$ было выполнено с применением четырехкамерного испарителя из эффузионных камер, изготовленных из сплава Pt-20%Rh.

Система Sr-V-O

При высокотемпературном масс-спектрометрическом исследовании испарения ортованадата стронция $Sr_3(VO_4)_2$ при температуре 2220 К из молибденовых камер в паре были идентифицированы следующие молекулярные формы SrO, VO, VO_2, $SrVO_2$ и $SrVO_3$ [89].

Термодинамические свойства газообразных молекул $SrVO_2$ и $SrVO_3$, приведенные в табл. 16, были получены на основе парциальных давлений молекулярных форм пара – участников следующих газофазных реакций:

$$SrO + VO = SrVO_2, \quad (54)$$

$$SrO + VO_2 = SrVO_3. \quad (55)$$

Таблица 16

Стандартные энтальпии образования и атомизации газообразных соединений $SrVO_3$ и $SrVO_2$, определенные в [89]

Молекулярная форма пара	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль
$SrVO_3$	801 ± 15	2227
$SrVO_2$	343 ± 15	1520

Система *S*r-Nb-O

При изучении разложения смеси Nb_2O_5 и $SrCO_3$, взятых в эквимолярном соотношении, при испарении из эффузионной вольфрамовой камеры в температурном интервале 2333–2411 К в паре были найдены следующие газообразные молекулы SrO, NbO_2, $SrNbO_2$, $SrNbO_3$ и $SrNb_2O_6$ [90]. Определенные значения парциальных давлений указанных молекулярных форм пара в зависимости от температуры позволили получить энтальпию соответствующей газофазной реакции, а также стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного ниобата стронция $SrNbO_2$, табл. 17.

Таблица 17

Энтальпия газофазной реакции, а также стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного ниобата стронция $SrNbO_2$ [90].

Газофазная реакция	$\Delta H°_{r,298}$, кДж/моль	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль
$SrO + NbO_2 = SrNbO_2$	526 ± 3	741 ± 3	2372 ± 6

Система $SrO-Ta_2O_5$

По аналогии с методическим подходом, использованным ранее в работах [89, 90], для идентификации состава газовой фазы над одним из образцов системы $SrO-Ta_2O_5$ была выбрана механическая смесь Ta_2O_5 и $SrCO_3$ в эквимолярном соотношении, испарение которой прово-

дилось из вольфрамовых эффузионных камер в температурном интервале 2418–2626 К [91]. Было установлено, что в указанном температурном интервале при испарении изученной смеси присутствуют следующие молекулярные формы пара: Sr, SrO, TaO, TaO_2, $SrTaO_3$. Найденные значения парциальных давлений молекулярных форм пара SrO, TaO_2 и $SrTaO_3$ в зависимости от температуры позволили определить константу равновесия газофазной реакции с участием этих компонентов. Полученные значения энтальпии газофазной реакции с образованием танталата стронция, а также стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного $SrTaO_3$ приведены в табл. 18.

Таблица 18

Энтальпия газофазной реакции, а также стандартные энтальпии образования и атомизации газообразного танталата стронция $SrTaO_3$ [91]

Газофазная реакция	$\Delta H°_{r,298}$, кДж/моль	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль
$SrO + TaO_2 = SrTaO_3$	582 ± 6	770 ± 30	2460 ± 31

Соединение $SrCoO_2$

В работе [92] как и в ранее проведенных исследованиях [89–91] для изучения возможности образования ассоциата $SrCoO_2$ в паре было проведено испарение смесей Co_3O_4 и SrO из молибденовых эффузионных камер в интервале температур 1691–2097 К. В этих условиях в газовой фазе были найдены следующие молекулярные формы: Sr, SrO, Co, CoO, $SrCoO_2$. Найденные значения парциальных давлений участников газофазной реакции

$$SrO + CoO = SrCoO_2 \quad (56)$$

в зависимости от температуры позволили определить энтальпии образования $\Delta H°_{f,298}$ = –149 кДж/моль и атомизации $\Delta H°_{at,298}$ = 1233 кДж/моль газообразной молекулы $SrCoO_2$.

Система SrO–BeO

При испарении смеси оксидов стронция и бериллия из вольфрамовых эффузионных камер в интервале температур 2140–2425 К в паре были идентифицированы молекулярные формы Sr, SrO, $SrBeO_2$ и Be_nO_n, где n = 3, 4, 5, 6 [93]. Для определения стандартных энтальпии и энтропии образования, а также энтропии атомизации газообразной молекулы $SrBeO_2$ были найдены константы равновесия и энтальпии следующих газофазных реакций с использованием полученных темпераутрных зависимостей парциальных давлений пара участников реакции:

$$SrO + 1/3Be_3O_3 = SrBeO_2, \quad (57)$$

$$SrO + 1/4Be_4O_4 = SrBeO_2 \quad (58)$$

Полученные значения термодинамических свойств газообразного $SrBeO_2$ приведены в табл. 19.

Таблица 19

Энтальпия реакции (57), стандартные энтальпия и энтропия образования, а также энтальпия атомизации газообразного $SrBeO_2$ [93]

Компонент пара	Температурный интервал, К	$\Delta H°_{r,0}$, кДж/моль	$-\Delta H°_{f,298}$, кДж/моль	$\Delta H°_{at,298}$, кДж/моль	$\Delta S°_{298}$, Дж/(моль К)
$SrBeO_2$	2138–2424	81 ± 3	436 ± 24	1419 ± 25	323.1

Система Sr-S-O

Изучая испарение смеси SrS и SrO из молибденовой эффузионной камеры в интервале температур 1745–2170 К авторы работы [94] идентифицировали в паре следующие молекулярные формы: S, SO, S_2, Sr, SrO и SrS. Определение парциальных давлений молекулярных форм пара S, S_2, Sr, и SrS в зависимости от температуры позволило найти константу равновесия газофазной реакции:

$$Sr + S_2 = SrS + S, \tag{59}$$

а также рассчитать стандартную энергию диссоциации $D°_0(SrS) = 310 \pm 19$ кДж/моль и стандартную энтальпию испарения $\Delta H°_{v,0}(SrS) = 598$ кДж/моль сульфида стронция в интервале температур 1969–2171 К.

Система SrO-BaO

Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы SrO-BaO [95] позволило впервые получить значения избыточных значений энергии Гиббса в интервале температур 1430-1530 К и затем впервые рассчитать фазовую диаграмму этой системы. Как и в работах [88-92] исследуемые образцы были получены из смесей карбонатов стронция и бария с девятью различными соотношениями реагентов при разложении при температурах 1000–1100 К в камерах Кнудсена, изготовленных из стеклоуглерода. В паре над изученной системой были идентифицированы только атомарные стронций и барий.

Необходимо отметить, что к существенным недостатком работ [87–94] следует отнести отсутствие детального изучения конденсированной фазы исследуемых образцов до начала процесса испарения, например, синтезированных методом твердофазного синтеза образцов, с последующей их химической идентификацией методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) или рентгенофлуоресцентного анализа (РФлуА).

Трехкомпонентные оксидные системы, содержащие цезий и стронций

Процессы испарения и термодинамические свойства трехкомпонентных и ряда многокомпонентных боратных и боросиликатных систем, содержащие щелочные оксиды и оксид стронция, впервые были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии Асано с сотрудниками [96–104]. Детальное исследование испарения метабората цезия, выполненное в работе [104], явилось одним из критериев достоверности полученных впоследствии результатов изучения высокотемпературного поведения как трехкомпонентных, так и многокомпонентных систем, содержащих оксиды цезия и стронция.

В высокотемпературном масс-спектрометрическом исследовании трехкомпонентной системы Rb_2O-Cs_2O-B_2O_3, рассмотренной как псевдобинарная $RbBO_2$-$CsBO_2$, было установлено, что в температурном интервале 800–950 К основными молекулярными формами пара над стеклами рассматриваемой системы являлись $RbBO_2$, $CsBO_2$, $Rb_2(BO_2)_2$ и $RbCs(BO_2)_2$ [100]. Впервые были определены термодинамические активности $RbBO_2$ и $CsBO_2$, а также энергии смешения Гиббса в системе $RbBO_2$–$CsBO_2$ при температурах 800 К и 950 К, свидетельствовавшие о положительных отклонениях от идеального поведения с тенденцией к уменьшению с повышением температуры.

Термодинамические свойства стекол и расплавов в системе Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 были изучены в работе [105] в связи с проблемой утилизации радиоактивных отходов путем остекловывания в боросиликатные матрицы. Было показано, что при испарении расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 в интервале температур 995–1110 К газообразная молекула $CsBO_2$ является основной моле-

кулярной формой пара, и наблюдается незначительное присутствие в паре молекул димеров $(CsBO_2)_2$. Было показано, что в зависимости от соотношения оксидов бора и кремния в рассматриваемой системе, приведенных в табл. 20, преимущественно наблюдаются различные процессы испарения:

– при содержании оксидов бора, больших, чем оксид кремния, образцы №№ 1-4, 7, протекает реакция:

$$3CsBO_2(ж) \rightarrow CsBO_2(г) + Cs_2B_2O_4(г), \quad (60)$$

– а при содержании оксида кремния, большем, чем оксид бора, образцы №№ 5, 6, 8-10, преобладает реакция:

$$Cs_2SiO_3(тв,ж) = 2Cs(г) + ½O_2 + SiO_2(тв). \quad (61)$$

Таблица 20

Активности $CsBO_2$ в расплавах системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 при температуре 1020 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [105]

№ образца	Содержание оксидов в образцах, мол. %			Предполагаемый фазовый состав образцов, мол. %				$a(CsBO_2)$
	Cs_2O	B_2O_3	SiO_2	$CsBO_2$	B_2O_3	SiO_2	Cs_2SiO_3	
1	6	56	38	12	50	38	-	$8\cdot10^{-3}$
2	10	54	36	20	44	36	-	0.01
3	20	48	32	40	28	32	-	0.06
4	33.3	40	26.7	66.7	6.6	26.7	-	0.29
5	40	36	24	75	-	20.8	4.2	0.78
6	50	30	20	75	-	-	25	0.84
7	50	50	-	100	-	-	-	1.0
8	50	40	10	88.9	-	-	11.1	0.88
9	50	20	30	57.1	-	-	42.9	0.81
10	50	10	10	33.3	-	-	66.7	0.67
11	50	-	50	-	-	-	100	0

Определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии значения активности $CsBO_2$ в расплавах системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2, представленной как квазибинарная система $CsBO_2$-Cs_2SiO_3, при температуре 1020 К приведены в табл. 20. Следует отметить, что наблюдалось изменение степени отклонения от идеального поведения избыточной энергии Гиббса, определенной для стекол и расплавов квазибинарной системы $CsBO_2$-Cs_2SiO_3, в зависимости от состава конденсированной фазы, причем отмечено изменение знака отклонений на противоположное для образцов с содержанием метабората цезия более 65 мол. %.

Впервые найденные термодинамические свойства расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 [105] позволили успешно применить для ее термодинамического описания обобщенную решеточную теорию ассоциированных растворов [106], принимая во внимание особенности структуры рассматриваемой системы при наличии двух оксидов стеклообразователей и одного оксида модификатора путем введения вакансий в предложенную структурную модель расплава.

Следует отметить, что термодинамические свойства расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2, полученные при оптимизации с привлечением обобщенной решеточной теории ассоциро-

ванных растворов, проиллюстрировали достоверность значений избыточной энергии Гиббса, рассчитанных независимо методом Вагнера. Благодаря привлечению обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для описания термодинамических свойств расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 были также найдены корреляции между концентрационными изменениями избыточной энергии Гиббса и относительным числом связей различного типа, образующихся в расплавах с учетом второй координационной сферы [106].

При изучении Асано с сотрудниками [81] испарения системы SrO-B_2O_3-SiO_2 в газовой фазе помимо молекулярных форм, найденных ранее над системой SrO-B_2O_3, была идентифицирована новая молекулярная форма в паре – SrSiO.

Термодинамические свойства системы SrO-B_2O_3-SiO_2 в интервале температур 1700–1800 К при изменении содержания SrO от 10 до 60 мол. % при испарении из молибденовых эффузионных камер изучены в работе [107]. В указанном температурном интервале в паре над рассматриваемой системой были идентифицированы следующие молекулярные формы B_2O_3, SiO, SrB_2O_4, а также оксиды молибдена. При температурах 1720 К и 1800 К были найдены активности SrO, B_2O_3 и SiO_2, а также значения избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой системе. В изученных расплавах системы SrO-B_2O_3-SiO_2 наблюдались отрицательные отклонения от идеальности. В частности, было отмечено понижение активности оксида стронция от 0.2 до 0.0002 при минимальном содержании SrO в изученных расплавах. Как и в случае расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 [106] была проведена оптимизация найденных значений термодинамических свойств расплавов системы SrO-B_2O_3-SiO_2 на основе обобщенной решеточной модели ассоциированных растворов [108]. Результаты моделирования показали, что стекла и расплавы системы SrO-B_2O_3-SiO_2, содержащий щелочноземельный оксид, наряду с расплавами систем MgO-Al_2O_3-SiO_2, CaO-Al_2O_3-SiO_2, CaO-TiO_2-SiO_2 и BaO-TiO_2-SiO_2, позволяют получить термодинамические свойства и структурное описание рассматриваемых расплавов в пределах погрешности определения соответствующих экспериментальных значений.

Испарение Ba_2SrWO_6 из камер, изготовленных из вольфрама, было выполнено в работе [109], принимая во внимание актуальность применения этого соединения для дальнейшего изготовления катодных термоэмиссионных материалов. При температуре 1700 К в паре над Ba_2SrWO_6 были идентифицированы следующие молекулярные формы: Ba, BaO, $BaWO_4$ и Sr.

