

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНОЙ СИСТЕМЕ Be-Ni-Ca-Sr-Cs-C-Cl-N₂ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 373 ДО 3273 К

©2015 Н. М. Барбин^{1,2}, М. Р. Шавалеев², Д. И. Терентьев², С. Г. Алексеев²

¹Уральский государственный аграрный университет, ул. К. Либкнехта, 42, 620075 Екатеринбург, Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, 620062 Екатеринбург, Россия

e-mail: NMBarbin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2015 г.

Аннотация. Проведено термодинамическое моделирование нагревания (сжигания) радиоактивного графита в атмосфере азота. Построены балансы распределения радионуклидов по фазам и описаны протекающие реакции. Определены константы равновесия реакций с участием Be, Ni, Ca, Sr, Cs, Cl и установлены их зависимости от температуры.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, константы равновесия, радиоактивный графит, радионуклиды, нагревание, сжигание.

ВВЕДЕНИЕ

В ядерной энергетике мира имеются ряд энергоблоков с реакторами, в которых в качестве замедлителя и (или) отражателя используется графит. К ним относятся реакторы большой мощности канальные (РБМК), активно применявшиеся в нашей стране; графитно-газовые реакторы с шаровой засыпкой, разрабатываемые в Америке и Великобритании. В реакторах РБМК графит используется как конструктивный элемент — активная зона собрана из графитовых шестигранных колонн сечением 250×250 мм. По периферии активной зоны данного реактора расположена сплошная графитовая кладка толщиной 0.65 метра. Внутренняя область реакторного пространства заполнена инертным газом, подаваемым компрессорами «газового контура» реактора, чаще всего таким газом является азот [1, 2].

Находящийся в реакторном пространстве графит со временем накапливает в себе различные радионуклиды (¹⁴C и т. п.), а так же продукты деления (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и т. п.) [3, 4].

При эксплуатации реактора могут возникать различные нештатные ситуации, которые приводят к повышению температуры в активной зоне в результате разгона реактора без разрушения реакторного пространства. Примерами таких ситуаций для реакторов РБМК являются — наличие пара в активной зоне, повышение температуры и снижение плотности теплоносителя [5].

Радиоактивные элементы при нагревании графита либо остаются в конденсированной среде, либо испаряются в зависимости от их летучести. Радиоактивные элементы присутствующие в реакторном графите, их периоды полураспада, а так же химические разновидности, необходимые для термодинамического моделирования, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Формы существования радионуклидов в графите и равновесной системе, их периоды полураспада

Радионуклид в графите	Период полураспада, лет	Тип соединения в равновесной системе
1	2	3
¹⁰ Be	1.51·10 ⁶	Be _(г) , BeCl _(г) , BeCl _{2(г)} , Be ₃ N ₂ , BeC _{2(г)} , Be ₂ C _(г)
¹⁴ C	5730	C, C _(г) , C _{2(г)} , C _{3(г)} , C _{4(г)} , C _{5(г)} , Ni ₃ C, CCl _(г) , C ₂ Cl _(г) , CN _(г) , CN _{2(г)} , C ₂ N _(г) , C ₂ N _{2(г)} , N ₂ C _(г) , ClCN _(г) , UC, UC ₂ , U ₂ C ₃ , PuC, PuC ₂ , Pu ₂ C ₃ , BeC _{2(г)} , Be ₂ C

Окончание табл. 1

1	2	3
³⁶ Cl	301·10 ³	Cl _(r) , Cl _{2(r)} , CCl _(r) , C ₂ Cl _(r) , ClCN _(r) , CaCl _(r) , CaCl _{2(r)} , CaCl ₂
⁴¹ Ca	102·10 ³	Ca _(r) , CaCl _(r) , CaCl ₂ , CaCl _{2(r)} , Ca ₃ N ₂ , CaC ₂
⁵⁹ Ni	75·10 ³	Ni _(r) , NiCl _(r) , NiCl _{2(r)} , Ni, Ni ₃ C
⁹⁰ Sr	28.9	Sr _(r) , SrCl _(r) , SrCl ₂ , SrCl _{2(r)} , SrC ₂
¹³⁷ Cs	30.17	Cs _(r) , CsCl, CsCl _(r) , Cl ₂ Cs _{2(r)}

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе изучалось поведение радионуклидов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Поведение радиоактивных элементов не отличается от поведения их нерадиоактивных изотопов [8].

Исследования проводили методом термодинамического моделирования, которое успешно использовалась для изучения неорганических веществ при высоких температурах в металлургии и материаловедении [9—15], в физике [16—19].

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Равновесие систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси M_q (моль/кг), температура T и давление P :

$$S = \sum_{g=1}^G \left[S_g^0(T) - R \ln \frac{RT}{V} n_g \right] \cdot n_g + \sum_{c=1}^C S_c^0(T) n_c + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R \left[S_{rx}^0(T) - R \ln w_{rx} \right] \cdot n_{rx} \Rightarrow S_{\max} \quad (1)$$

где $n_g, n_c, n_{rx}, S_g^0, S_c^0, S_{rx}^0$ — число молей и стандартная энтропия и стандартная энтропия (при температуре T и давлении 0.1 МПа) в газовой (g), конденсированной (c) фазах и в растворе (rx) (индекс x относится к раствору, а r — к компоненту раствора) соответственно, Дж/(моль·К);

G, C, X — количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно, моль;

w_{rx} — мольная доля компонента в растворе, мол. дол.;

R — универсальная газовая постоянная; $R = 8.314$ Дж/(моль·К);

V — объем, м³.

Удельный объем v , как и внутренняя энергия U , остаются при этом неизменными переменными, так как условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств: $dv = 0$ и $dU = 0$ или $v = \text{const}$ и $U = \text{const}$.

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U = \sum_{g=1}^G U_g(T) n_g - \sum_{c=1}^C U_c(T) n_c - \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R U_{rx}(T) n_{rx} = \text{const} \quad (2)$$

где U_g, U_c, U_{rx} — мольные внутренние энергии компонентов газовой фазы, конденсированных компонентов и компонентов конденсированных растворов, включающая в себя энтальпию образования:

$$U = \int_{T_0}^T C_{V\varepsilon} dT + \Delta_f H^0(T_0); \quad (3)$$

$\varepsilon = g, c, rx$;

$C_{V\varepsilon}$ — теплоемкость при постоянном объеме;

T_0 — термодинамическая температура при стандартных условиях;

$\Delta_f H^0(T_0)$ — энтальпия при T_0 .

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_j + \sum_{g=1}^G v_{jg} n_g + \sum_{c=1}^C v_{jc} n_c + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R v_{jrx} n_{rx} = 0, \quad (4)$$

где b_j — мольное содержание j -го химического элемента в системе;

$\nu_{jg}, \nu_{jc}, \nu_{jrx}$ — число атомов j -го элемента в газовой, конденсированной системе и растворе соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{k=1}^K q_{ek} n_k = 0, \quad (5)$$

где q_{ek} — кратность ионизации k -го компонента (для электронного газа $q_{ek} = -1$).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов:

$$pV - RT \sum_{k=1}^K n_k = 0, \quad (6)$$

где p — давление, Па.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функции Лагранжа. Для вычислений использован метод последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса. Программный комплекс ТЕРРА предусматривает задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой термодинамических параметров из числа следующих: P (давление), V (удельный объем), T (температура), S (энтропия), H (энтальпия), U (внутренняя энергия), а также проведение равновесного расчета термодинамической системы произвольного элементного состава, включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных данных, определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний. Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две ее характеристики (например: P и T , V и T , H и P и т. д.), массовое содержание химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных для равновесного состава индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями — энтропией и энтальпией. В программном комплексе ТЕРРА предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ; назначение (фиксирование) концентрации одного или несколь-

ких веществ с последующим расчетом равновесного состояния по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с вычислением функции Лагранжа. Для вычислений использован метод последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса.

Теоретические основы термодинамического моделирования приведены в работе [20]. Данный расчет проводился при помощи пакета программ комплекса ТЕРРА, который показал свою эффективность при исследовании высокотемпературных процессов, поскольку экспериментальные методики не всегда позволяют получить полные и надежные сведения о свойствах и поведении веществ при температурах свыше 2000 К в связи с затруднениями проведения опытов и ошибками измерений.