В интервале температур 1620–1870 К зависимость парциального давления пара $BaWO_4$ от температуры над твердым Ba_2SrWO_6 была представлена уравнением:

$$\ln p(BaWO_6, \text{атм}) = (-56.4 \pm 4.0)/T + (16.6 \pm 2.5), \quad (62)$$

что позволило получить по второму закону термодинамики величину энтальпии сублимации Ba_2SrWO_6, равную $\Delta H^\circ_{s,T} = (469 \pm 40)$ кДж/моль, отлично согласующуюся с расчетом по третьему закону термодинамики в рассматриваемом температурном интервале.

В результате проведенного исследования [109] был сделан вывод о том, что испарение Ba_2SrWO_6 из вольфрамовой эффузионной ячейки представляет собой комбинацию двух процессов: первого – неконгруэнтного испарения согласно реакции:

$$2Ba_2SrWO_6(\text{тв}) + W(\text{тв}) \rightarrow 3BaWO_4(\text{тв}) + Ba(\text{г}) + 2Sr(\text{г}) \quad (63)$$

с продуктами разложения $BaWO_4$ в конденсированной фазе и второго с соответствующей сублимацией $BaWO_4$(тв) согласно реакциям:

$$BaWO_4\,(\text{тв}) = BaWO_4(\text{г}), \quad (64)$$

$$BaWO_4\,(\text{г}) = BaO(\text{г}) + WO_3(\text{г}). \quad (65)$$

Таким образом, единственной стронций-содержащей молекулярной формой пара над Ba_2SrWO_6, идентифицированной в работе [109], был газообразный атомарный стронций.

Многокомпонентные оксидные системы, содержащие цезий и стронций

Систематическое изучение процессов испарения и термодинамических свойств многокомпонентных боросиликатных стекол, содержащих наряду с оксидом цезия различные щелочные оксиды от лития до рубидия, продолжено Асано с сотрудниками в работах [96–100]. При температуре 1100 К при испарении стекла, содержащего $Na_2O{\cdot}B_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}0.15\ Cs_2O$, мол. дол., в газовой фазе были идентифицированы следующие молекулярные формы: Na, $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, $CsBO_2$, $(CsBO_2)_2$, $NaCs(BO_2)_2$, причем последняя сложная газообразная молекула была найдена впервые [96], несмотря на отсутствие в паре атомарного цезия. В результате изучения высокотемпературного поведения системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Cs_2O продолженного в работе [97] при рассмотрении образцов, содержащих $Na_2O{\cdot}B_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}0.15Cs_2O$ и $0.8Na_2O{\cdot}B_2O_3{\cdot}3SiO_2{\cdot}0.15Cs_2O$, мол. дол., оказалось, что в газовой фазе при температуре 1100 К наблюдались аналогичные молекулярные формы: $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, $CsBO_2$, $(CsBO_2)_2$, $NaCs(BO_2)_2$, парциальные давления которых были определены как функции температуры в интервале 845–1172 К. При увеличении компонентности боросиликатной системы, содержащей наряду с оксидами цезия и натрия и другие оксиды щелочных металлов, было установлено [98], что активность метаборатов щелочных металлов понижается от лития к цезию, и летучесть бората цезия среди метаборатов щелочных металлов была наименьшей. По мнению авторов настоящего обзора, это было вызвано главным образом наименьшим содержанием оксида цезия в изученных образцах по сравнению с содержанием других щелочных оксидов. При испарении двух образцов многокомпонентной системы Li_2O-Na_2O-K_2O-Rb_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 при температуре 1060 К в паре были найдены молекулярные формы RBO_2, $Na_2(BO_2)_2$ и $NaR'(BO_2)_2$, где R – щелочной металл, а R′ – щелочной металл, отличный от Na [99]. Необходимо отметить, что на первой стадии нагревания до температуры 950 К в газовой фазе над исследуемым стеклом был найден только атомарный натрий в случае, если молярное соотношение $(Na_2O+R'_2O)/B_2O_3$ в исследуемом образце было немного больше единицы, а в случае равенства этого соотношения единице испарения ни атомарного натрия, ни какого-либо другого щелочного металла в атомарной форме не наблюдалось. Было установлено также, что борат цезия в изученных образцах имел наименьшую термодинамическую активность по сравнению с другими боратами щелочных металлов.

Сопоставление процессов испарения и термодинамических свойств в четырехкомпонентных системах R_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2, где R = Li, Na, K и Rb, проведено в работе [100]. В результате высокотемпературного масс-спектрометрического исследования показано, что на начальной стадии нагревания над стеклами, содержащими оксиды в молярном соотношении $(R_2O + Cs_2O)/B_2O_3$, превышающем единицу, в газовой фазе наблюдались атомы щелочных металлов за исключением атомарного лития. При испарении стекла системы Li_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 в паре был найден атомарный цезий. Однако ни атомарный цезий, ни другие атомы щелочных металлов не удалось найти в паре над стеклами изученных систем при молярном соотношении $(R_2O + Cs_2O)/B_2O_3$ равном единице. Было отмечено, что парциальное давление пара $CsBO_2$, как и активность метабората цезия над стеклами, содержащими литий и натрий, было ниже по сравнению со стеклами, содержащими оксиды калия и рубидия.

В табл. 21 приведен состав пара над многокомпонентными боросиликатными стеклами, нашедшими применение при захоронении радиоактивных отходов, при температуре 1270 К согласно [110]. Как и в приведенных выше работах Асано с сотрудниками [96–100, 102], метабораты цезия и щелочных металлов являются преобладающими молекулярными формами над многокомпонентными боросиликатными стеклами при молярном соотношении $(R_2O + Cs_2O)/B_2O_3$, мень-

шем и равном единице. Установлено [110], что понижение основности многокомпонентного расплава приводит к значительному понижению парциального давления метабората цезия над исследуемой системой при высоких температурах.

Таблица 21

Составы пара над многокомпонентными боросиликатными стеклами, нашедшими применение при захоронении радиоактивных отходов, при температуре 1270 К согласно [110]

Марка стекла	Содержание оксидов в стекле, масс. %									Состав пара над стеклами при 1270 К
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	CaO	Li_2O	Cs_2O	Fe_2O_3	Другие	
French R7T7	45.5	4.9	14.0	9.9	4.0	2.0	1.4	2.9	15.4	$CsBO_2$, $NaBO_2$, $LiBO_2$
Korean	45.3	4.9	14.0	9.8	4.0	2.0	1.4	2.9	15.7	$CsBO_2$, $NaBO_2$, $LiBO_2$
Japanese P0798	46.6	5.0	14.2	10.0	3.0	3.0	0.8	2.0	15.4	$CsBO_2$, $NaBO_2$, $LiBO_2$
Chinese GC-12/9B	46.2	4.2	13.4	9.1	2.5	3.4	-	5.2	16.0	$NaBO_2$, $LiBO_2$, KBO_2
Russian A	40.7	1.7	15.1	12.5	15.6	-	2.1	1.7	10.6	$CsBO_2$, $NaBO_2$, KBO_2
Russian B	43.0	2.8	20.5	16.4	11.6	-	1.8	3.9	-	$CsBO_2$, $NaBO_2$, Na

Изучение процессов селективного испарения компонентов системы Rb_2O-SrO-B_2O_3-SiO_2 проведено Асано с сотрудниками [81, 103].

При испарении трех образцов системы La-Sr-Ca-Cr-O из вольфрамовых эффузионных камер, покрытых иридием, при температуре 2000 К в паре были найдены следующие молекулярные формы: Cr, CrO, CrO_2, CaO, Sr, SrO и LaO [111]. С использованием найденных значений парциальных давлений указанных молекулярных форм пара были определены активности Cr_2O_3, SrO, CaO и La_2O_3 в системе La_2O_3-SrO-CaO-Cr_2O_3 и сделаны следующие выводы. Фаза перовскита $La_{1-x}M_xCrO_{3-\delta}$ остается стабильной при легировании атомами M при низком давлении кислорода, температуре 1873 К при содержании до 0.31 атомных долей по стронцию, а также о возможности замены стронция на кальций в подрешетке перовскита лантана, по крайней мере, до 15 мол. % [111].

Уникальное сопоставление изучения процессов испарения модельного многокомпонентного стекла, содержащего в масс % соответственно: SiO_2 – 53.8, Fe_2O_3 – 11.5, Al_2O_3 – 4.8, B_2O_3 – 6.5, Li_2O – 4.0, Na_2O – 8.6, MnO_2 – 3.6, NiO – 1.8, CaO – 1.0, MgO – 0.5, ZrO_2 – 3.8, SrO – 0.05, Cs_2O – 0.07, RuO_2 – 0.11 и Re_2O_7 – 0.03, масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и методом транспирационной масс-спектрометрии было выполнено Хэсти

[112] в температурном интервале от 973 К до 1673 К. Было установлено, что метабораты лития, натрия и цезия являются основными молекулярными формами пара над изученным стеклом, а найденные значения парциальных давлений щелочных метаборатов в перекрывающихся температурных областях, доступных каждому из экспериментальных методов, дают взаимосогласованные результаты.

Обсуждение результатов

Рассмотренные в настоящем обзоре процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, иллюстрируют, что для перехода в газовую фазу Cs_2O и SrO из оксидных материалов (стекол, стеклокерамики, керамики и соответствующих расплавов) при высоких температурах характерны различные виды испарения: без изменения молекулярной формы, с ассоциацией, с полимеризацией и диссоциацией молекулярных форм. Следует отметить, что основные закономерности перехода в пар оксидных систем, содержащих цезий и стронций, находятся в полном соответствии с основными положениями кислотно-основной концепции испарения оксидных систем, представленной ранее в обзорах [7, 8, 16]. Неоднократно проиллюстрирована корректность применения следующих критериев для предсказания состава газовой фазы над многокомпонентными оксидными системами, среди которых цезиево- и стронциевосодержащие системы не являются исключением [7, 8, 110]. К наиболее значимым критериям, позволяющим прогнозировать также и относительную летучесть многокомпонентных оксидных материалов, следует отнести:

- относительную летучесть индивидуальных оксидов, составляющих рассматриваемую систему;
- относительное содержание оксидов в конденсированной фазе рассматриваемой системы;
- значения парциальных давлений кислорода, характеризующие кислотно-основные взаимодействия в оксидной системе;
- разность электродных потенциалов (или электроотрицательностей) оксидов, образующих исследуемую систему, в качестве параметров которой приняты отношение первого потенциала ионизации элемента, образующего оксид, к радиусу иона этого элемента в соответствующей степени окисления. Корреляция значений максимальных разностей электродных потенциалов элементов, образующих оксиды в бинарных системах, из которых могут состоять многокомпонентные оксидные системы, с информацией об относительной концентрации газообразных мономеров и димеров боратов в парах, позволяет оценить тенденцию к ассоциации и полимеризации оксидов в газовой фазе. Привлечение указанных критериев позволяет успешно объяснить характерные особенности испарения оксидных систем, образованных оксидами различной химической природы, к которым необходимо отнести и следующие, нашедшие также отражение и в настоящем обзоре.

1. В бинарных оксидных системах при наличии одного и того же оксида-модификатора наблюдается увеличение летучести компонентов от цирконатных, силикатных к боратным и фосфатным системам, как следствие увеличения кислотности оксидов-стеклообразователей в указанном ряду.
2. Преобладающими продуктами испарения над бинарными силикатными системами являются молекулярные формы пара, характерные для диссоциативного испарения оксидов, образующих системы.
3. Для испарения бинарных боратных систем, содержащих оксиды щелочных металлов,

бериллия, свинца, висмута или бария, наиболее вероятно образование боратов и полимерных молекулярных форм пара.

4. В высокотемпературном паре над многокомпонентными щелочнаборосиликатными системами с содержанием оксида бора большем, чем оксиды щелочных металлов и кремнезема, в газовой фазе преобладают щелочные метабораты и соответствующие димеры.

Одним из примеров корректного применения предложенных критериев прогнозирования состава газовой фазы над оксидными системами [7, 8, 16, 110] может являться иллюстрация возможности использования разности электроотрицательностей оксидов для выявления эмпирических зависимостей энтальпий атомизации в изокатионных сериях газообразных солей [113]. Было установлено, в частности, что для газообразных солей цезия в изокатионных рядах наблюдается линейная зависимость между энтальпиями атомизации $CsBiO_2$, $CsNO_2$, $CsNO_3$, $CsBO_2$, $CsPO_3$, $CsReO_4$, Cs_2TeO_3, Cs_2SeO_4, Cs_2SO_4, Cs_2RuO_4, Cs_2CrO_4, Cs_2MoO_4, Cs_2WO_4 и Cs_2CO_3 и энтальпиями атомизации соответствующих газообразных анионообразующих оксидов [113].

Представленная в настоящем обзоре информация о процессах испарения и термодинамических свойствах цезиево- и стронциевосодержащих оксидных систем при высоких температурах, полученная масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, свидетельствует о необходимости дальнейшего продолжения исследований в данном направлении из-за отсутствия значительного числа экспериментальных данных, необходимых для прогнозирования высокотемпературного описания поведения оксидных материалов в условиях тяжелых аварий на АЭС. Например, полностью отсутствует термодинамическое описание алюминатных и цирконатных систем, содержащих оксиды цезия и стронция.

Выводы

Проведенная систематизация и обсуждение результатов экспериментальных исследований о процессах испарения и термодинамических свойствах цезиево- и стронциевосодержащих оксидных систем при высоких температурах, полученная масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, позволяют заключить:

- в газовой фазе над рассматриваемыми системами в экстремальных условиях тяжелых аварий на АЭС могут наблюдаться соединения цезия и стронция в различных молекулярных формах как продукты диссоциации, ассоциации и полимеризации;
- имеющаяся в настоящая время термодинамическая информация о бинарных и многокомпонентных оксидных системах весьма ограничена и не всегда позволяет достоверно прогнозировать поведение оксидных материалов при высоких температурах с использованием современных баз термодинамических данных таких, как, например, FACTSage, NUCLEA или TAF-ID;
- в литературе отсутствует термодинамическое описание алюминатных и цирконатных систем, содержащих оксиды цезия и стронция, при высоких температурах.

Conclusions

Based on results of experimental studies in the vaporization processes and thermodynamic properties of cesium- and strontium-containing oxide systems at high temperatures, which were obtained with Knudsen effusion mass spectrometry, the following conclusions are made:

- various molecular forms of cesium and strontium compounds produced by dissociation, association, and polymerization can be observed in the gas phase above the cesium- and strontium-containing oxide systems in the worst-case scenario of a severe accident at NPP;

– available thermodynamic data on binary and multi-component oxide systems are very limited and do not always allow for an accurate prediction of the behavior of oxide materials at high temperatures using existing thermodynamic databases, such as FACTSage, NUCLEA, and TAF-ID;
– there is no thermodynamic description in literature of aluminate and zirconate systems containing cesium and strontium oxides at high temperatures.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку настоящего исследования, проведенного в рамках проекта Минобрнауки № 2021-2251-ПП4-1859-9450 «Физико-химическое описание высокотемпературных процессов в многокомпонентных системах для извлечения и утилизации цезия и стронция при ликвидации последствий тяжелых аварий на атомных электростанциях (INES-7)».

Литература

1. *Shibahara Y.* Analysis of cesium isotope compositions in environmental samples by thermal ionization mass spectrometry – 1. A preliminary study for source analysis of radioactive contamination in Fukushima prefecture / Y. Shibahara, T. Kubota, T. Fujii, S. Fukutani, T. Ohta, K. Takamiya, R. Okumura, S. Mizuno, H. Yamana // J. Nucl. Sci. Technol. – 2014. – V. 51. – P. 575–579.
2. *Хабенский В.Б.* Расчетно-теоретические исследования теплофизических и физико-химических процессов при тяжелых авариях на АЭС с ВВЭР / В.Б. Хабенский, В.С. Грановский, А.А. Сулацкий, М.Б. Сулацкая, В.И. Альмяшев // Атомная энергия. – 2022. – Т. 132. – Вып. 2. – С.116–121.
3. *Альмяшев В.И.* Экспериментальные исследования тяжелых аварий на АЭС / В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, В.С. Грановский, Е.В. Крушинов, А.А. Сулацкий, В.Б. Хабенский, Е.В. Шевченко // Атомная энергия. – 2022. – Т. 132. – Вып. 2. – С. 110–116.
4. *Bechta S.* On the EU-Japan roadmap for experimental research on corium behavior / S. Bechta, F. Belloni, D. Bottomley, M. Fischer, B. Fluhrer, Z. Hozer, C. Journeau, T. Keim, M. Kiselova, M. Kurata, G. Langrock, W. Ma, D. Manara, A. Miassoedov, K. Okamoto, P. Piluso, M. Schyns, B.R. Sehgal, M. Steinbrueck, J. Stuckert // Ann. Nucl. Energy. – 2019. – V. 124. – P. 541–547.
5. URL: https://www.oecd-nea.org/science/tcoff/.
6. Экспериментальное определение точки пространственной инверсии сосуществующих фаз расплава в системе U-Zr-Fe-O / В.Б. Хабенский, В.И. Альмяшев, Е.Б. Шуваева, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, А.А. Сулацкий, С.Ю. Котова, В.В. Гусаров // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2021. – № 3(25). – С. 63 – 81.
7. *Столярова В.Л.* Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов / *В.Л. Столярова* // Успехи химии. – 2016. – Вып. 85. – С. 60–80.
8. *Stolyarova V.L.* Review KEMS 2012 till 2017 / V.L. Stolyarova // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2019. – V. 64. – C. 258–266.
9. *Золотов Ю.А.* Спектрометрические методы анализа: общий взгляд / Ю.А. Золотов // Естественные и технические науки. – 2015. – № 11(89). – С. 117–118. –

e-LIBRARYID: 25304880. – EDN: VHTKOD.

10. *Zaikin V.G.* Mass spectrometry as a crucial analytical basis for omics sciences / V.G. Zaikin, R.S. Borisov // J. Anal. Chem. – 2021. – V. 76. – N. 14. – P. 1567–1587.
11. *Борисов Ю.А.* Масс-спектрометрическое изучение испарения перекиси цезия / Ю.А. Борисов, Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров // Теплофизика высоких температур. – 1963. – Т. 1. – Вып. 3. – С. 487–489.

    Borisov Yu.A. Mass spectrometric study of cesium peroxide / Yu.A. Borisov, L.N. Gorokhov, A.V. Gusarov, // High Temperature. – 1964. – V. 2. – P. 487–489.
12. *Гусаров А.В.* О составе пара над окисью калия / А.В. Гусаров, Л.Н. Горохов // Теплофизика высоких температур. – 1966. – Т. 4. – Вып. 4. – С. 590–591.

    Gusarov A.V. About the composition of steam over potassium oxide / A.V. Gusarov, L.N. Gorokhov, // High Temperature. –1966. – V. 4. – N 4. – P. 590–591.
13. *Ефимова А.Г.* О продуктах испарения перекиси цезия / А.Г. Ефимова, Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров // Теплофизика высоких температур. – 1966. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 451–452.
14. *Гусаров А.В.* Масс-спектрометрическое изучение продуктов испарения системы цезий-кислород / А.В. Гусаров, Л.Н. Горохов, А.Г. Ефимова // Теплофизика высоких температур. – 1967. – Т. 5. – Вып. 4. – С. 584–590.

    Gusarov A.V. Mass spectrometric study of the vaporization products in the cesium-oxygen system / A.V. Gusarov, L.N. Gorokhov, A.G. Yefimova // High Temperature. – 1967. – V. 5. – N. 4. – P. 584–590.
15. *Емельянов А.М.* Исследование паров гидроокиси и окиси цезия методом электронного удара / А.М. Емельянов, А.В. Гусаров, Л.Н. Горохов, Н.А. Садовникова // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1967. – Т. 3. – № 2. – С. 226–228.

    Yemelyanov A.M. Electron impact study of cesium hydroxide and cesium oxide vapor / *A.M.* Yemelyanov, A.V. Gusarov, L.N. Gorokhov, N.A. Sadovnikova // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1967. – V. 3. – N 2. – P. 226–228.
16. *Stolyarova V.L.* Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems / V.L. Stolyarova, G.A. Semenov // Wiley and Sons. Chichester. – 1994. – 434 p.
17. *Казенас* Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов / Е.К. *Казенас* // М.: Наука – 2004. –551с.
18. *Buglova E.* Emergency exposure situations: safety standards and IAEA guidelines / E. Buglova, T. McKenna, V. Kutkov // Radioprotection. – 2013. – V. 48. – N. 5. – P. 73–78.
19. *Callen J.* Default Operational Intervention Levels (OILs) for Severe Nuclear Power Plant or Spent Fuel Pool Emergencies / J. Callen, B. Dodd, T. McKenna, V. Kutkov, R. Martincic, W.P. Vilar // Health Physics Society. – 2013. – V. 104. – N. 5. – P. 459–470.
20. *Kutkov V.* Basic strategies of public protection in a nuclear power plant beyond – Design basis accident / V. Kutkov, V.V. Tkachenko, S.P. Saakian // Nuclear Energy and Technology. – 2016. – V. 2. – P. 24–29.
21. *Kutkov V.* Fukushima Daiichi accident as a stress test for the national system for the protection of the public in event of severe accident at NPP / V. Kutkov, V.V. Tkachenko // Nuclear Energy and Technology. – 2017. – V. 3. – N. 1. – P. 38–42.
22. *Moller A.P.* Biological Consequences of Chernobyl: 20 Years on / A.P. Moller,

T.A. Mousseau // Trends in Ecology and Evolution. – 2006. – V. 21. – N. 4. – P. 200–207.

23. *Балонов М.И.* Современные принципы радиационной защиты от источников ионизирующего излучения в медицине / М.И. Балонов // Радиация и риск. – 2006. – Т. 15. – № 3–4. С. 97–119.
24. *Chen S.H.* Potential threats from a possible accident at a nuclear power plant: analysis of the climatological trajectory and tracing study / S.H. Chen, M. Karasa, T. Kindap, U. Turuncoglu, A. Unal // Water, Air and Soil Pollution. – 2009. – V. 198. – P. 393–405.
25. *Sovacool B.K.* Critical assessment of nuclear power and renewable electricity in Asia / B.K. Sovacool // Journal of Contemporary Asia. – 2010. – V.40. – P. 369–405.
26. *Buchler A.* Electric deflection studies of the geometry of some molecules containing cesium / A. Buchler, W. Klemperer, J.L. Stauffer // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – N 2. – P. 605–608.
27. *Кудин Л.С.* Масс-спектрометрическое исследование равновесий с участием ионов в окислах калия и цезия / Л.С. Кудин, Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров, К.С. Краснов // Теплофизика высоких температур. – 1977. – Т. 15. – № 3. – С. 505–508.

    Kudin L.S. Mass spectrometric study of ion-molecular equilibria. Potassium and cesium oxides / L.S. Kudin, L.N. Gorokhov, A.V. Gusarov, K.S. Krasnov // High Temperature. – 1977. – V. 15. – N. 3. – P. 505–508.
28. *Schoonmaker R.S.* Mass spectrometric study of alkali hydroxide vapors / R.S. Schoonmaker, R.F. Porter // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 31. – N 3. – P. 830–833.
29. *Кудин Л.С.* Масс-спектрометрическое исследование реакций кластерообразования ионов в парах гидроксидов щелочных металлов: энергетические и структурные характеристики кластерных ионов / Л.С. Кудин, М.Ф. Бутман, К.С. Краснов // Журнал структурной химии. – 1985. – Т. 26. – № 5. – С. 65–70.

    Kudin L.S. Mass spectrometric study of ion clustering reactions in the alkali hydroxides vapor: Energy and structural characteristics of cluster ions / L.S. Kudin, M.F. Butman, K.S. Krasnov // Journal of Structural Chemistry. – 1985. – V. 26. – P. 703–707.
30. *Кудин Л.С.* Масс-спектрометрическое определение состава насыщенных паров гидроксидов щелочных металлов и особенности метода ионно-молекулярных равновесий / Л.С. Кудин, М.Ф. Бутман, К.С. Краснов // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т. 24. – № 1. – С. 55–61.
31. *Blackburn P.E.* Mass spectrometry studies of fission product behavior. II. Gas phase species in the CsI-CsOH system / P.E. Blackburn, C.E. Johnson // J. Nucl. Mater. – 1988. – V. 154. – P. 74–82.
32. *Roki F.-Z.* Thermodynamic study of the CsOH(s,l) vaporization by high temperature mass spectrometry / F.-Z. Roki, C. Chatillon, M.-N. Ohnet, D. Jacquemain // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – V. 40. – P. 401–416.
33. *Roki F.-Z.* Knudsen cell mass spectrometric study of the $Cs_2IOH(g)$ molecule thermodynamics / F.-Z. Roki, C. Chatillon, S. Fillet, I. Nuta, M. – N. Ohnet // J. Chem. Thermodynamics. – 2013. –V. 65. – P. 247–264.
34. *Roki F.-Z.* Critical assessment of thermodynamic properties of CsI solid, liquid and gas phases / F.-Z. Roki, C. Chatillon, S. Fillet, I. Nuta, M. – N. Ohnet // J. Chem. Thermodynamics. – 2014. – V. 70. – P. 46–72.
35. *Макаров А.В.* К вопросу о расшифровке масс-спектров паров метаборатов щелочных металлов / А.В. Макаров, О.Т. Никитин // Теплофизика высоких температур.

– 1971. – Т. 9. – № 5. – С. 1073–1075.

36. *Горохов Л.Н.* Масс-спектрометрическое исследование испарения метаборатов щелочных металлов / Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров, А.В. Макаров, О.Т. Никитин // Теплофизика высоких температур. – 1971. – Т. 9. – № 6. – С. 1173–1175.
37. *Сидорова И.В.* Масс-спектрометрическое изучение ионно-молекулярных равновесий в паре над метаборатом цезия: энтальпия образования $CsBO_2$ / И.В. Сидорова, Л.Н. Горохов // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 25. – № 6. – С. 1100–1106.
38. *Nakajima K.* Thermodynamic study of gaseous $CsBO_2$ by Knudsen effusion mass spectrometry / K. Nakajima, T. Furukawa, M. Osaka, T. Takai // J. Nucl. Mater. – 2017. – V. 491. – P. 183–189.
39. *Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов в системе Cs_2O-B_2O_3 / В.Л. Столярова, С.И. Лопатин, Е.Н. Плотников, Г.А. Сычева // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – С. 1087–1098.

    Stolyarova V.L. Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Melts in the Cs_2O–B_2O_3 System / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, E.N. Plotnikov, G.A. Sycheva // Glass Phys. Chem. – 2005. – V. 31. – P. 789–796.
40. *Stolyarova V.L.* High-temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the Cs_2O-B_2O_3 system: Review and experimental investigation / V.L. Stolyarova, V.A. Vorozhtcov, S.I. Lopatin, S.M. Shugurov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, M. Kurata M., D. Costa D. // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2021. – V. 35. – N. 11. – P. e9079.
41. *Cordfunke E.H.P.* The thermodynamic properties of cesium metaborate $CsBO_2$ from 5 to 1000 K / E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, E.F. Westrum // Thermochim. Acta. – 1988. – V. 128. – P. 31–38.
42. *Vandeputte R.* Theoretical investigation of thermochemical properties of cesium borates species / R. Vandeputte, L. Cantrel, D. Khiri, C. Lafont, F. Louis // J. Nucl. Mater. – 2019. – V. 517. – P. 63–70.
43. *Гусаров А.В.* Масс-спектрометрическое изучение продуктов испарения карбоната цезия / А.В. Гусаров, А.Г. Ефимова, Л.Н. Горохов // Теплофизика высоких температур. – 1967. – Т. 5. – № 5. – С. 783–788.
44. *Казенас Е.К.* Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков // М.: Наука. – 1997. – 543 с.
45. *Кудин Л.С.* Масс-спектрометрическое исследование равновесий с участием ионов. Сульфаты и карбонаты калия и цезия / Л.С. Кудин, Л.Н. Горохов, А.В. Гусаров, К.С. Краснов // Теплофизика высоких температур. – 1978. – Т. 16. – № 3. – С. 504–508.
46. Ames L.L. The vaporization of cesium nitrate / L.L. Ames, J.L. Margrave, J.L. Wang // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1973. – V. 9. – N. 12. – P. 1243–1246.
47. *Багаратьян Н.В.* Масс-спектрометрическое исследование нитратов калия, рубидия, цезия / Н.В. Багаратьян, М.К. Ильин, О.Т. Никитин // Вестник МГУ. – 1977. Серия 2. Химия. – Т. 18. – № 1. – С. 17–20.
48. *Верхотуров Е.Н.* Масс-спектрометрическое исследование нитритов калия, рубидия, цезия / Е.Н. Верхотуров, А.В. Макаров, О.Е. Никитин // Вестник МГУ. – 1976. Серия 2. Химия. – Т. 17. – № 3. – С. 299–303.