Измерение проводили в атмосфере азота, при начальном давлении $P = 0.98 \cdot 10^5$ Па (одна техническая атмосфера). Температура изменялась от 373 до 3273 К с шагом 100 К [15]. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10^{-10} моль.

Исходная система радиоактивный графит — азот состоит из газовой и конденсированной фаз. Газовая фаза содержит азот, конденсированная — представляет собой радиоактивный графит. Состав исходной системы приведен в табл. 2.

Таблица 2. Исходный состав системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, % масс.
1	2	3
Газовая (89.6 %)	N ₂	100
Конденсированная (10.4 %)	C	99.99
	Cl	$6.4 \cdot 10^{-4}$
	Ca	$8.1 \cdot 10^{-4}$
	Be	$1.61 \cdot 10^{-5}$
	Ni	$1.68 \cdot 10^{-6}$
	Cs	$3.1 \cdot 10^{-7}$
	Sr	$1.51 \cdot 10^{-7}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное компьютерное термодинамическое моделирование системы позволяет определить фазовое распределение радионуклидов на всем рассматриваемом температурном диапазоне и записать реакции их с участием.

Распределение углерода показано на рис. 1. Из графика видно, что до температуры 2400 К углерод находится в конденсированной фазе С. Дальнейшее возрастание температуры приводит к появлению паров CN, C₃, C₂N₂.

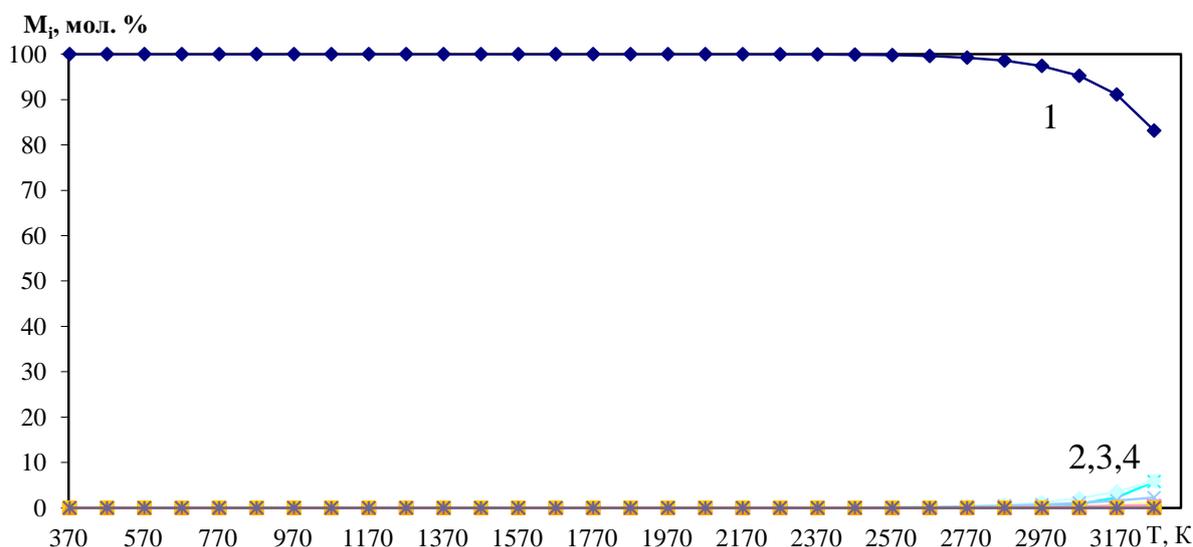


Рис. 1. Распределение углерода по фазам:

1 — C(конд); 2 — CN; 3 — C₂N₂; 4 — C₃

Баланс хлора по фазам приведен на рис. 2. В температурном диапазоне от 373 до 973 К хлор находится в конденсированном состоянии преимущественно в виде CaCl₂ (около 99 мол.%). Дальнейшее нагревание 979—1373 К приводит к умень-

шению концентрации CaCl₂ и образованию паровобразного CaCl₂. В температурном интервале 1373—2073 К происходит разложение CaCl₂ на CaCl, Cl и при T > 2500 К хлор полностью находится в виде атомарного газа Cl.

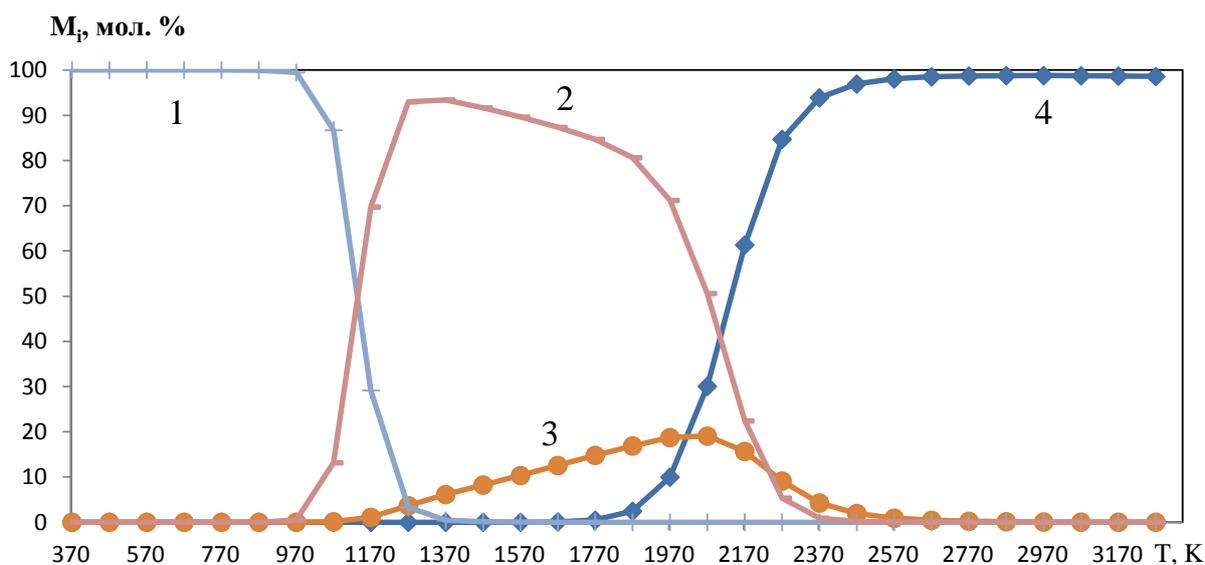


Рис. 2. Распределение хлора по фазам:

1 — CaCl₂(конд); 2 — CaCl₂; 3 — CaCl; 4 — Cl

Распределение бериллия по фазам представлено на рис. 3. Из графика видно, что при температурах ниже 1400 К бериллий находится в конденсированной фазе в виде соединения Be₃N₂. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению содержания конденсированной фазы и возрастанию концентрации паровой фазы в виде со-

единений — Be, BeCl₂, BeC₂. В температурном интервале от 1770 до 2170 К наблюдается отсутствие Be₃N₂ и преобладание паров Be (около 80 мол. %). При дальнейшем возрастании температуры (2370—3170 К) содержание паров Be снижается, а концентрация паров BeC₂ возрастает.