49. *Алиханян А.С.* Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов / А.С. Алиханян, В.И. Горгораки, И.Д. Соколова, А.В. Стеблевский // Доклады Академии Наук СССР. – 1975. – Т. 222. – № 3. – С. 629–632.

50. *Ратьковский И.А.* Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов / И.А. Ратьковский, В.А. Ашуйко, Л.Я. Криско, В.С. Урих // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1976. – Т. 19. – № 5. – С. 675–677.

51. *Стеблевский А.В.* Термическая устойчивость метафосфатов щелочных металлов / А.В. Стеблевский, А.С. Алиханян, В.И. Горгораки, И.Д. Соколова // Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 22. – № 1. – С. 23–26.

52. *Семенов Г.А.* Масс-спектрометрическое исследование газообразных антимонитов щелочных металлов / Г.А. Семенов, Л.Н. Смирнова // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 284. – № 1. – С. 175–178.

53. *Lau K.H.* Studies of the vaporization/decomposition of alkali sulfates / K.H. Lau, R.D. Brittain, R.H. Lamoreaux, et al. // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. – N. 12. – P. 3041–3048.

54. *Лопатин С.И.* Термодинамическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. V. Селенаты щелочных металлов / С.И. Лопатин, Т.С. Пилюгина, Г.А. Семенов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – №. 12. – С. 1963–1967.

Lopatin S.I. Thermochemical study of gaseous salts oxyacid salts. XII. Alkali selenates / S.I. Lopatin, T.S. Pilyugina, G.A. Semenov // Russ. J. Gen. Chem. – 2002. – V. 72. – N. 12. – P. 1857–1861.

55. *Semenov G.A.* Mass spectrometric study of vaporization of cesium tellurate and tellurite / G.A. Semenov, L.A. Fokina, R.A. Mouldagalieva // Journal of Nuclear Materials. – 1994. – V. 210. – P. 167–171.

56. *Николаев Е.Н.* Масс-спектрометрическое исследование состава пара над перхлоратами щелочных металлов / Е.Н. Николаев, К.В. Овчинников, Г.А. Семенов // Журнал общей химии. – 1981. – Т. 51. – № 8. – С. 1710–1715.

Nikolayev E.N. Mass spectrometric study of the vapor composition above alkali perchlorates / E.N. Nikolayev, K.V. Ovchinnikov, G.A. Semenov // Russ. J. Gen. Chem. – 1981. – V. 51. – N. 8. – P. 1710–1715.

57. *Николаев Е.Н.* Энтальпии образования газообразных перхлоратов щелочных металлов / Е.Н. Николаев, С.В. Глушков, Г.А. Семенов // Журнал общей химии. – 1984. – V. 54. – N. 7. – P. 1447–1449.

Nikolayev E.N. Enthalpies of formation of gaseous alkali perchlorates / E.N. Nikolayev, S.V. Glushkov, G.A. Semenov // Russ. J. Gen. Chem. – 1984. – V. 54. – N. 7. – P. 1447–1449.

58. *Кулигина* Л.А. Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств газообразных хроматов щелочных металлов / Л.А. Кулигина, Г.А. Семенов // Вестник ЛГУ. Физика. Химия. – 1985. – Т. 18. – С. 39–45.

59. *Lau K.H.* Sublimation and thermodynamics of Cs_2CrO_4 vapor / K.H. Lau, R.D. Brittain, D.L. Hildenbrand // J. Electrochem. Soc. – 1989. – V. 136. – N. 12. – P. 3856–3859.

60. *Johnson I.* Mass spectrometric study of the vaporization of cesium and sodium molybdates // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 79. – N. 7. – P. 722–727.

61. *Yamawaki M.* Thermodynamics of vaporization of cesium molybdate by means of mass

spectrometry / M. Yamawaki, H. Sakurai, T. Oka, M. Yasumoto // J. Nucl. Mater. – 1993. – V. 201. – P. 257–260.

62. *Казенас Е.К.* Масс-спектрометрическое исследование сублимации молибдата цезия / Е.К. Казенас, Г.К. Астахова, И.О. Самойлова // Известия Российской Академии Наук. Металлы. – 1997. – № 4. – С. 38–40.
63. *Stolyarova V.L.* Vaporization and thermodynamics of the Cs_2O-MoO_3 system studied using high-temperature mass spectrometry / V.L. Stolyarova, V.A. Vorozhtcov, S.I. Lopatin, S.M. Shugurov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, M. Kurata M., D. Costa //Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2021. – V. 35. – N. 9. – P. e9097.
64. *Лопатин С.И.* Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. V. Вольфрамат цезия / С.И. Лопатин, Т.С. Пилюгина, Г.А. Семенов // Ж. общей химии. – 2000. – Т. 70. – С. 1590–1592.
Lopatin S.I. Thermochemical study of gaseous salts oxyacid salts. V. Cesium tungstate / S.I. Lopatin, T.S. Pilyugina, G.A. Semenov // Russ. J. Gen. Chem. – 2000. – V. 70. – P. 1494–1496.
65. *Казенас Е.К.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации вольфрамата цезия / Е.К. Казенас, Г.К. Астахова, А.А. Петров, И.О. Самойлова // Известия Российской Академии Наук. Металлы. – 2001. – № 6. – С. 14–16.
66. *Gibson J.K.* Mass spectrometric identification of gaseous potassium and cesium pertechnetates and bimetallic technetium-rhenium oxide dimers / J.K. Gibson // Radiochimica Acta. – 1993. – V. 62. – P. 127–132.
67. *Лопатин С.И.* Масс-спектрометрическое исследование испарения висмутатов натрия и цезия / С.И. Лопатин, Г.А. Семенов, Т.С. Пилюгина // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69. – № 8. – С. 1283–1287.
68. *Самойлова И.О.* Термодинамика диссоциации и сублимации оксида стронция / И.О. Самойлова, Е.К. Казенас // Российская металлургия. Металлы. – 1994. – Т. 3. – С. 36–39.
69. *Drowart J.* Mass spectrometric determination of the dissociation energy of the molecules MgO, CaO, SrO and Sr_2O / J. Drowart, G. Exsteen, G. Verhaegen // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V.60. – P. 1920–1933.
70. *Лопатин С.И.* Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов: II. Система SrO-SiO_2 / С.И. Лопатин, В.Л. Столярова, Н.Г. Тюрнина, С.М. Шугуров // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 12. – С. 1966–1973.
Lopatin S.I. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: II. System SrO-SiO_2 / S.I. Lopatin, S.M. Shugurov, V.L. Stolyarova, N.G. Tyurnina // Russ. J. Gen. Chem. – 2006. – V. 76. – N. 12. – P. 1878–1884.
71. *Kou T.* Mass-spectrometric study of vaporization in the SrO-B_2O_3 system / T. Kou, M. Asano // High Temp. Sci. – 1987. – V.24. – N. 1. – P. 1–19.
72. *Asano M.* Thermochemical properties of $SrBO_2$ (g) and SrB_2O_4(g) / M. Asano, T. Kou // J. Chem. Thermodyn. – 1988. – V. 20. – N. 10. – P. 1149–1156.
73. *Lopatin S.I.* Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: IX. Calcium and strontium metaborates / S.I. Lopatin, V.I. Baranovskii, G.A. Semenov, S.M. Shugurov, V.V. Sizov // Russ. J. Gen. Chem. – 2001. – V. 71. – N. 9. – P. 1342–1346.
74. *Лопатин С.И.* Термодинамические свойства расплавов в системах SrO-B_2O_3 и BaO-B_2O_3 / С.И. Лопатин, В.Л. Столярова, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 11. – С. 1761–1767.

Lopatin S.I. Thermodynamic properties of melts of $SrO-B_2O_3$ and $BaO-B_2O_3$ systems / S.I. Lopatin, V.L. Stolyarova, N.G. Tyurnina, Z.G. Tyurnina // Russ. J. Gen. Chem. – 2006. – V. 76.–N. 11. – P. 1687–1692.

75. *Ашуйко В.А.* Масс-спектрометрическое исследование $Sr(PO_3)_2$ / В.А. Ашуйко, И.А. Ратковский, Л.Н. Урусовская // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49. – № 3. – С. 812.

    Ashuiko V.A. Mass spectrometric study of $Sr(PO_3)_2$ / Ashuiko V.A., I.A. Ratkovskii, L.N. Urusovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1975. – V. 49. – N. 3. – P. 812.

76. *Лопатин С.И.* Газообразные фосфиты кальция, стронция и бария / С.И. Лопатин, Г.А. Семенов // Доклады Академии Наук СССР. – 1986. – Т. 287. – № 2. – С. 380–381.
77. *Лопатин С.И.* Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации фосфатов стронция / С.И. Лопатин, Г.А. Семенов // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23. – № 7. – С. 1200–1203.
78. *Лопатин С.И.* Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации монофосфатов щелочноземельных металлов / С.И. Лопатин, Г.А. Семенов // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25. № 4. – С. 645–650.
79. *Лопатин С.И.* Термодинамика термической диссоциации конденсированных фосфатов щелочноземельных металлов / С.И. Лопатин // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 11. – С. 2435–2436.
80. *Lopatin S.I.* Vaporization in phosphate systems / S.I. Lopatin // Russ. J. Gen. Chem. – 1997. – V. 67. – N 2. – P. 193–211.
81. *Asano M.* Thermochemical properties of SrSiO(g) and $SrBO_2(g)$ / M. Asano, T. Kou // J. Chem. Thermodyn. – 1990. – V. 22. – N 14. – P. 1223–1230.
82. *Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения и термодинамические свойства расплавов $SrO-SiO_2$ / В.Л. Столярова, С.И. Лопатин, Н.Г. Тюрнина // Доклады Физической химии. – 2006. – Т. 411. – С. 220–222.
83. *Столярова В.Л.* Термодинамические свойства газообразных силикатов стронция // В.Л. Столярова, С.И. Лопатин, С.М. Шугуров, Н.Г. Тюрнина // Доклады Физической химии. – 2006. – Т. 411. – С. 341–342.
84. *Лопатин С.И.* Термодинамическое изучение газообразных солей кислородсодержащих кислот: XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов / С.И. Лопатин, Г.А. Семенов, С.М. Шугуров // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – № 2. – С. 187–193.

    Lopatin S.I. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XIII. Molybdates and tungstates of alkaline-earth metals / S.I. Lopatin, G.A. Semenov, S.M. Shugurov // Russ. J. Gen. Chem. – 2003. – V. 73. – N. 2. – P. 169–175.

85. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения молибдата стронция / Е.К. Казенас, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова, И.О. Самойлова, Ю.В. Цветков // Российская металлургия (Металлы). – 2008. – Т. 2008. – Вып. 2. – С. 104–106.
86. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения вольфрамата стронция / Е.К. Казенас, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова, И.О. Самойлова, Ю.В. Цветков // Российская металлургия (Металлы). – 2007. – Т. 2007. – Вып. 2. – С. 105–108.
87. *Lopatin S.I.* Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XI.

Alkaline earth metal titanates / S.I. Lopatin, G.A. Semenov // Russ. J. Gen. Chem. – 2001. – V. 71. – N. 10. – P. 1522–1526.

88. *Rangel-Salinas E.* Mass spectrometric determination of SrO activity in the SrO-TiO_2 system / E. Rangel-Salinas, A. Pisch, C. Chatillon, C. Bernard // ECS Transactions. – 2007. – V. 3. – P. 87–98.
89. *Semenov G.A.* Thermodynamics of formation of the gaseous ternary oxide compounds of alkaline-earth metals at high temperatures / G.A.Semenov, N.V. Kozyukova, L.A. Kuligina, S.I. Lopatin, // High Temp.-High Press. – 1988. – V. 20. – N. 6. – P. 637–641.
90. *Semenov G.A.* Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: VII. Alkaline-earth metal niobates / G.A. Semenov, S.I. Lopatin, // Rus. J. Gen. Chem. – 2001. – V. 71. – N. 6. – P. 828–832.
91. *Lopatin S.I.* Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing asids. I. Alaline-earth metal tantalates / S.I. Lopatin, T.S. Pilyugina, G.A. Semenov // Rus. J. Gen. Chem. – 1999. – V. 69. – N. 11. – P. 1761–1765.
92. *Shugurov S.M.* Thermodynamics of gaseous cobaltates $CaCoO_2$, $SrCoO_2$ and $BaCoO_2$ / S.M. Shugurov, S.I. Lopatin // J. Chem. Thermodynamics. – 2005. – V. 37. – P. 715–719.
93. *Шугуров С.М.* Термодинамическое изучение газообразных солей кислородсодержащих кислот: XX. Фосфаты бериллия и бериллаты щелочноземельных металлов / С.М. Шугуров, С.И. Лопатин // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 6. – С. 910–914.