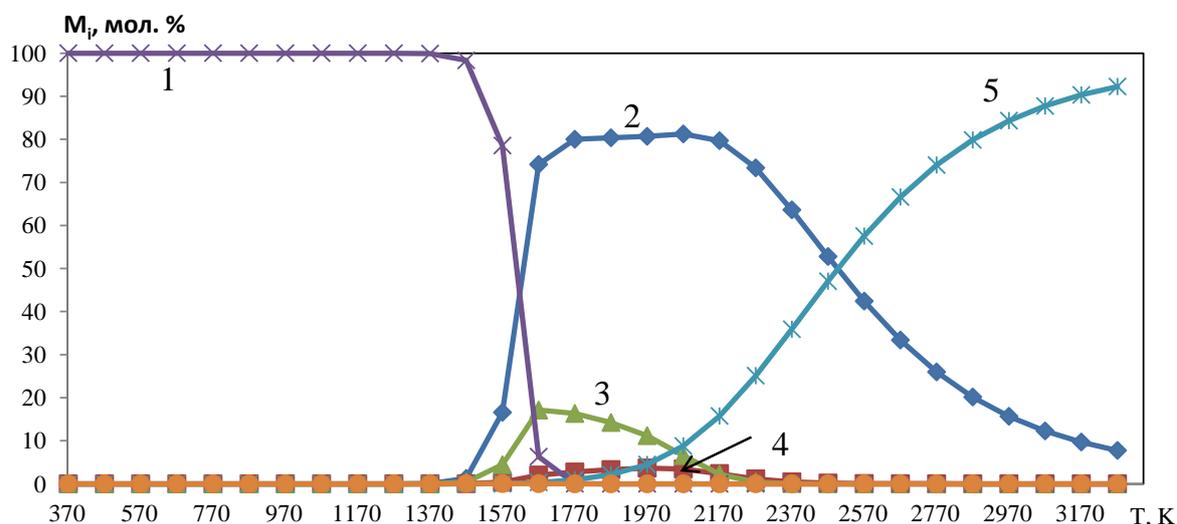


Рис. 3. Распределение бериллия по фазам:
1 — Be₃N₂(конд); 2 — Be; 3 — BeCl₂; 4 — BeCl; 5 — BeC₂

Распределение по фазам кальция показано на рис. 4. В температурном диапазоне 370—970 К соединения с кальцием находятся в конденсированной фазе. Так, в интервале 370—770 К наблюдается преобладание Ca₃N₂ (около 60 мол.%) и CaCl₂ (около 40 мол.%). Рост температуры (770—970 К)

приводит к уменьшению концентрации Ca₃N₂, CaCl₂ и возрастанию содержания CaC₂ до 60 мол. %. Дальнейшее нагревание (970—3300 К) приводит к появлению пара Ca, CaCl₂, CaCl. При значениях 2370—3300 К в системе кальций остается в виде пара Ca.

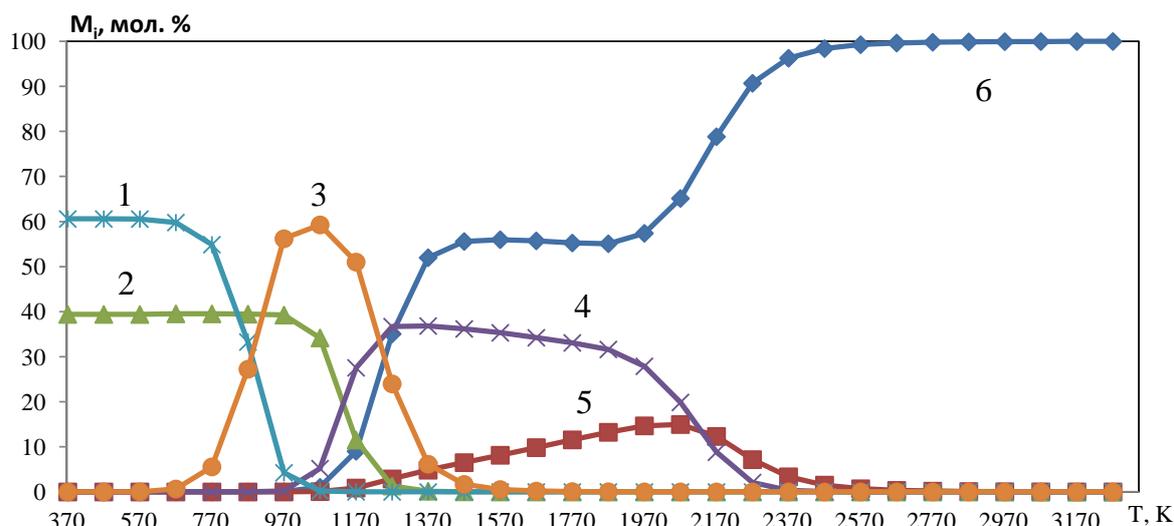


Рис. 4. Распределение кальция по фазам:
1 — Ca₃N₂(конд); 2 — CaCl₂ (конд); 3 — CaC₂(конд); 4 — CaCl₂; 5 — CaCl; 6 — Ca

Баланс никеля приведен на рис. 5. При 370—570 К никель полностью находится в виде конденсированного Ni. При температуре 570—970 К образуется карбид никеля Ni₃C, который при температуре 570—1200 К составляет около

100 мол. %. Дальнейшее нагревание 1200—1570 К приводит к образованию пара Ni. В диапазоне температур 1570—3170 К пары Ni составляют около 100 мол. %.

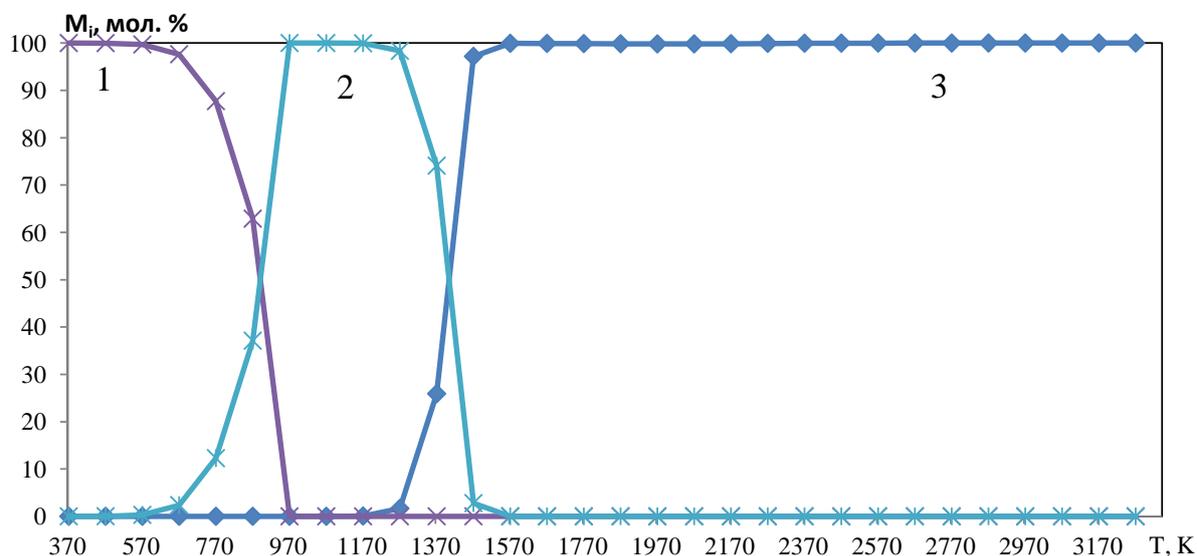


Рис. 5. Распределение никеля по фазам:

1 — Ni(конд); 2 — Ni₃C(конд); 3 — Ni

Распределение стронция по фазам представлено на рис. 6. При температуре 370—970 К стронций находится в конденсированной фазе преимущественно в виде SrCl₂ (100—97 мол. %). В температурном интервале 970—1370 К концентрация конденсированного SrCl₂ и SrC₂ уменьшается до

нуля, и возрастает содержания пара Sr, SrCl₂ и SrCl. В диапазоне температур 1270—1970 К наблюдается наличие пара SrCl₂ ~ 50 мол. %, Sr ~ 38 мол. %, SrCl ~ 12 мол. %. Дальнейший рост (1970—3270 К) приводит к возрастанию концентрации пара металлического стронция.