    Shugurov S.M. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XX. Phosphates of beryllium and beryllates of alkaline-earth metals / S.I. Lopatin, S.M. Shugurov // Russ. J. Gen. Chem. – 2006. – V. 76. – N. 6. – P. 871–874.
94. *Colin R.* Mass-spectrometric studies of the vaporization of the sulphides of calcium, strontium and barium. The dissociation energy of S_2 and SO / R. Colin, P. Goldfinger, M. Jeunomme// Trans. Faraday Soc. – 1964. – V. 60. – P. 306–316.
95. *Van der Kemp W.J.M.* Determination of the excess molar Gibbs energy of {(1 – x)BaO + xSrO} by means of Knudsen-effusion mass spectrometry / W.J.M. Van der Kemp C. Bergman, R. Chastel, H.A.J Oonk // J. Chem. Thermodynamics. – 1992. – V. 24. – P. 857–862.
96. *Asano M.* Vapor species over Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Cs_2O glass / M. Asano,Y. Yasue // J. Nucl. Sci. Technol. – 1985. – V. 22. – N. 12. – P. 1029–1032.
97. *Asano M.* Mass spectrometric study of vaporization of cesium-containing borosilicate glasses / M. Asano, T. Kou and Y. Yasue // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – V. 92. – N. 2–3. – P. 245–260.
98. *Asano M.* Vaporization of alkali borosilicate glasses / M. Asano, T. Kou and Y. Mizutani // J. Non-Cryst. Solids. – 1989. – V. 112. – N. 1–3. – P. 381–384.
99. *Asano M.* Vaporisation of borosilicate glasses containing all the alkali metals / M. Asano, T. Harada and Y. Mizutani // Physics and Chemistry of Glasses. – 1991. – V. 32. – N. 4. – P. 174–179.
100. *Asano M.* Vaporization of glasses in the R_2O-Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 (R = Li, Na, K and Rb) system / M. Asano, T. Harada and Y. Mizutani // J. Mater. Sci. – 1991. – V. 26. – N. 2. – P. 399– 406.
101. Mass-spectrometric study of the thermodynamic properties of {$xRbBO_2$ + (1 - x)$CsBO_2$}

/ M. Asano, T. Harada, Y. Kato and Y. Mizutani // J. Chem. Thermodynamics. – 1992. – V. 24. – N. 10. – P. 1033–1038.

102. *Asano M.* Thermodynamic quantities for reactions of alkali metaborate monomer and dimer vapors / M. Asano, T. Harada, Y. Kato and Y. Mizutani // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. – 1992. – V. 40. – N. 1. – P. 9–15.

103. *Asano M.* Vaporization of rubidium and strontium from borosilicate glasses / M. Asano, T. Kou, T. Harada, Y. Mizutani // Phys. Chem. Glasses. – 1991. – V. 32. – N 6. – P. 258–262.

104. *Asano M.* Mass Spectrometric Study of Ions Formed from Cesium Metaborate Vapor under Electron Impact / M. Asano, K. Kubo, Y. Yasue // J. Nucl. Sci. Technol. – 1984. – V. 21. – N. 8. – P. 614–624.

105. *Столярова В.Л.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства компонентов в системе Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 при высоких температурах / В.Л. Столярова, О.Л. Белоусова, Л.В. Грищенко, С.И. Лопатин // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – № 1. – С. 80–89.

Stolyarova V.L. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Components in the Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 System at High Temperatures / V.L. Stolyarova, O.L. Belousova, L.V. Grishchenko, S.I. Lopatin // Glass Phys. Chem. – 2006. – V. 32. – N. 1. – P. 55–62.

106. *Плотников Е.Н.* Термодинамические свойства стекол и расплавов системы Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов / Е.Н. Плотников, В.Л. Столярова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – № 2. – С. 251–254.

Plotnikov E.N. Thermodynamic properties of glasses and melts in the Cs_2O-B_2O_3-SiO_2 system optimized on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions / E.N. Plotnikov, V.L. Stolyarova // Glass Phys. Chem. – 2006. – V. 32. – N. 2. – P. 181–190.

107. *Stolyarova V.L.* Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: VI. System SrO-B_2O_3-SiO_2 / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, A.L. Shilov // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – V. 79. – N. 9. – P. 1778–1784.

108. *Stolyarova V.L.* Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling / V.L. Stolyarova // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – V. 354. – P. 1373–1377.

109. *Popovic A.* Mass spectrometric investigation of the evaporation properties of Ba_2CaWO_6 and Ba_2SrWO_6 / A. Popovic, L. Bencze, O. Kaposi, A. Lesar, J. Marsel, K. Vass-Balthazar // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1993. – V. 7. – P. 416–420.

110. *Stolyarova V.L.* Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry / V.L. Stolyarova // ECS Transactions. – 2013. – V. 46. – N. 1. – P. 55–67.

111. *Peck D.H.* Vaporization and thermodynamic activities in $La_{0.80}Sr_{0.2-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$, x = 0.05, 0.10, and 0.15, investigated by Knudsen effusion mass spectrometry / D.H. Peck, K. Hilpert, M. Miller // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148. – A657-A661.

112. *Hastie J.W.* New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry / J.W. Hastie // Pure and Applied Chemistry. – 1984. – V. 56. – N. 11. – P. 1583–1600.

113. *Lopatin S.I.* Stability of gaseous salts of oxygen-containing acids / S.I. Lopatin // Russ. J. Gen. Chem. – 1999. – V. 69. – N. 9. – P. 1364–1367.

УДК: 621.039.587:62-71 DOI: 10.52069/2414-5726_2022_3_29_74

Проектирование фильтров, устанавливаемых перед системой аварийного охлаждения активной зоны ядерного реактора

Л.А. Матюшев, Е.Л. Шамрай, А.Г. Митрюхин, М.А. Дробышевский, К.Ю. Коробейников, Н.А. Осмаков, Р.О. Галиев

АО «АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

В статье приведен обзор конструкций фильтров, устанавливаемых перед системой аварийного охлаждения активной зоны ядерного реактора, описаны принципы их проектирования. Дано описание конструкции и основных характеристик фильтра, спроектированного для АЭС-2006 специалистами АО «Атомэнергопроект», приведены основные результаты приемочных испытаний.

Ключевые слова: атомная электрическая станция, система аварийного охлаждения активной зоны, фильтр, дебрис.

Design of filters installed upstream of the emergency cooling system of the nuclear reactor

L.A. Matyushev, E.L. Shamrai, A.G. Mitryukhin, M.A. Drobyshevsky, K.Yu. Korobeynikov, N.A. Osmakov, R.O. Galiev

JSC “ATOMENERGOPROEKT”, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The article presents an overview of filters installed upstream of the emergency core cooling system of the nuclear reactor and describes the criteria for their design. The description of the design and main characteristics of the filter developed for NPP-2006 by specialists of JSC Atomenergoproekt is given, the main results of acceptance tests are given.

Key words: nuclear power plant, emergency core cooling system, filter, debris.

Введение

28 июля 1992 года на 2-м энергоблоке шведской АЭС Barsebick произошло ложное открытие предохранительного клапана [1], следствием этого стал выброс пароводяной смеси, который разрушил тепловую изоляцию из минеральной ваты расположенных рядом трубопроводов. Куски теплоизоляции впоследствии перемещались паром и водой в бак-приямок, находящийся на дне защитной оболочки. Это привело к засорению двух фильтров системы аварийного охлаждения активной зоны (САОЗ), и как следствие, к выходу из строя обоих каналов спринклерной системы в течение одного часа после аварии.

Случаи засорения фильтров САОЗ также возникали на других АЭС, включая два случая, произошедшие на АЭС Perry (США). Событие на АЭС Barsebick продемонстрировало, что большое количество волокнистого дебриса может достигать фильтров САОЗ, при этом образующийся на них слой волокнистого дебриса приводит к значительному снижению расхода теплоносителя вследствие большой потери давления на дебрисном слое.

Особенности расположения фильтров САОЗ для различных проектов АЭС

В зависимости от архитектуры и компоновки контайнмента фильтры САОЗ, если баки запаса воды САОЗ находятся за пределами контайнмента, располагаются в приямках, куда собирается вода, поступающая из разрывов трубопроводов первого контура при аварии с потерей теплоносителя, или в баках-приямках, если баки расположены внутри. В разных проектах АЭС фильтры САОЗ могут иметь разное наименование (например, фильтры баков-приямков) и входить в состав разных систем, но так как их основное назначение – сократить до необходимого минимума количество дебриса, попадающего в САОЗ, спринклерную систему и активную зону реактора, в статье используется термин «фильтр САОЗ».

Приямки собирают теплоноситель, вытекающий из первого контура через разрыв трубопровода, и из спринклерной системы в процессе длительного расхолаживания активной зоны. Таким образом, приямки служат источником воды для обеспечения длительной рециркуляции в процессе отвода остаточных тепловыделений, аварийного охлаждения активной зоны, регулирования давления в защитной оболочке и очистки атмосферы. Приямки, насосы и другое оборудование САОЗ, включая трубопроводы, являются важными компонентами обеспечения безопасности.

В случае аварии с потерей теплоносителя теплоизоляция трубопроводов и другие материалы вблизи разрыва будут разрушены в результате воздействия высокоэнергетической струи пароводяной смеси, вытекающей из разрыва. Часть разрушенной теплоизоляции и других материалов, таких как частицы краски, бетонная пыль и т.п., будет транспортироваться в приямок вместе с теплоносителем. В конечном итоге, дебрис будет накапливаться на фильтрах САОЗ, что может поставить под угрозу обеспечение длительного охлаждения активной зоны и снижение давления в защитной оболочке реактора.

Конструкции фильтров САОЗ разных производителей

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований [1–3] позволили разработать конструкции фильтров САОЗ, обеспечивающие надежное длительное охлаждение активной зоны и снижение давления в защитной оболочке реактора.

До проведения этих исследований, в США средняя площадь фильтрующей поверхности фильтров САОЗ для реакторной установки составляла около 50 м². В процессе реализации мероприятий по обеспечению длительного охлаждения реакторных установок площадь фильтрующей поверхности была увеличена на порядок – до средней величины 400 м² (максимальная 750 м², минимальная 80 м²) [2]. Важным фактором в усовершенствовании конструкции фильтров САОЗ стало внедрение больших пассивных сетчатых фильтров, имеющих площадь фильтрации до нескольких сотен квадратных метров. Эти фильтры распределяют дебрис по своей большой фильтрующей поверхности, что приводит к образованию более тонких слоев дебриса и снижению скоростей потока теплоносителя через фильтрующую поверхность, что, в свою очередь, уменьшает потери напора через дебрисный слой.

Конструкция разрабатываемого поставщиками фильтров САОЗ зависит, главным образом, от того, насколько большую площадь фильтрации необходимо разместить в относительно небольшом объеме приямка конкретного заказчика. Для решения этой задачи практически все производители фильтров САОЗ собирают их из фильтрующих модулей, присоединенных к собирающему коллектору. Фильтрующие модули, как правило, состоят из сравнительно небольших по размеру фильтрующих элементов. Коллектор подключается к общей всасывающей камере насосов САОЗ и спринклерных насосов. Во время работы фильтр находится под слоем теплоносителя такой величины, чтобы исключить дегазацию и/или кавитацию в коллекторе.

Фильтрующие элементы обеспечивают очистку теплоносителя от частиц дебриса при помощи пористых перегородок, пропускающих раствор и задерживающих дебрис. По конструкции фильтрующие элементы можно разделить на следующие основные группы:

- с плоскими фильтрующими элементами;
- с цилиндрическими фильтрующими элементами;
- с фильтрующими элементами в виде рукавов (корзин).

Фильтры САОЗ с плоскими фильтрующими элементами изготавливаются фирмами:

- Atomic Energy of Canada Limited (AECL);
- General Electric (GE);
- Performance Contracting Incorporated (PCI).

Фильтры САОЗ фирмы AECL [4, 5] состоят из перфорированных гофрированных листов из нержавеющей стали, сваренных вместе с образованием полых ребер, соединенных с общим коллектором. Диаметр перфорационных отверстий обычно составляет 1.6 мм (рис. 1).

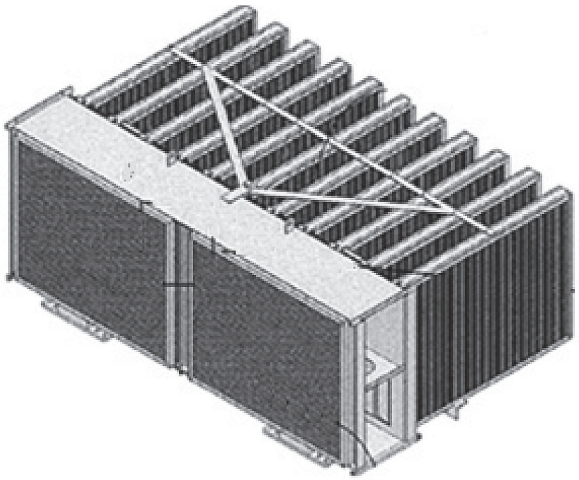


Рис. 1. Фильтр САОЗ фирмы AECL

Фильтры САОЗ фирмы PCI [4] состоят из дисковых фильтрующих элементов, соединенных общим коллектором. Диски изготовлены из перфорированных пластин из нержавеющей стали, размеры и количество дисков изменяются в зависимости от проекта конкретной АЭС. Отверстия коллектора имеют такие размеры, чтобы поддерживать равномерную скорость потока от диска к диску. Фильтрующие элементы могут быть соединены в каналы или штабели для размещения в приямках конкретной АЭС (рис. 2).

Рис. 2. Фильтр САОЗ фирмы PCI

Фильтры САОЗ фирмы GE [4] состоят из модулей, соединенных через общий коллектор. Элементы выполнены из перфорированных пластин. Размеры и количество пластин зависят от конкретной конструкции фильтра. Модули могут быть соединены в каналы для установки в приямки, определенные проектом. Типичный размер перфорации в сетчатой пластине составляет 2.4 мм. Конструкция сетчатого фильтра GE также включает грубую проволочную сетку над поверхностью сетчатого фильтра (рис. 3).

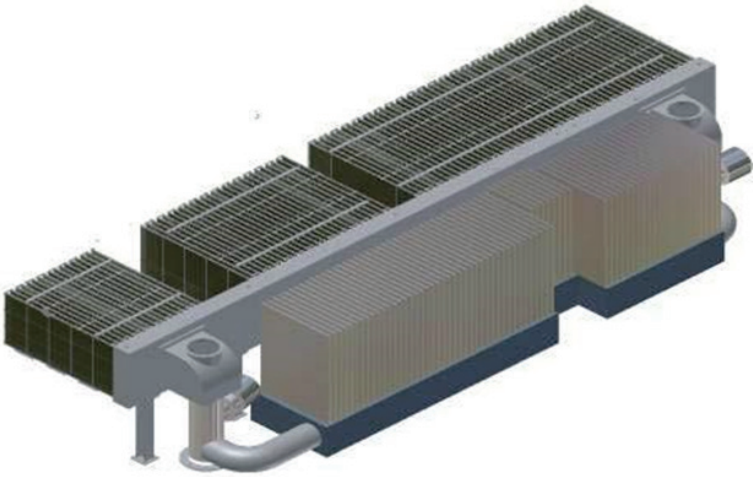


Рис. 3. Фильтр САОЗ фирмы GE

Фильтры САОЗ с цилиндрическими фильтрующими элементами изготавливаются фирмами Enercon и Transco Products Inc.

Фильтры САОЗ фирмы Enercon [4] состоят из нескольких фильтрующих элементов, соединенных с коллектором. Каждый фильтрующий элемент состоит из двух концентрических полых цилиндров, которые пропускают поток через внутреннюю и внешнюю поверхности. Например, фильтры САОЗ, установленные на АЭС Индиан-Пойнт, имеют диаметр наружных цилиндров около 300 мм, внутренний диаметр 240 мм и длину от 360 до 1000 мм. Цилиндры могут быть ориентированы либо вертикально, либо горизонтально. Модули сетчатого фильтра могут быть соединены между собой по мере необходимости для каждого конкретного применения (рис. 4).

Рис. 4. Фильтр САОЗ фирмы Enercon

Кроме того, фильтры САОЗ с цилиндрическими фильтрующими элементами выпускает фирма Transco Products Inc [6] (рис. 5).

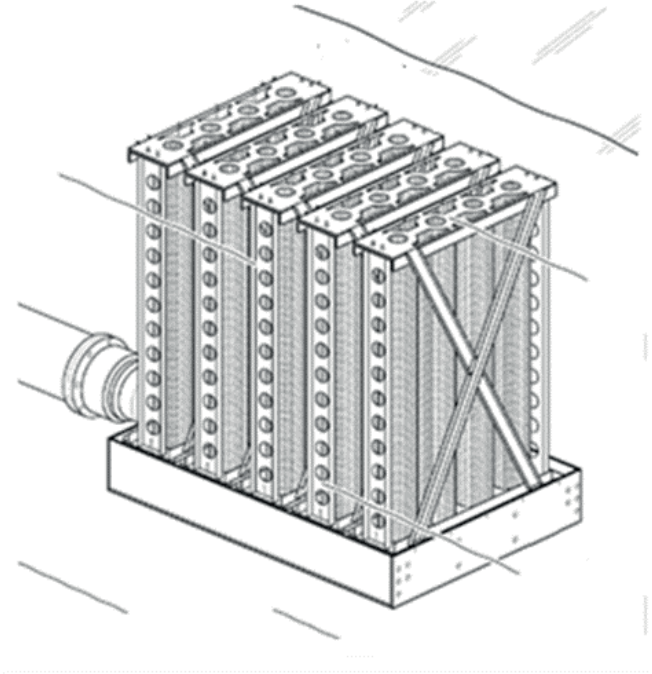


Рис. 5. Фильтр САОЗ фирмы Transco Products Inc

Фильтры САОЗ с фильтрующими элементами в виде рукавов (корзин) выпускаются фирмой Control Component Inc (CCI). Модули сетчатых фильтров фирмы CCI [2, 7] состоят из большого массива сетчатых рукавов, соединенных через общий коллектор или камеру. Типичные размеры каждого рукава обычно составляют: высота – 110 мм, ширина 70 мм, глубина 300 мм. Глухой торец рукава скруглен. Общая площадь фильтрации зависит от количества рукавов, встроенных в каждый модуль фильтра, и количества модулей в фильтре. Типичный диаметр перфорационного отверстия составляет 2.1 мм (рис. 6).

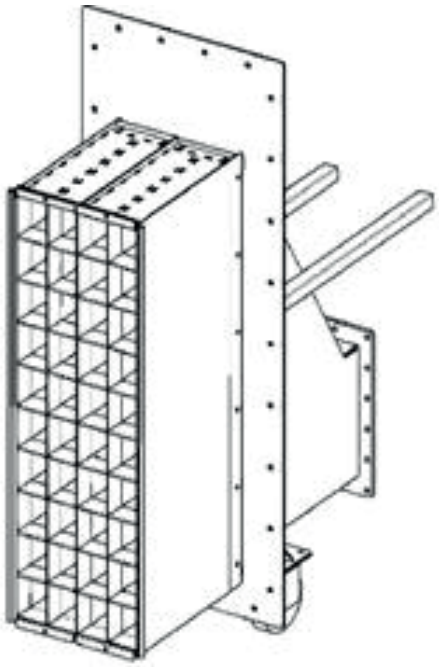


Рис. 6. Фильтр САОЗ фирмы CCI

Как следует из вышесказанного, конструкцию фильтра определяют фильтрующие элементы, а конструкция фильтрующего элемента зависит от материала фильтрующей поверхности. Для изготовления фильтрующих элементов обычно используются тканые сетки из нержавеющей проволоки или перфорированные листы. Диаметр проволоки, из которой изготавливается сетка, зависит от размера стороны ячейки в свету. Для российских АЭС допустимый размер твердых частиц, проходящих фильтр в системе САОЗ, составляет не более 1 мм, следовательно, допустимый размер стороны ячейки в свету фильтрующей сетки не должен превышать 1 мм. Для изготовления таких сеток применяется проволока с максимальным диаметром 0.4 мм.

Минимальный размер перфорированного отверстия в листах зависит от типа материала и его толщины. Практическим правилом является требование, что диаметр круглого отверстия должен быть не меньше толщины материала. Чем ближе к единице отношение диаметра перфорированного отверстия к толщине материала, тем выше затраты на его производство и, следовательно, стоимость. Для изготовления перфорированных листов из нержавеющих сталей и других высокопрочных материалов обычно применяют листы толщиной намного тоньше, чем диаметр отверстия.

Таким образом, для обеспечения требуемой прочности фильтрующих поверхностей, изготовленных из сеток и перфорированных листов, требуется введение дополнительных опорных элементов, что приводит к усложнению конструкции и удорожанию фильтра. Поэтому, в целом придерживаясь принципа модульности конструкции, с целью повышения надежности и упрощения конструкции, специалисты АО «Атомэнергопроект» при разработке фильтрующего элемента остановили свой выбор на цилиндрической щелевой решетке.

Цилиндрическая щелевая решетка – изделие цилиндрической формы, которое изготавливается путем намотки по спирали треугольной проволоки на продольные направляющие (стрингеры). В каждой точке соприкосновения проволока скрепляется со стрингерами методом контактной сварки [8]. Шаг намотки проволоки определяет ширину щелевого зазора.

Проволока треугольного сечения образует гладкую фильтрующую поверхность. Щели между соседними витками расширяются в направлении потока фильтрации. Опорные элементы (стрингеры) образуют жесткий каркас. В итоге получается простая и надежная щелевая конструкция щелевой решетки.

Ширина щели может варьироваться от 0.05 до 6. мм. Современное оборудование позволяет при изготовлении выдерживать допуск на ширину щели до 0.015 мм. Диаметр изготавливаемых щелевых труб варьируется от 29 до 300 мм. Длина щелевых труб может составлять от 25 до 6000 мм. Процесс изготовления цилиндрических щелевых решеток полностью автоматизирован.

Использование фильтрующих элементов, имеющих клиновидный фильтрующий зазор, является одной из перспективных технологий фильтрации различных жидкостей. Эффект фильтрации на поверхности с клиновидной щелью заключается в образовании фильтровальных мостиков над соседними острыми кромками (так называемый эффект Коберли [8]) (рис. 7). При этом мостик, состоящий из частиц размером 1/3 от ширины щели, обеспечивает «незасоряемость» фильтра.

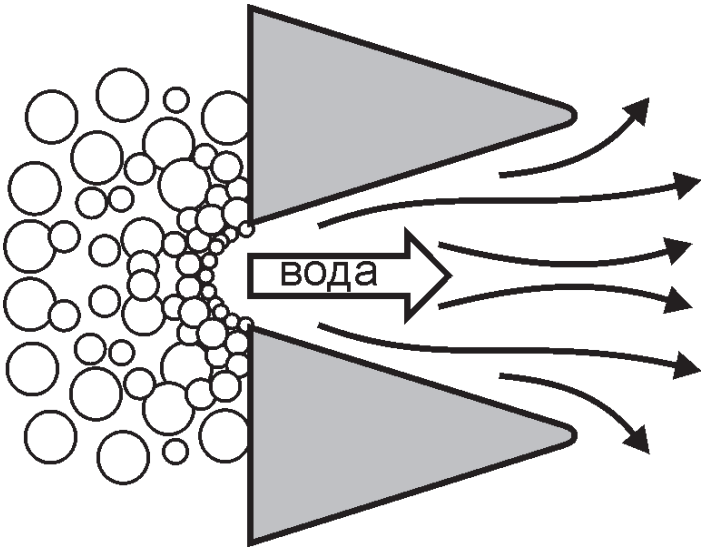


Рис. 7. Образование фильтровальных мостиков

Конструкция фильтра САОЗ разработки АО «Атомэнергопроект»

Конструкция фильтра САОЗ разработки АО «Атомэнергопроект» [9] представлена на рис. 8.

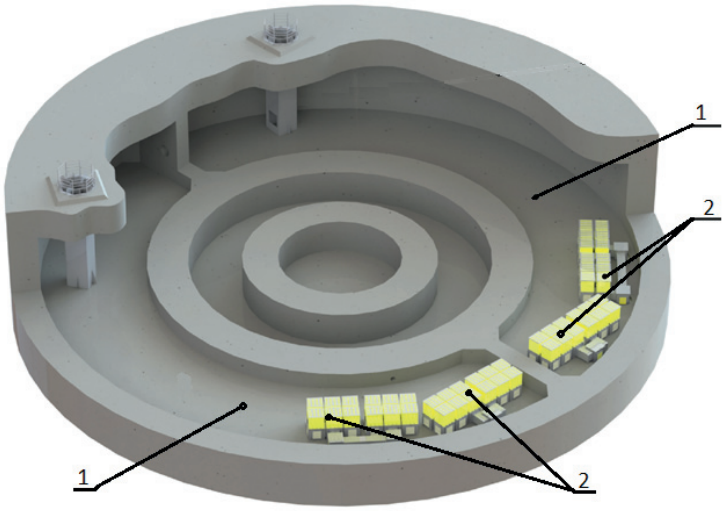


Рис. 8. Устройство фильтра САОЗ разработки АО «Атомэнергопроект»:
1 – бак-приямок; 2 – устройство защиты приямка

Фильтр состоит из четырех устройств защиты приямков (УЗП) (по одному на канал САОЗ), расположенных в баках-приямках в нижней части контейнмента. Каждое УЗП (рис. 9) собирается из фильтрующих секций, состоящих из модулей, в которых установлены фильтрующие элементы со щелевыми решеткам. Технические характеристики УЗП приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технические характеристики устройства защиты приямка

Технические характеристики	Величина
Максимальный расход через УЗП, м³/с	0.405
Скорость течения теплоносителя в баке-приямке, м/с	0.044
Количество фильтрующих элементов в одном УЗП, шт.	1584
Фильтрующая поверхность одного УЗП, м²	211
Скорость течения раствора через фильтрующую поверхность, м/с	0.0019

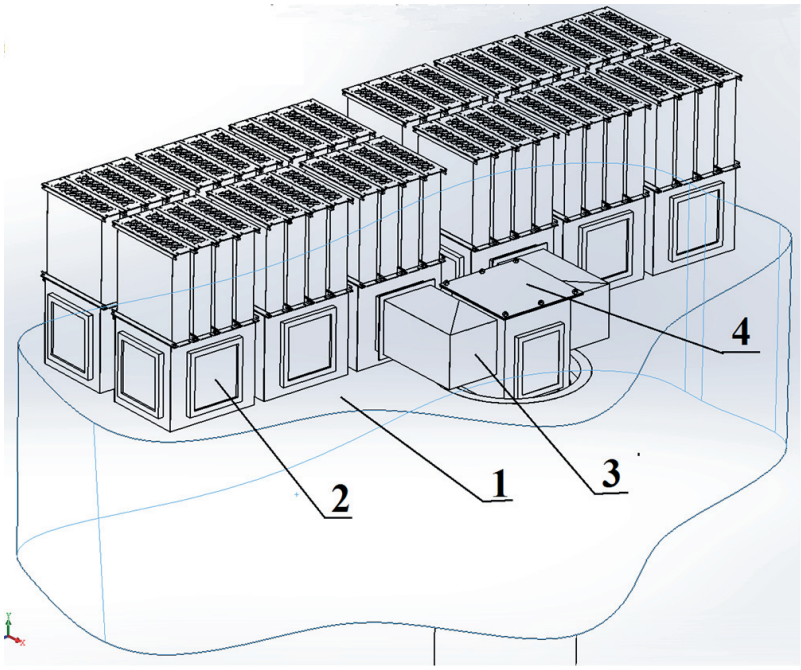


Рис. 9. Устройство защиты приямка:
1 – пол бака-приямка; 2 – фильтрующая секция; 3 – коллектор; 4 – съемный люк

Базовым элементом конструкции УЗП является фильтрующий элемент (рис. 10), выполненный на основе щелевой цилиндрической решетки. Внутренняя перфорированная труба обеспечивает выравнивание потока по фильтрующей поверхности.