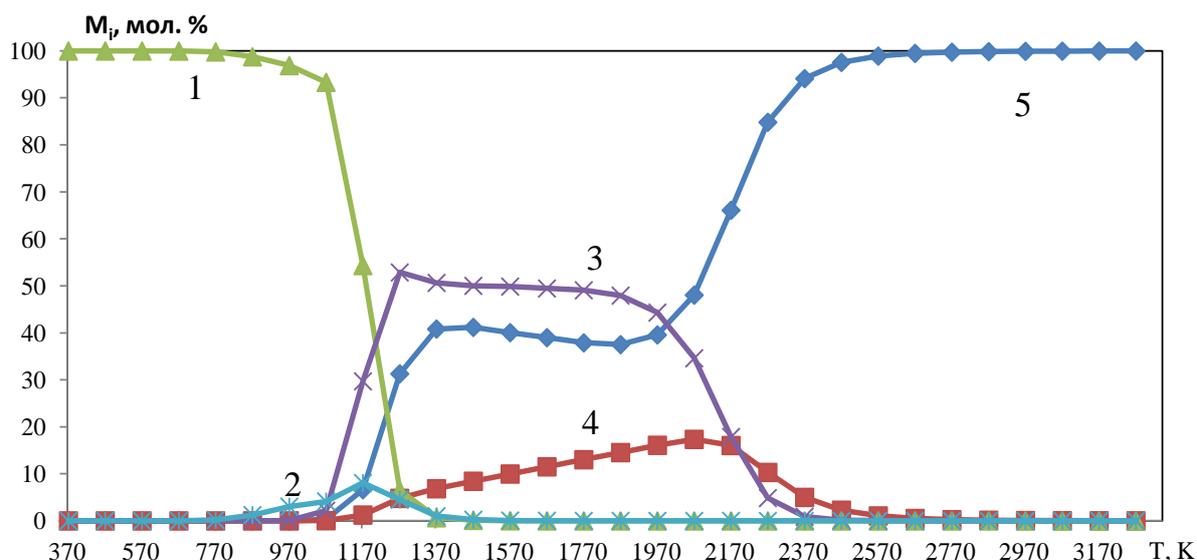


Рис. 6. Распределение стронция по фазам:

1 — SrCl₂(конд); 2 — SrC₂(конд); 3 — SrCl₂; 4 — SrCl; 5 — Sr

Распределения цезия по фазам показано на рис. 7. В пределах 370—470 К цезий находится в конденсированном состоянии в виде соединения CsCl. Дальнейшее нагревание 470—570 К приводит

к образованию паров CsCl и Cs. В температурном интервале 670—2070 К преобладает пар CsCl. При температурах 2070—3270 К происходит повышение концентрации пара Cs и уменьшения пара CsCl.

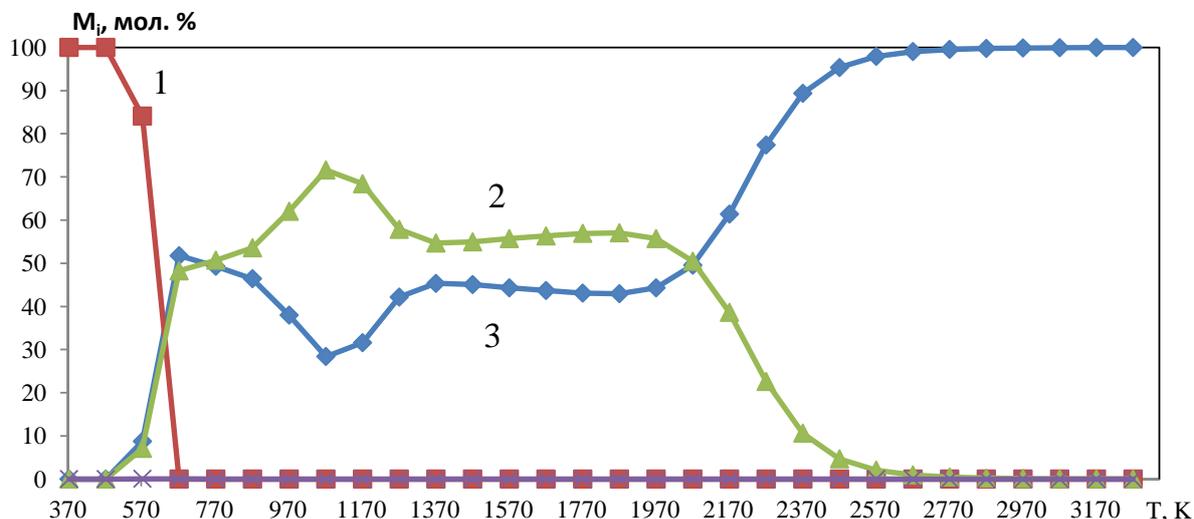


Рис. 7. Распределение цезия по фазам:
1 — CsCl(конд); 2 — CsCl; 3 — Cs

Из баланса азота, показанного на рис. 8, можно сделать вывод, что концентрация азота в виде газообразного соединения N₂ во всем температурном интервале преобладает и составляет около 0.99 атм.

При высоких температурах наблюдается рост концентрации газообразных соединений углерода и азота в виде CN, C₂N₂.

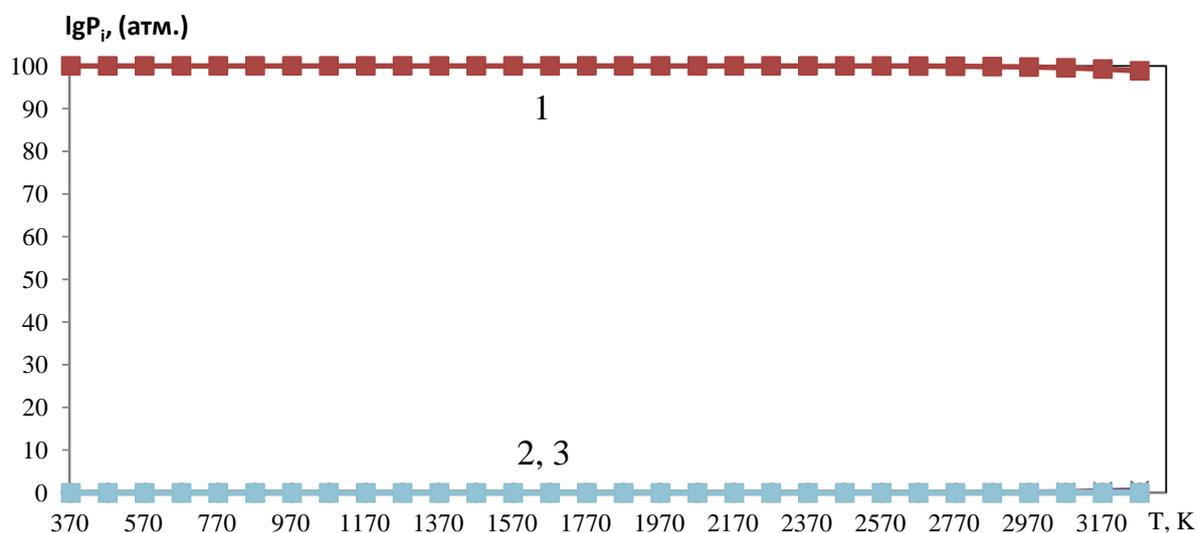


Рис. 8. Распределение азота по фазам:
1 — N₂; 2 — C₂N₂; 3 — CN

Описание реакций проводилось на основе графиков распределения баланса радионуклидов с выделением температурных интервалов протекания реакций.

В рассматриваемой системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на шесть групп (табл. 3).