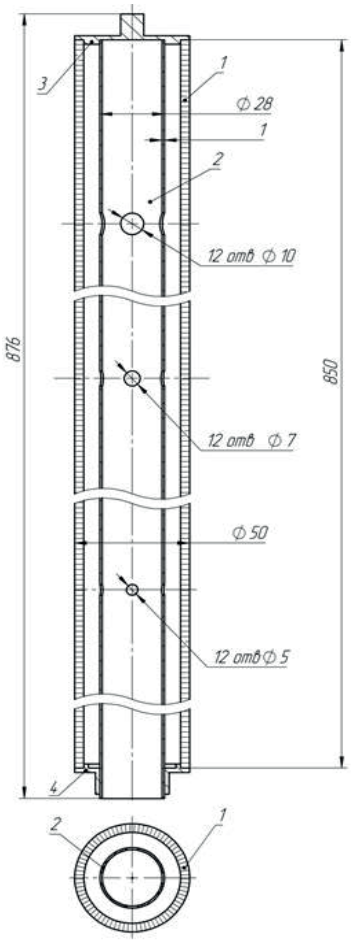


Рис. 10. Фильтрующий элемент:

1 – щелевая цилиндрическая решетка;
2 – внутренняя перфорированная труба;
3 - верхняя втулка; 4 – нижняя втулка

Фильтр САОЗ с цилиндрической щелевой решеткой прошел успешные испытания. Испытания выполнялись на фрагменте модуля, состоящего из одиннадцати фильтрующих элементов. Подробное описание стенда и его характеристики представлены в [10], приведены результаты тестового эксперимента. В [11] представлены результаты пробной серии гидравлических исследований фильтрующих элементов с использованием теплоизоляции, закладываемой в проект. В 2021 году на стенде были смонтированы модель входного устройства с зоной перемешивания и фильтр байпаса, позволивший получать надежные данные по концентрации и составу дебриса за фильтром [12], после чего была проведена серия экспериментов по обоснованию фильтра.

Испытания фильтра проведены для следующей совокупности параметров, обеспечивающих максимально консервативный подход:

- количество дебриса было увеличено на двадцать процентов от максимальной расчетной величины;
- средняя температура раствора составляла 18.9 °C;
- дебрис содержал химические составляющие и частицы от разрушения оцинкованных покрытий.

На рис. 11 показано состояние фильтрующих элементов после проведения испытаний.

Рис. 11. Состояние фильтрующих элементов после проведения испытаний

Основные результаты испытаний:

- эффективность фильтра в среднем составила 97–99 %;
- максимальный размер частиц за фильтром, включая волокно, не превысил 1 мм;
- предельные потери давления на фильтре не превысили 0.8 м вод. ст.

Заключение

1. Фильтры САОЗ являются неотъемлемой частью системы обеспечения безопасности реакторной установки в аварийных режимах с потерей теплоносителя первого контура. Разработка, обоснование конструкции и основных характеристик фильтров требует комплексного подхода, учитывающего требования со стороны оборудования САОЗ и спринклерной системы, со стороны активной зоны, компоновку и архитектуру контейнмента, а также количество и состав дебриса.

2. Использование цилиндрической щелевой решетки в качестве базового фильтрующего элемента позволяет создавать технологичные и простые по конструкции и в изготовлении фильтры САОЗ.
3. Технологический процесс изготовления цилиндрической щелевой решетки позволяет варьировать размер щели в пределах от долей миллиметра до шести миллиметров без ухудшения прочностных характеристик решетки и тем самым выполнить требования со стороны насосов САОЗ по максимально допустимому размеру твердых частиц.
4. Использование модульной конструкции фильтров позволяет проектировать фильтры САОЗ при различных вариациях их параметров, таких как расход, количество дебриса, допустимый размер частиц за фильтром и т.д., обеспечивая при этом допустимую с точки зрения кавитации потерю давления на фильтрующей поверхности.
5. Приёмочные испытания фильтра САОЗ подтвердили правильность подходов, используемых при обосновании и проектировании фильтра, и его фактические показатели.

Conclusions

1. Filters are an integral part of the ECCS that is intended to ensure the reactor safety in loss-of-a-coolant accidents. Development of filter designs should be based on a multifaceted approach accounting for ECCS and spray system equipment requirements, core considerations, containment architecture, and debris amount and composition.
2. Choice of a cylindrical slotted screen as filtering element allows for production of simple-in-design and easy-to-manufacture ECCS filters.
3. The slot size can be varied from fractions of millimeter to six millimeters without degradation in strength of the screen, thus meeting ECCS pump requirements on the maximum size of solid particles.
4. The modular design of ECCS filters makes it possible to develop them with varied parameters, such as flow rate, amount of debris, permissible size of particles downstream of the filter, etc., and allowable, in regard to cavitation, pressure loss on the filtering surface.
5. Acceptance tests of the ECCS filter confirmed the validity of the filter design approaches and actual performance parameters.

Литература

1. NUREG/CR-6224, U.S. Nuclear regulatory commission, «Parametric study of the potential for BWR ECCS Strainer Blockage due to LOCA Generated Debris», October 1995.
2. NEI 02-01, Revision 1, “Condition Assessment Guidelines: Debris Sources inside PWR Containments,” Nuclear Energy Institute, Washington, DC, September 30, 2002.
3. NEA/CSNI/R(2013)12, “Update Knowledge Base for Long-term Core Cooling Reliability”, NUCLEAR ENERGY AGENCY COMMITTEE ON THE SAFETY OF NUCLEAR INSTALLATIONS, 2013.
4. NUREG/CR-7172, «Knowledge Base Report on Emergency Core Cooling Sump Performance in Operating Light Water Reactors», January 2014.

5. Finned Strainer: з. US2008156712 США. № US20050666896; заявл. 04.11.2005; опубл. 03.07.2008.

6. High Capacity Suction Strainer for an Emergency Core Cooling System in a Nuclear Power Plant: з. 2014/0197091 США. № US201214122551; заявл. 09.05.2012; опубл. 17.07.2014.

7. Strainer wall for the screening off a suction space: з. US2005167355 США. № US20040936840; завявл. 08.09.2004; опубл. 04.08.2005.

8. Поиск и обоснование технических решений по выбору фильтрующих элементов для блока фильтров МЛСП «Приразломная» / А.В. Герасимов [и др.] // Судостроительная промышленность. - СПб, ЦНИИ СМ, 2013. – № 1 (37).

9. Устройство защиты приямков в аварийной системе охлаждения водо-водяного ядерного реактора, фильтрующий модуль устройства защиты приямков: пат. 2686684 Рос. Федерация. № 2018124835; заявл. 30.06.2017; опубл. 30.04.2019, Бюл. № 13.

10. Экспериментальная установка для исследования на горячем теплоносителе фильтров баков-приямков АЭС / П.А. Арсеньев, В.О. Кухтевич, Л.А. Матюшев, Б.Н. Погребняк, Е.Л. Шамрай, Ю.В. Шевченко, В.Б. Штильман // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 2019. – Т. 294. – С. 96–110.

11. Гидравлические исследования на горячем теплоносителе фильтров баков-приямков АЭС // П.А. Арсеньев, Л.А. Матюшев, Б.Н. Погребняк, Е.Л. Шамрай, В.Б. Штильман // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 2020. – Т. 298. – С. 59–69.

12. Модернизация экспериментальной установки для исследований фильтров баков-приямков АЭС / П.А. Арсеньев, В.О. Кухтевич, Л.А. Матюшев, Б.Н. Погребняк, Е.Л. Шамрай, В.Б. Штильман // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 2021. – Т. 301. – С. 66–74.

УДК 621.039(091)

Памяти Анатолия Яковлевича Благовещенского

In Memory of Anatoly Blagoveshchensky

Professor Anatoly Blagoveshchensky, retired captain, passed away aged 92 on November 2, 2022. He was a distinguished researcher, acknowledged expert in the reliability, safety, and survivability of naval nuclear reactor plants, Doctor of Science in Engineering, the Honored Scientist of the Russian Federation.

2 ноября 2022 года на 93 году ушел из жизни известный учёный, признанный специалист в области обеспечения надежности, безопасности и живучести ядерных энергетических установок, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук, профессор, капитан 1 ранга в отставке Анатолий Яковлевич Благовещенский.

Анатолия Яковлевича отличала большая ответственность за порученное дело, широкая научная эрудиция, феноменальная память, принципиальность, доброжелательное отношение к коллегам по работе и друзьям. Он принадлежал к той легендарной когорте людей, про которых с уважением и даже восхищением говорят: «Они были первыми»!

Анатолий Яковлевич Благовещенский родился 12 апреля 1930 года в городе Коломна Московской области. Отец, Яков Александрович, был инженером-машиностроителем, а мать, Клавдия Ивановна, педагогом. В 1933 году семья (Анатолий был единственным ребёнком) переехала на родину матери, в город Иваново, где прошли детство и юность Анатолия Яковлевича.

В годы войны Анатолий вместе с одноклассниками участвовал в сельскохозяйственных работах, ухаживал за ранеными в госпиталях, занимался починкой обуви для солдат формировавшихся в городе Иваново воинских подразделений. Сапожное ремесло и работа в мастерской при дворце пионеров давали право на получение рабочей продуктовой карточки и приносили небольшой заработок.

После окончания в 1948 году 30-й мужской средней школы в городе Иваново Анатолий Яковлевич успешно сдал вступительные экзамены в Высшее военно-морское инженерное ордена Ленина училище им. Ф.Э. Дзержинского в Ленинграде. Однако судьба распорядилась так, что, поступив в «Дзержинку», он был направлен на учёбу во вновь созданное Ленинградское высшее военно-морское инженерное училище им. В.И. Ленина (ВВМИУ-2) в городе Пушкин, которое окончил в 1954 году с золотой медалью.

Как выпускник первого набора курсантов ВВМИУ-2, Анатолий Яковлевич всегда испытывал чувство гордости за родное училище, давшее ему высокую профессиональную военно-морскую и инженерную подготовку.

Как одному из лучших выпускников, ему была предложена престижная вакансия оператора ядерной энергетической установки (ЯЭУ) первой в СССР атомной подводной лодки «Ленинский комсомол». До ввода в строй наземного аналога корабельной ЯЭУ практическую подготовку по управлению реактором будущие операторы проходили в Обнинске на пульте управления только что вступившей в строй первой в мире атомной электростанции. Это обстоятельство дало право Анатолию Яковлевичу считать себя пионером в освоении атомной энергии в мирных целях.

К сожалению, проблемы со здоровьем не позволили Анатолию Яковлевичу начать службу на корабле, но знания и особенно практические навыки управления реактором оказались востребованными – в дальнейшем вся профессиональная деятельность Анатолия Яковлевича была связана с созданием и отработкой ЯЭУ для нескольких поколений кораблей ВМФ.

В 1956 году Анатолий Яковлевич, как молодой специалист, был переведен в Ленинград в ведущий научный центр ВМФ – НИИ военного кораблестроения (в настоящее ныне 1 ЦНИИ МО). В 1 ЦНИИ МО Анатолий Яковлевич активно участвовал в решении важных научно-технических задач, связанных с разработкой научно обоснованных требований к проектированию ЯЭУ транспортного назначения, их реализации и сопровождению на промышленных предприятиях при создании новых проектов атомных подводных лодок.

В 1962 году по инициативе и при поддержке академика А.П. Александрова в городе Сосновый Бор Ленинградской области началось сооружение Государственной испытательной станции корабельных ядерных энергетических установок, которая позже была преобразована в Научно-исследовательский технологический институт (НИТИ) – центр комплексных испытаний транспортных ЯЭУ, доведения их на полномасштабных стендах-прототипах до требуемого уровня надежности и безопасности.

По просьбе А.П. Александрова Главнокомандующим ВМФ СССР Адмиралом Флота С.Г. Горшковым для осуществления более тесной связи НИТИ с научными организациями и специалистами ВМФ в 1969 году при НИТИ было образовано военное представительство (ВП МО), которое по существу являлось научным подразделением энергетического Управления 1 ЦНИИ МО. В его обязанности входило непосредственное участие в испытаниях и отработке на наземных стендах-прототипах НИТИ перспективных корабельных ЯЭУ с анализом результатов с позиций выполнения требований ВМФ по надежности, безопасности и живучести. Судьба распорядилась так, что первым руководителем ВП МО в НИТИ был назначен А.Я. Благовещенский.

В должности руководителя военной приёмки в НИТИ Анатолий Яковлевич принимал непосредственное участие в формировании военного представительства и в испытаниях на наземных стендах-прототипах трех принципиально различных транспортных ЯЭУ для кораблей военно-морского флота. При этом Анатолий Яковлевич вёл работу по формированию идеологии использования наземных стендов, их технического облика, по разработке программ

испытаний и решению конкретных вопросов, возникавших как в ходе создания стендов, так и в процессе испытаний прототипов корабельных ЯЭУ. Труд А.Я. Благовещенского на этом посту был отмечен высокой государственной наградой – орденом Трудового Красного Знамени.

Деятельность А.Я. Благовещенского в должностях от старшего военного представителя-руководителя до начальника военного представительства в НИТИ способствовала формированию и продвижению в жизнь его главной научной идеи, которая во многом определила круг научных интересов Анатолия Яковлевича. Это идея разработки научно-технических основ для обеспечения естественной циркуляции теплоносителя (ЕЦТ) в активной зоне ядерного реактора, наличие которой является одним из главных факторов повышения надёжности, безопасности и живучести ядерных энергетических установок.