Таблица 3. Реакции, протекающие в рассматриваемой системе

№	Наименование группы	Реакция
1	2	3
1	Термическое испарение конденсированных веществ:	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl}_2$
		$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl}_2$
		$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl}_2$
		$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{CsCl}$
		$3\text{C}_{(\text{конд})} = \text{C}_3$
2	Термическая диссоциация протекающая в паровой фазе:	$\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$
		$\text{BeCl}_2 = \text{BeCl} + \text{Cl}$
		$\text{Ni}_3\text{C} = 3\text{Ni} + \text{C}_{(\text{конд})}$
		$\text{SrC}_2 = \text{Sr} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$
		$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$
		$\text{SrCl} = \text{Sr} + \text{Cl}$
		$\text{CsCl} = \text{Cs} + \text{Cl}$
		$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$
		$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$
		$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$
		$2\text{ClCN} = 2\text{Cl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2$
		$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$
		$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$
$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$		
3	Химическая реакция протекающая между конденсированным веществом и газом (паром):	$\text{BeCl}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + 2\text{Cl}$
		$\text{BeCl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + \text{Cl}$
		$\text{Be} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2$
		$\text{N}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = 2\text{CN}$
		$2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$
4	Химическая реакция протекающая между веществами в газо-паровой фазе:	$\text{Be}_3\text{N}_2 + 6\text{Cl} = 3\text{BeCl}_2 + \text{N}_2$
		$\text{Be}_3\text{N}_2 + 3\text{Cl} = 3\text{BeCl} + \text{N}_2$
		$\text{Sr} + \text{Cl} = \text{SrCl}$
		$\text{Cs} + \text{Cl} = \text{CsCl}$

Окончание табл. 3

1	2	3
5	Термическое разложение твердых веществ	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{Sr} + 2\text{Cl}$
		$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{SrC}_2 + 2\text{Cl}$
		$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl} + \text{Cl}$
		$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{Cs} + \text{Cl}$
		$\text{CaC}_{2(\text{конд})} = \text{Ca} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$
		$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl} + \text{Cl}$
6	Химическая реакция протекающая между конденсированным веществами:	$3\text{Ni}_{(\text{конд})} + \text{C}_{(\text{конд})} = \text{Ni}_3\text{C}$
		$\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{конд})} + 6\text{C}_{(\text{конд})} = 3\text{CaC}_{2(\text{конд})} + \text{N}_2$

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия реакций. Для рассмотренных реакций

они представлены аналитическими уравнениями вида $\ln K_i = A_i + B_i(1/T)$. Коэффициенты A и B , входящие в уравнения для определения констант равновесия реакций, рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 4.

Таблица 4. Коэффициенты констант равновесия реакций

№	Реакция	ΔT , К	A	B	ΔA	ΔB
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$	1370—1770	-181404	62.12	444.798	0.239
2	$\text{Be}_3\text{N}_2 + 6\text{Cl} = 3\text{BeCl}_2 + \text{N}_2$	1370—1670	153196.2	-17.33	81.58	0.054
3	$\text{Be}_3\text{N}_2 + 3\text{Cl} = 3\text{BeCl} + \text{N}_2$	1370—1670	-68505.9	13.57	14009.3	8.78
4	$\text{BeCl}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + 2\text{Cl}$	1670—3200	2312.88	-8.77	55.72	0.024
5	$\text{BeCl}_2 = \text{BeCl} + \text{Cl}$	1770—2170	-64284.7	15.74	242.2	0.12
6	$\text{BeCl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + \text{Cl}$	2170—3200	-74877.2	22.44	153.84	0.058
7	$\text{Be} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2$	2170—3200	-26533.4	10.61	84.91	0.032
8	$3\text{Ni}_{(\text{конд})} + \text{C}_{(\text{конд})} = \text{Ni}_3\text{C}$	670—970	145295.4	-50.99	150.84	0.098
9	$\text{Ni}_3\text{C} = 3\text{Ni} + \text{C}_{(\text{конд})}$	1170—1570	-144965	50.74	190.33	0.13
10	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl}_2$	770—1170	-39002.6	32.63	104.51	0.111
11	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{Sr} + 2\text{Cl}$	770—1270	-147288	56.08	244.79	0.234
12	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl} + \text{Cl}$	770—1170	-88170	36.77	4248.33	4.51

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7
13	$\text{SrC}_2 = \text{Sr} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$	1170—1270	-29593.4	25.212	610.67	0.45
14	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$	1270—1470	-108688	23.52	32.95	0.015
15	$\text{Sr} + \text{Cl} = \text{SrCl}$	1470—2070	49925.64	-10.47	16.27	0.0096
16	$\text{SrCl} = \text{Sr} + \text{Cl}$	2070—2770	-50222.1	10.62	19.81	0.0083
17	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$	1870—2770	-108688	23.52	32.95	0.015
18	$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{Cs} + \text{Cl}$	470—670	-23281.4	-28.05	85.91	0.19
19	$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{CsCl}$	470—670	-23918.3	39.25	68.85	0.152
20	$\text{Cs} + \text{Cl} = \text{CsCl}$	670—1870	52934.64	2.854	139.36	0.087
21	$\text{CsCl} = \text{Cs} + \text{Cl}$	1070—2870	-52717.9	-2.93	256.4	0.12
22	$\text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{конд})} + 6\text{C}_{(\text{конд})} =$ $= 3\text{CaC}_{2(\text{конд})} + \text{N}_2$	570—1070	-33471.3	35.86	140.86	0.18
23	$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl}_2$	970—1270	-32282.7	14.74	415.38	0.32
24	$\text{CaC}_{2(\text{конд})} = \text{Ca} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$	1070—1570	-26678.3	8.08	257.77	0.2
25	$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$	1070—1570	-90706.8	28.2	155.91	0.11
26	$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl} + \text{Cl}$	1270—1570	-89025	27.04	239.6	0.14
27	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$	1570—2070	-109497	24.77	104.2	0.05
28	$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$	1570—2070	-49262.3	59.15	10.6	0.033
29	$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl}_2$	973—1373	-32489.2	15.58	499.5	0.44
30	$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$	1373—2073	-60146	14.11	14.64	0.0087
31	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$	1873—2473	-1095587	24.81	21.64	0.01
32	$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$	2073—2673	-49651.7	10.8	20.4	0.0087
33	$2\text{ClCN} = 2\text{Cl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2$	770—970	-40462.4	52.64	4196.8	4.87
34	$\text{N}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = 2\text{CN}$	2850—3350	-104926	23.61	88.45	0.053
35	$3\text{C}_{(\text{конд})} = \text{C}_3$	2373—3373	-96563	24.11	124.16	0.045
36	$2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$	2373—3373	-37449.6	5.516	12.974	0.0047

На рис. 9—12 представлены зависимости константы равновесия реакций от $1/T$ для четырех температурных интервалов, расположенные в ряд по убыванию величины $\ln K$ (табл. 5).

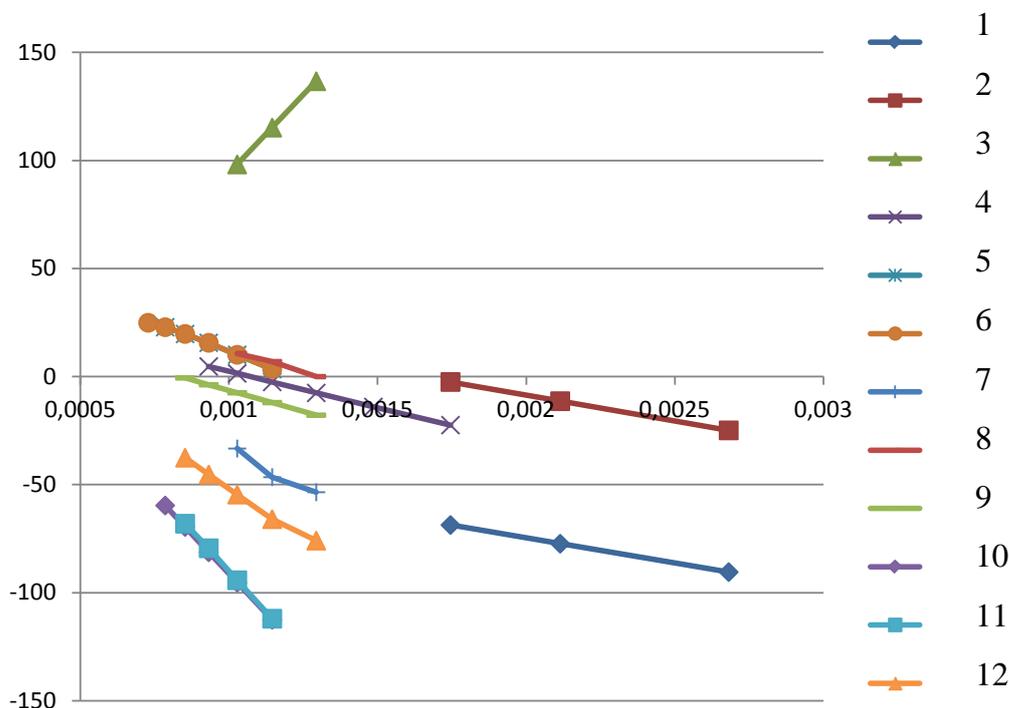


Рис. 9. Зависимость значений константы равновесия реакций от $1/T$ при температурах от 373 до 1473 К:

1 — $\text{CsCl(конд)} = \text{Cs} + \text{Cl}$; 2 — $\text{CsCl(конд)} = \text{CsCl}$; 3 — $3\text{Ni(конд)} + \text{C(конд)} = \text{Ni}_3\text{C}$; 4 — $\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{конд}) + 6\text{C(конд)} = 3\text{CaC}_2(\text{конд}) + \text{N}_2$;
 5 — $\text{CCl} = \text{Cl} + \text{C(конд)}$; 6 — $\text{C}_2\text{Cl} = \text{Cl} + 2\text{C(конд)}$; 7 — $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$; 8 — $2\text{ClCN} = 2\text{Cl} + 2\text{C(конд)} + \text{N}_2$; 9 — $\text{SrCl}_2(\text{конд}) = \text{SrCl}_2$;
 10 — $\text{SrCl}_2(\text{конд}) = \text{Sr} + 2\text{Cl}$; 11 — $\text{SrCl}_2(\text{конд}) = \text{Sr} + 2\text{Cl}$; 12 — $\text{SrCl}_2(\text{конд}) = \text{SrCl} + \text{Cl}$

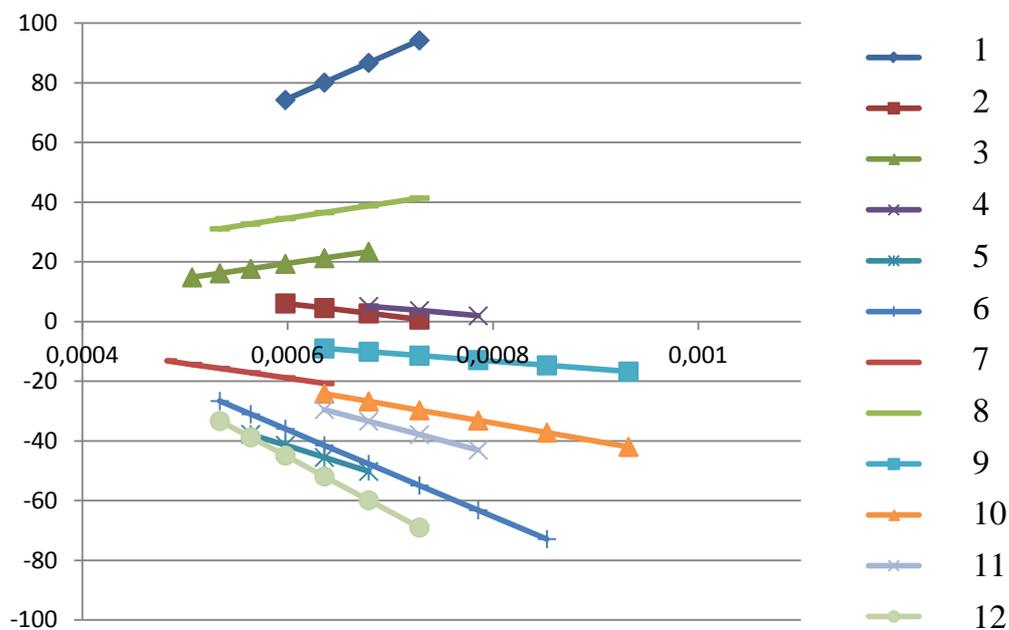


Рис. 10. Зависимость значений константы равновесия реакций от $1/T$ при температурах от 873 до 2073 К:

1 — $\text{Be}_3\text{N}_2 + 6\text{Cl} = 3\text{BeCl}_2 + \text{N}_2$; 2 — $\text{Be}_3\text{N}_2 + 3\text{Cl} = 3\text{BeCl} + \text{N}_2$; 3 — $\text{Sr} + \text{Cl} = \text{SrCl}$; 4 — $\text{SrC}_2 = \text{Sr} + 2\text{C(конд)}$; 5 — $\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$;
 6 — $\text{Ni}_3\text{C} = 3\text{Ni} + \text{C(конд)}$; 7 — $\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$; 8 — $\text{Cs} + \text{Cl} = \text{CsCl}$; 9 — $\text{CaC}_2(\text{конд}) = \text{Ca} + 2\text{C(конд)}$; 10 — $\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$;
 11 — $\text{CaCl}_2(\text{конд}) = \text{CaCl} + \text{Cl}$; 12 — $\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$

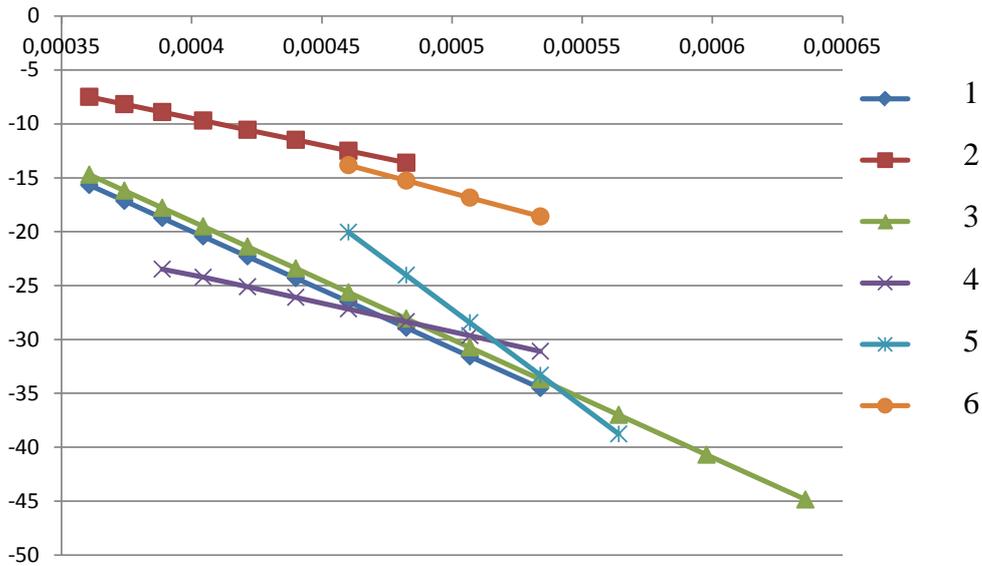


Рис. 11. Зависимость значений константы равновесия реакций от $1/T$ при температурах от 1573 до 2773 К:
 1 — $\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$; 2 — $\text{SrCl} = \text{Sr} + \text{Cl}$; 3 — $\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$; 4 — $\text{CsCl} = \text{Cs} + \text{Cl}$; 5 — $\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$; 6 — $\text{BeCl}_2 = \text{BeCl} + \text{Cl}$

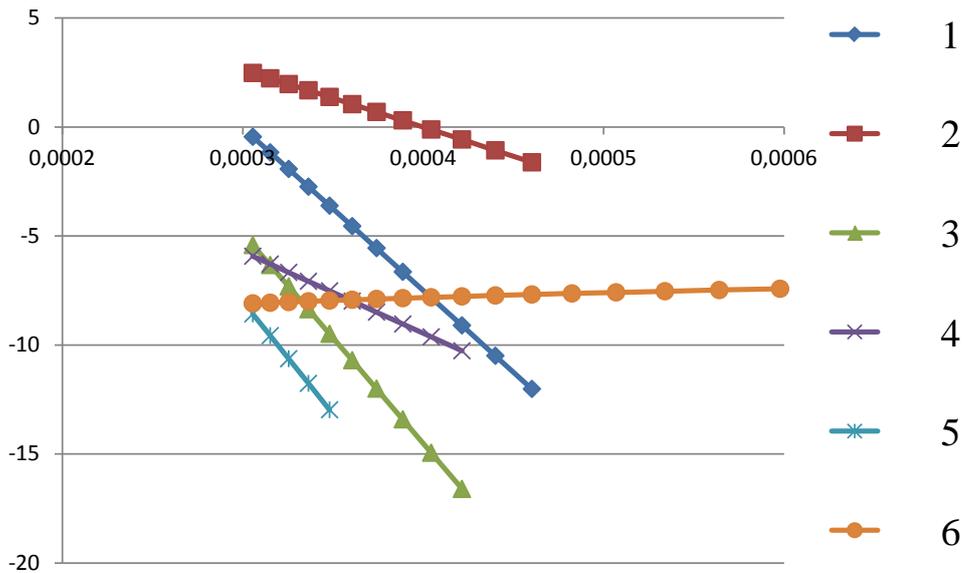


Рис. 12. Зависимость значений константы равновесия реакций от $1/T$ при температурах от 1673 до 3273 К:
 1 — $\text{BeCl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + \text{Cl}$; 2 — $\text{Be} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2$; 3 — $3\text{C}_{(\text{конд})} = \text{C}_3$; 4 — $2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$; 5 — $\text{N}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = 2\text{CN}$; 6 — $\text{BeCl}_2 + 2\text{C} = \text{BeC}_2 + 2\text{Cl}$