А.Я. Благовещенский оказался как раз тем учёным и специалистом, который обосновал и продемонстрировал научно-техническому сообществу всю важность ЕЦТ, особенно для транспортной энергетики, и с присущими ему энтузиазмом и энергией трудился над практической реализацией этой идеи.

Теоретическая разработка аспектов по реализации ЕЦТ была им осуществлена в кандидатской диссертации, успешно защищённой в 1963 году. Но доказать практическую ценность этой идеи могли только эксперименты на натурной транспортной ЯЭУ. И Анатолию Яковлевичу удалось получить разрешение на проведение натурных испытаний, хотя для этого готовящийся к сдаче флоту современный боевой корабль пришлось на какое-то время задержать на заводе, да ещё внести изменения в конструкцию реактора! И все же требуемые испытания были проведены и закончились успешно. На основе результатов испытаний стало возможным вносить в конструкцию установок и в режим их работы такие изменения, которые, благодаря использованию режима с ЕЦТ, существенно повышали надежность корабельных ЯЭУ в различных аварийных ситуациях.

Дальнейшие исследования, проводимые по данной тематике, нашли своё отражение в докторской диссертации на тему «Естественная циркуляция теплоносителя первого контура и её роль в обеспечении безопасности корабельных ЯЭУ и расширении их эксплуатационных возможностей», которую А.Я. Благовещенский защитил в 1974 году. Впоследствии под руководством А.Я. Благовещенского сформировалась научная школа по исследованию ЕЦТ в ЯЭУ, добившаяся значительных успехов. Результаты научных исследований, положенные в основу требований ВМФ к проектированию новых ЯЭУ в части использования ЕЦТ, позволили на новых поколениях кораблей не только решить проблему аварийного расхолаживания, но и обеспечить придание кораблям новых тактических качеств.

Одним из результатов практической реализации идеи использования ЕЦТ явилось создание в ОКБМ «Африкантов» под руководством Ф.М. Митенкова проекта моноблочной реакторной установки с всережимной ЕЦТ, испытания которой были успешно проведены в НИТИ.

В должности руководителя военной приёмки в НИТИ Анатолий Яковлевич, как признанный специалист в области безопасности и надежности ЯЭУ, неоднократно привлекался к решению возникающих на флотах задач, таких как руководство испытаниями АПЛ, участие в работе комиссий Государственной военной приёмки АПЛ в состав ВМФ. В 1980 году Анатолий Яковлевич принимал участие в работе Правительственной Комиссии по приёмке головного тяжелого атомного ракетного крейсера «Киров».

В 1981 году, после увольнения в запас из рядов ВМФ в звании капитана 1 ранга, Анатолий Яковлевич продолжил активную научную и преподавательскую деятельность в качестве профессора кафедры «Реакторо- и парогенераторостроения» (в настоящее время кафедра «Реакторные и котельные установки») Ленинградского политехнического института (в настоящее

время Санкт-Петербургский государственный университет Петра Великого).

Занимаясь тематикой обеспечения надёжности и безопасности реакторов для энергоблоков АЭС, А.Я. Благовещенский обратил внимание на то, что ряд вопросов, касающихся надёжного охлаждения аварийного реактора, рассматриваются без учёта всё той же ЕЦТ и что отечественные энергоблоки АЭС с водо-водяными реакторами (ВВЭР) обладают большими потенциальными возможностями для использования режима ЕЦТ. Выполненные под руководством А.Я. Благовещенского комплексные исследования составили основу концепции использования ЕЦТ при работе реакторной установки с ВВЭР-1000 (1200) не только в режимах расхолаживания, но и на энергетических уровнях мощности, что крайне важно для сохранения работоспособности энергоблока при аварии с полным обесточиванием.

За большой вклад в развитие атомной энергетики Анатолий Яковлевич награждён серебряной и золотой медалями АО «Концерн Росэнергоатом» – «За заслуги в повышении безопасности атомных станций». Работая в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, А.Я. Благовещенский был удостоен звания почетного профессора СПбГПУ, государственной награды «Орден Почета» и звания Заслуженный деятель науки Российской Федерации.

С 2017 года А.Я. Благовещенский являлся профессором Санкт-Петербургского военно-морского политехнического института ВУНЦ-ВМФ «Военно-морская академия», продолжая активную научную деятельность и передавая курсантам бесценный опыт и знания учёного, специалиста и патриота, принявшего на себя ответственность за судьбу атомной энергетики страны.

Анатолий Яковлевич являлся членом редколлегии научно-технического сборника «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок» с самого первого его выпуска и много сделал для становления издания, формирования его тематики и обеспечения качества публикуемых статей. На страницах сборника неоднократно публиковались подготовленные с его участием статьи и сообщения, посвященные обсуждению и решению важнейших задач, стоящих перед атомной энергетикой страны.

Ушел из жизни замечательный человек. Светлая память об Анатолии Яковлевиче Благовещенском навсегда останется в наших сердцах.

Коллектив ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Редакционная коллегия научно-технического сборника «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»

ПРАВИЛА ПОДАЧИ МАТЕРИАЛОВ

для публикации в рецензируемом научно-техническом сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»

Все материалы, предназначенные для опубликования в рецензируемом научно-техническом сборнике, должны направляться авторами в электронном виде на адрес foton@niti.ru (с пометкой: в редакцию научно-технического сборника).

В комплект материалов, направляемых в редакцию Сборника, должны входить в электронном виде:

- **текст статьи**, оформленной в соответствии с установленными редколлегией Требованиями к оформлению и содержанию статей, публикуемых в научно-техническом сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»;
- **копии документов** о возможности открытого опубликования статьи в сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»;
- **«Лицензионный договор»**, заполненный и подписанный всеми соавторами.

Файлы с шаблоном лицензионного договора **(license_agreement.doc)** и требованиями к оформлению статей **(Требования к оформлению.doc)** размещены на сайте **www.niti.ru** в рубрике **«Научно-технический сборник»**.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ И СОДЕРЖАНИЮ СТАТЕЙ,

публикуемых в научно-техническом сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок»

Сборник публикует статьи и краткие сообщения о результатах теоретических и экспериментальных исследований и разработок, выполненных при создании, отработке и эксплуатации объектов с ЯЭУ на всём их жизненном цикле.

В Сборник принимаются статьи для опубликования основных результатов диссертационных работ на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, соответствующие тематике Сборника.

Все статьи, публикуемые в Сборнике, проходят рецензирование. Подготовка рецензий на поступающие для публикации в Сборнике статьи осуществляется независимыми рецензентами на условиях анонимности (для авторов).

Ответственный секретарь редколлегии Сборника организует процедуру рецензирования статей, а также взаимодействие между авторами и рецензентами в соответствии с «Положением об институте рецензирования статей научно-технического Сборника», утверждённым главным редактором и размещенным на интернет сайте **www.niti.ru** в рубрике **«Научно-технический сборник «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок».**

После получения рецензии на статью редакция направляет автору перечень замечаний рецензента, которые должны быть учтены автором при подготовке окончательной версии статьи. После получения замечаний рецензента откорректированный автором вариант статьи направляется в редакцию Сборника в максимально короткие сроки (не более 14 календарных дней). Подготовленный и утвержденный к публикации вариант статьи редакция направляет автору для окончательного согласования.

Тематические рубрики научно-технического сборника

1. Стендовые испытания транспортных ЯЭУ.
2. Исследование динамики и создание технологий испытаний объектов с ЯЭУ.
3. Моделирование и исследование нейтронно-физических и теплогидравлических процессов объектов с ЯЭУ.
4. Технологии создания систем контроля и управления (СКУ) ЯЭУ.
5. Химические технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ, радиохимические и материаловедческие исследования.
6. Исследование процессов при тяжёлых авариях на объектах атомной энергетики.
7. Влияние объектов атомной энергетики на окружающую среду.
8. Обеспечение экспериментальных исследований.
9. Дискуссионные вопросы развития атомной энергетики.
10. Информационные сообщения.

1. Условия опубликования статей

1.1 Представляемые для публикации статьи на русском языке должны обладать научно-практической актуальностью и новизной и содержать:

- **индекс универсальной десятичной классификации** для научных работ **(УДК)** приводится вместе с аббревиатурой УДК в верхнем левом углу первой страницы (классификационный индекс УДК должен подробно отражать тематику статьи);
- **заглавие** (название статьи на русском и английском языках, с указанием фамилий, и инициалов авторов, наименований и адресов организаций, в которых выполнялась работа);
- **аннотацию** на русском и английском языках (краткое описание цели и задачи проведенного исследования, а также возможности практического применения полученных результатов, что поможет читателю быстрее уяснить суть обсуждаемой проблемы); объём аннотации — 5–10 предложений;
- **ключевые слова** на русском и английском языках (7–10 слов);
- **основной текст** (включая введение в тематику проблемы или постановку задачи, описание методики исследования или экспериментальной части, описание основных результатов исследования, полученных автором с характеристикой их новизны и научно-практической актуальности, выводы);
- **список литературы**, оформленный в соответствии с правилами оформления, представленными ниже.

1.2 Соответствовать правилам оформления.

2. Правила оформления статей

2.1 Научная статья должна иметь ограниченный объём (7–12) страниц формата А4 книжной ориентации, включая таблицы, иллюстрации и список литературы (статьи большего объёма могут быть приняты к публикации по согласованию с Редакцией).

2.2 При форматировании текста статей необходимо придерживаться следующих **требований по оформлению:**

- все поля — по 20 мм;
- формат страницы — А4 (книжной ориентации);
- шрифт основного текста — Times New Roman, размер шрифта — 12 пт;
- название статьи пишется полужирным шрифтом **(строчные, как в предложениях)**, размер шрифта — 16 пт;
- наименование подразделов статьи пишется полужирным шрифтом **(строчные, как в предложениях)** размер шрифта — 14 пт;
- межстрочный интервал — одинарный;
- обязателен отступ первой строки абзаца;
- выравнивание текста по ширине;
- автоматическая расстановка переносов включена;
- нумерация страниц отсутствует;
- рисунки и таблицы располагаются по тексту;
- в подписях к рисункам пишется «Рис.», при ссылке на рисунок в тексте — рис.
- таблицы должны иметь название и нумероваться в порядке упоминания их в тексте арабскими цифрами; название таблицы после номера таблицы; все графы в таблице должны иметь заголовки и разделяться вертикальными линиями, а цифровой материал должен четко соответствовать строкам; сокращения слов в таблицах не допускается; при наличии в тексте одной таблицы с заголовком слово Таблица не пишется, и таблица не нумеруется;
- формулы набираются в редакторе формул «MS Equation», ссылки на формулу приводятся в круглых скобках — (1);
- в качестве разделителя в десятичных дробях используется точка;
- расшифровка физической величины (и других обозначений, например, аббревиатур) должна приводиться при первом упоминании их в тексте;
- количество рисунков, включая их разбивку на подрисунки, не должно превышать 10–12 для оригинальной статьи, 3 — для краткого сообщения;
- авторам следует избегать повторения одних и тех же данных на рисунках, в таблицах и тексте;
- ссылки на литературу приводятся в квадратных скобках — [1];

2.3 При подготовке иллюстраций и графических файлов необходимо придерживаться следующих рекомендаций.

2.3.1 Иллюстрации не должны иметь разрешение ниже 150 dpi. Рекомендуемое разрешение:

- Halftones (color or grayscale) — 300 dpi.
- Bitmap — 600–1200 dpi.

2.3.2 Иллюстрации не должны быть менее 6 см по ширине (расположение на одну колонку) и более 17 см (на полосу).

2.3.3 Графики, диаграммы, схемы желательно готовить в векторных графических редакторах (CorelDRAW, Adobe Illustrator) и предоставлять в формате той программы, в которой они были выполнены (*.cdr, *.ai), или в формате *.eps. Для остальных иллюстраций желательны форматы *.tif, *.jpg.

2.3.4 Фотографии желательно предоставлять в двух вариантах. Первый — соответствующий оригиналу со всеми надписями и обозначениями; второй — чистый (без текста, обозначений и пр.). Желательный формат файлов (*.tif), (*.jpg).

2.4 В конце статьи помещается Список литературы. Библиографические записи в списке литературы оформляют согласно требованиями ГОСТ Р 7.0.100 –2018 и ГОСТ Р 7.05–2008.

2.5 Библиографические записи в списке литературы приводятся в той же последовательности, что и упоминаются в тексте статьи, или в алфавитном порядке (по фамилиям авторов или заглавиям документов. Библиографические записи произведений авторов-однофамильцев располагают в алфавите их инициалов.

2.6 При наличии в списке литературы на других языках, кроме русского, образуется дополнительный алфавитный ряд.

2.7 Оформленные в соответствии с указанными выше правилами материалы статей пересылаются в редколлегию сборника в виде файла в формате «Microsoft Word». Размещаемые в статье рисунки (схемы, графики), фотографии прилагаются дополнительно в виде отдельных файлов формата *.tif, *.jpg. с требуемым разрешением.

2.8 Совместно с материалами статьи в редакцию авторами высылаются электронные копии документов о возможности открытого опубликования данных материалов в виде статьи в сборнике «Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок».

2.9 При возникновении вопросов по подаче материала и его оформлению следует обращаться в редакцию научно-технического сборника.

2.10 **Адрес редакции:** 188540 Сосновый Бор, Ленинградская область, Копорское шоссе д. 72, ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», телефон: 8 (813 69) 60546, факс: 8 (813 69) 23672; **E-mail: foton@niti.ru** — с пометкой «В редакцию научно-технического сборника».

Выпускающий редактор: Крюков Ю.В.

Дизайн и вёрстка: Куликова Е.В.

Подписано в печать 09.11.2022. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Формат 60×90/8. Усл.-печ. л.11,75. Заказ 45062. Тираж 100 экз.

Отпечатано в Типографии "Грейт Принт"
198095, Россия, Санкт-Петербург, ул. Швецова, д. 12, корп. 2, лит. А, пом. 6-Н, ком. 6
www.great-print.ru

Тел.: +7(812) 622-00-22