Таблица 5. Ряды констант равновесия реакций

№	Реакция
1	2
Температурный интервал: 373—1473 К	
1.	$3\text{Ni}_{(\text{конд})} + \text{C}_{(\text{конд})} = \text{Ni}_3\text{C}$
2.	$\text{C}_2\text{Cl} = \text{Cl} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$

Продолжение табл. 5

1	2
3.	$\text{CCl} = \text{Cl} + \text{C}_{(\text{конд})}$
4.	$2\text{ClCN} = 2\text{Cl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2$
5.	$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{C}_{(\text{конд})} = 3\text{CaC}_{2(\text{конд})} + \text{N}_2$
6.	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl}_2$
7.	$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{CsCl}$
8.	$\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$
9.	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrCl} + \text{Cl}$
10.	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{Sr} + 2\text{Cl}$
11.	$\text{CsCl}_{(\text{конд})} = \text{Cs} + \text{Cl}$
12.	$\text{SrCl}_{2(\text{конд})} = \text{SrC}_2 + 2\text{Cl}$
Температурный интервал: 873—2073 К	
13.	$\text{Be}_3\text{N}_2 + 6\text{Cl} = 3\text{BeCl}_2 + \text{N}_2$
14.	$\text{Cs} + \text{Cl} = \text{CsCl}$
15.	$\text{Sr} + \text{Cl} = \text{SrCl}$
16.	$\text{SrC}_2 = \text{Sr} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$
17.	$\text{Be}_3\text{N}_2 + 3\text{Cl} = 3\text{BeCl} + \text{N}_2$
18.	$\text{CaC}_{2(\text{конд})} = \text{Ca} + 2\text{C}_{(\text{конд})}$
19.	$\text{CaCl} = \text{Ca} + \text{Cl}$
20.	$\text{CaCl}_2 = \text{CaCl} + \text{Cl}$
21.	$\text{CaCl}_{2(\text{конд})} = \text{CaCl} + \text{Cl}$
22.	$\text{Ni}_3\text{C} = 3\text{Ni} + \text{C}_{(\text{конд})}$
23.	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$
24.	$\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$
Температурный интервал: 1573—2773 К	
25.	$\text{SrCl} = \text{Sr} + \text{Cl}$
26.	$\text{BeCl}_2 = \text{BeCl} + \text{Cl}$
27.	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + 2\text{Cl}$
28.	$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + 2\text{Cl}$
29.	$\text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{Be} + \text{N}_2$
30.	$\text{CsCl} = \text{Cs} + \text{Cl}$

1	2
Температурный интервал: 1673—3273 К	
31.	$\text{Be} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2$
32.	$\text{BeCl} + 2\text{C}_{(\text{конд})} = \text{BeC}_2 + \text{Cl}$
33.	$3\text{C}_{(\text{конд})} = \text{C}_3$
34.	$2\text{C}_{(\text{конд})} + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$
35.	$\text{BeCl}_2 + 2\text{C} = \text{BeC}_2 + 2\text{Cl}$
36.	$\text{N}_2 + 2\text{C}_{(\text{конд})} = 2\text{CN}$

ВЫВОДЫ

Методом термодинамического моделирования определено поведение радионуклидов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Выявлены основные реакции и определены их константы равновесия. Данные сведения необходимы для оценки возможных последствий запроектных аварий реакторов без разрушения реакторного пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портал «Профессионально об энергетике будущего и настоящего». Режим доступа: <http://www.energyfuture.ru> (дата обращения: 12.11.2014).
2. Матвеев Л. В., Рудик А. П. *Почти все о ядерном реакторе*. М.: Энергоатомиздат, 1990, с. 110—112.
3. Скачек М. А. *Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС*. М.: Изд. дом МЭИ, 2007, 448 с.
4. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G. // *J. of Nuclear Science and Technology*, 2005, vol. 42, № 10, pp. 869—876.
5. Микеев А. К. *Противопожарная защита АЭС*. М.: Энергоатомиздат, 1990, 285 с.
6. Электронная библиотека «Наука и жизнь». Режим доступа: <http://www.n-t.ru> (дата обращения: 10.04.2014).
7. Портал естественных наук. Режим доступа: <http://www.elm.e-science.ru> (дата обращения: 04.05.2014).
8. Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Пешков А. В., Алексеев С. Г. // *Пожаровзрывобезопасность*, 2014, т. 23, № 3, с. 58—64.
9. Барбин Н. М., Казанцев Г. Ф., Ватолин Н. Л. *Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах*. Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 180 с.
10. Barbin N., Terentiev D., Alekseyev S., Barbina T. // *Computational Materials Science*, 2013, vol. 66, pp. 28—33.

11. Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В., Алексеев С. Г. // *Перспективные материалы*, 2011, № 13, с. 859—864.

12. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Дальков М. П., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // *Техносферная безопасность*, интернет журнал, 2014, № 2 (3). Режим доступа: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>

13. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Дальков М. П., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // *Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14)*: в 2 т, Казань: Изд-во «Отечество», 2014, с. 206—208.

14. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Пешков А. В. // «Термодинамика и материаловедение», 9-й семинар СО РАН УрО РАН, посвященный памяти академика Ф. А. Кузнецова. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2014, с. 76—77.

15. Шавалеев М. Р., Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. // «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», труды конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых, Екатеринбург: УрО РАН, 2014, с. 332—335.

16. Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В., Алексеев С. Г. // *Прикладная физика*, 2012, № 3, с. 23—38.

17. Barbin N. M., Terentiev D. I., Alekseyev S. G. // *J. of Engineering Thermophysics*, 2011, vol. 20, № 3, pp. 308—314.

18. Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Борисенко А. В., Алексеев С. Г. // *Химическая физика и мезоскопия*, 2011, т. 13, № 3, с. 350—355.

19. Барбин Н. М. // *Химическая физика и мезоскопия*, 2008, т. 10, № 3, с. 354—360.

20. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах*. М.: Металлургия, 1994. 352 с.

COMPUTER ANALYSIS OF EQUILIBRIA IN COMPLEX SYSTEMS Be-Ni-Ca-Sr-Cs-C-Cl-N₂ AT TEMPERATURES FROM 373 TO 3273 K

©2015 N. M. Barbin¹, M. R. Shavaleev², D. I. Terentyev²

^{1,2}Ural State Agrarian University, Karl Liebknecht st., 42, 620075 Ekaterinburg, Russia

²Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, Mira st., 22, 620062 Ekaterinburg, Russia
e-mail: NMBarbin@mail.ru

Received 30.01.2015

Abstract. The behavior of Be, Ni, Ca, Sr, Cs, Cl radionuclides at heating of radioactive graphite in the nitrogen atmosphere is considered in the article. Investigation is executed by the computer thermodynamic modelling with using of the program TERRA.

Thermodynamic modelling consists in the thermodynamic analysis of the equilibrium state, which is characterized by the maximum entropy according to the second law of thermodynamics. Newton's method is used for numerical analysis. It provides finding successively better approximations to the roots (or zeroes) of a real-valued function at finish stages of the iterative process. The initial system is radioactive graphite—nitrogen.

The gas phase contains the nitrogen, and the condensed phase represents reactor black lead. Measuring is executed at initial pressure $P = 0.98 \cdot 10^5$ Pa (1 atmosphere) in the temperature interval of 370—3270 K with a step of 100 K. Concentration of components with not less than 10—10 are taken into consideration only. The spent computer thermodynamic modelling of system allows to define the phase allocation of radionuclides to the specified temperature band.

At 370—970 K chlorine preferentially is the form of condensed CaCl₂ (nearly 99 mole %). The further heating of system (970—1370 K) leads to reduction of concentration of condensed CaCl₂, and formation of vaporous CaCl₂. At temperatures from 1370 to 2070 K there is decomposition of CaCl₂ to CaCl, Cl. At $T > 2500$ K chlorine completely is the form of singlet gas Cl.

At temperature before 1400 K beryllium is the form Be₃N₂ in the condensed phase. The further growth of temperature leads to reduction of the content of a condensed phase and increase of concentration of Be, BeCl₂, BeC₂ in the vaporous phase.

In the temperature range of 1770—2170 K Be₃N₂ is not and prevalence of vapor Be (nearly 80 mole %) is observed. At the further increase of temperature (2370—3170 K) content of vapor Be reduces, and concentration of vapor BeC₂ increases.

At temperatures from 370 to 970 K calcium is the condensed phase. In the range of 370—770 K prevalence of Ca₃N₂ (nearly 60 mole %) and CaCl₂ (nearly 40 mole %) takes place. Growth of temperature (770—970 K) leads to reduction of concentrations of Ca₃N₂, CaCl₂, and to increase of content of CaC₂ to 60 (mole %). The further heating (970—3300 K) brings to occurrence of vapor Ca, CaCl₂, CaCl. At 2370—3300 K calcium is the vapor form.

At 370—570 K nickel completely is the condensed form. In the temperature range of 570—970 K formation of nickel carbide Ni₃C takes place, and at temperature 570—1200 K its concentration is nearly 100 mole %. The further heating (1200—1570 K) leads to formation of vapor Ni. In temperature range of 1570—3170 K vapor Ni is nearly 100 mole %.

At temperature from 370 to 970 K strontium preferentially is in the condensed form of SrCl₂. In the temperature interval of 970—1370 K concentration of condensed SrCl₂ and SrC₂ decreases to zero, and contents of vapor Sr, SrCl₂ and SrCl increase. In the temperature range of 1270—1970 K presence of vapor SrCl₂ (~ 50 mole %), Sr (~ 38 mole %), SrCl (~ 12 mole %) is observed. The further growth of temperature (1970—3270 K) leads to increase of concentration of vapor of metal strontium.

Caesium is the condensed form CsCl at 370—470 K. The further heating (470—570 K) leads to formation of vapor CsCl and Cs. In the temperature interval of 670—2070 K vapor CsCl prevails. At temperatures 2070—3270 K there is a strengthening of vapor Cs and diminutions of vapor CsCl. Results of research allow to define phase allocation of radionuclides and to estimate possible danger at loss of tightness of reactor space for the personnel and environment.

Keywords: thermodynamic modeling of the equilibrium constant, radioactive graphite, radionuclides, heating, burning.

REFERENCES

1. Portal «Professional'no ob energetike budushchego i nastoyashchego» [Professionally Energy of the future and the present]. Available at: <http://www.energyfuture.ru> (Accessed 12 November 2014).
2. Matveev L. V., Rudik A. P. *Pochti vse o yadernom reaktore* [Almost all of the nuclear reactor]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990, pp. 110—112.
3. Skachek M. A. *Obrashchenie s otrabotannym yadernym toplivom i radioaktivnymi otkhodami AES* [Management of spent nuclear fuel and radioactive waste nuclear power]. Moscow, Izd. dom MEI Publ., 2007, 448 p.
4. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G. *J. of Nuclear Science and Technology*, 2005, vol. 42, no. 10, pp. 869—876. DOI: 10.1080/18811248.2005.9711038
5. Mikeev A. K. *Protivopozharnaya zashchita AES* [Fire protection NPP]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990, 285 p.
6. Elektronnaya biblioteka «Nauka i zhizn'» [Science and Life]. Available at: <http://www.n-t.ru> (Science and Life 10 March 2014).
7. Portal estestvennykh nauk. Available at: <http://www.elm.e-science.ru> (Accessed 04. May. 2014).
8. Barbin N. M., Terent'ev D. I., Peshkov A. V., Alekseev S. G. *Pozharovzryvbezopasnost'* [Fire and explosion safety], 2014, vol. 23, no. 3, pp. 58—64.
9. Barbin N. M., Kazantsev G. F., Vatolin N. L. *Pererabotka vtorichnogo svintsovogo syr'ya v ionnykh solevykh rasplavakh* [Secondary lead raw materials in ionic salt melts]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2002, 180 p.
10. Barbin N., Terentiev D., Alekseyev S., Barbina T. *Computational Materials Science*, 2013, vol., 66, pp. 28—33. DOI:10.1016/j.commatsci.2012.06.013
11. Terent'ev D. I., Barbin N. M., Borisenko A. V., Alekseev S. G. *Journal Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2011, no. 13, pp. 859—864.
12. Shavaleev M. R., Barbin N. M., Dal'kov M. P., Terent'ev D. I., Alekseev S. G. *Tekhnosfernaya bezopasnost'*: internet zhurnal, 2014, no. 2 (3). Available at: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>
13. Shavaleev M. R., Barbin N. M., Dal'kov M. P., Terent'ev D. I., Alekseev S. G. *Materialy XIV Rossiiskoi konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiem) po teplofizicheskim svoistvam veshchestv (RKTS-14): v 2 t.* Kazan': Izdvo «Otechestvo» Publ., 2014, pp. 206—208.
14. Shavaleev M. R., Barbin N. M., Peshkov A. V. «Termodinamika i materialovedenie» [Thermodynamics and Materials], *Proc. of the 9-i seminar SO RAN UrO RAN, posvyashchennyi pamyati akademika F. A. Kuznetsova*, Novosibirsk, INKh SO RAN Publ., 2014, pp. 76—77.
15. Shavaleev M. R., Barbin N. M., Terent'ev D. I., Alekseev S. G. *Trudy Kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i elementami shkoly molodykh uchenykh «Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy»* [Basic research and application development processes of processing and utilization of man-made structures], Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2014, pp. 332—335.
16. Terent'ev D. I., Barbin N. M., Borisenko A. V., Alekseev S. G. *Prikladnaya fizika*, 2012, no. 3, pp. 23—38.
17. Barbin N. M., Terentiev D. I., Alekseyev S. G. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2011, vol. 20, no. 3, pp. 308—314.
18. Terent'ev D. I., Barbin N. M., Borisenko A. V., Alekseev S. G. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 350—355.
19. Barbin N. M. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, 2008, vol. 10, no. 3, pp. 354—360.
20. Vatolin N. A., Moiseev G. K., Trusov B. G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature systems]. M.: Metallurgiya, 1994. 352 s.

Барбин Николай Михайлович — д. т. н., к. х. н., заведующий кафедрой химии, Уральский государственный аграрный университет, с. н. с., Уральский институт ГПС МЧС России; тел.: +7(922) 2227811, e-mail: NMBarbin@mail.ru

Шавалеев М. Р. — преподаватель кафедры пожарной тактики и службы, Уральский институт ГПС МЧС России

Терентьев Дмитрий Иванович — к. х. н., доцент кафедры физики и теплообмена, Уральский институт ГПС МЧС России

Алексеев Сергей Геннадьевич — к. х. н., с. н. с., Уральский институт ГПС МЧС России

Barbin Nikolay M. — Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Head of Chemistry Department, Ural State Agrarian University, Senior Researcher, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia; ph.: +7(922) 2227811, e-mail: NMBarbin@mail.ru

Shavaleev M. R. — Lecturer of the Fire Service and Tactics Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia

Terentyev Dmitry I. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Physics and Heat Transfer Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia

Alexeev Sergey G — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia