

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МАССИВНЫХ ОБРАЗЦОВ СВИНЦА В ВОДОКИСЛОРОДНОМ ФЛЮИДЕ

О.Н. Федяева — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0003-3088-5404. Эл. почта: fedyaeva@itp.nsc.ru (*для переписки*)

А.П. Гребенников — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0009-0003-4136-1849. Эл. почта: a.grebennikov1@g.nsu.ru

А.А. Востриков — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0001-6177-4876. Эл. почта: vostrikov@itp.nsc.ru

©2023 г. Поступила в редакцию 07.07.2023 г. Прошла рецензирование 22.07.2023 г.
Принята к публикации 22.07.2023 г.

Представлены результаты исследования окисления массивных образцов свинца кислородом, водяным паром, водокислородной смесью и раствором пероксида водорода при нагреве реактора со скоростью 1 К/мин до 873 К в условиях высокой плотности реагентов ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 4,58$ и $\rho_{\text{O}_2} \leq 0,58$ моль/дм³). Наименьший прирост массы образцов зарегистрирован при окислении свинца водяным паром и кислородом, а наибольший — смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Из временных зависимостей температуры и давления реакционной смеси следует, что окисление свинца смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ заметно ускоряется при $T > 425$ К. Увеличение содержания O_2 в смеси и снижение плотности водяного пара интенсифицируют окисление. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в составе продуктов окисления свинца смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ преобладает Pb_3O_4 (сурик). Установлено, что размер и морфология частиц продукта окисления свинца зависят от состава реакционной смеси. Обсуждаются механизмы окисления.

Ключевые слова: свинец, окисление, водокислородный флюид, пероксид водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Окисление свинца представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес из-за его широкого применения в электронике и электротехнике [1, 2], а также в качестве жидкометаллического теплоносителя в атомной энергетике [3–5]. Одна из проблем использования свинца в качестве теплоносителя — его химическая активность по отношению к воде и кислороду при рабочих значениях температуры (583–773 К) и давления (≤ 10 МПа) [3–5]. При попадании воды и кислорода в контур теплоносителя образуются примеси в виде оксидов, что приводит к ухудшению отвода тепла из активной зоны реактора и, как следствие, к сокращению ресурса работы установки [6, 7].

Анализ литературы показывает, что кинетика и механизмы окисления свинца кислородом изучены в деталях, однако имеются лишь фрагментарные данные по его взаимодействию с водяным паром. Данные по окислению свинца водокислородным флюидом при повышенных температурах и давлениях нами не обнаружены. Согласно [8], скорость окисления твердого свинца кислородом (500–580 К, давление O_2 225 кПа) описывается параболическим уравнением.

Из результатов [9] следует, что при $T < 673$ К скорость окисления жидкого свинца ($T_{пл} = 600,6$ К) описывается кубическим уравнением, а при $T \geq 673$ К — параболическим. В работе [10] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в составе продуктов окисления свинца кислородом идентифицированы PbO , PbO_2 и Pb_3O_4 , а также установлено, что при $T < T_{пл}$ преимущественно образуется орторомбический PbO , а при $T > T_{пл}$ — тетрагональный PbO . При исследовании начальных стадий окисления свинца обнаружено [11], что чистые кристаллиты устойчивы к окислению при 370 К, однако формирование центров зародышеобразования поверхностными примесями ускоряет анизотропный рост пленок орторомбического PbO . В работе [12] показано, что адсорбция O_2 на поверхности $Pb(111)$ происходит уже при 90 К, а формирующиеся при этом кластеры кислорода могут выступать в качестве центров зародышеобразования при дальнейшем окислении. Авторами [13] отмечено, что заметное окисление свинца кислородом начинается при $T \geq 373$ К и включает три стадии:

- хемосорбцию и диссоциацию молекулы O_2 на поверхности свинца;
- диффузию атомарного кислорода в решетке и образование зародышей оксидной фазы;
- кристаллизацию и рост оксидной фазы.

Согласно [13], энергия связи $Pb-O$ монотонно возрастает с увеличением степени покрытия свинца кислородом, а связь имеет смешанный ионно-ковалентный характер. Окисление свинца водяным паром с образованием $Pb(OH)_2$ при комнатной температуре зарегистрировано лишь в присутствии O_2 , исходя из чего авторы [10] предположили, что процесс инициируется окислением свинца кислородом. По мнению авторов [14], заметное выделение H_2 в результате окисления жидкого свинца водяным паром может протекать при $T > 1073$ К и наличии кислорода в расплаве.

Цель работы — выявить особенности окисления массивных образцов свинца в водокислородном флюиде при высокой плотности реагентов и равномерном нагреве реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проведены с использованием трубчатого реактора (внутренний диаметр 3,0 см, объем 67,1 см³, толщина стенки 1,5 см), изготовленного из нержавеющей стали [15, 16]. Реактор размещали в печи, нагреваемой омическим нагревателем. Скорость нагрева регулировали термопрограмматором, оснащенным ПИД-регулятором и хромель-алюмелевой термопарой T_2 , установленной на внешней стенке реактора (рис. 1).

Температуру реактора дополнительно контролировали двумя хромель-алюмелевыми термопарами T_1 и T_3 , расположенными у его торцов. Температуру реакционной смеси измеряли платина-платинородиевой термопарой T_{in} (S-типа), введенной в центр реакционного объема через торец реактора. Основная часть термопары находилась в двухканальной оболочке, изготовленной из алундовой керамики. Давление реагентов измеряли мембранным тензодатчиком (предел измерения 40 МПа). Погрешность измерения температуры и давления составляет соответственно $\pm 1,5$ К и $\pm 0,03$ МПа. Временные зависимости температуры и давления регистрировали в цифровом виде с частотой 0,5 Гц. Реагенты подавали в вакуумированный реактор по капилляру, сваренному в

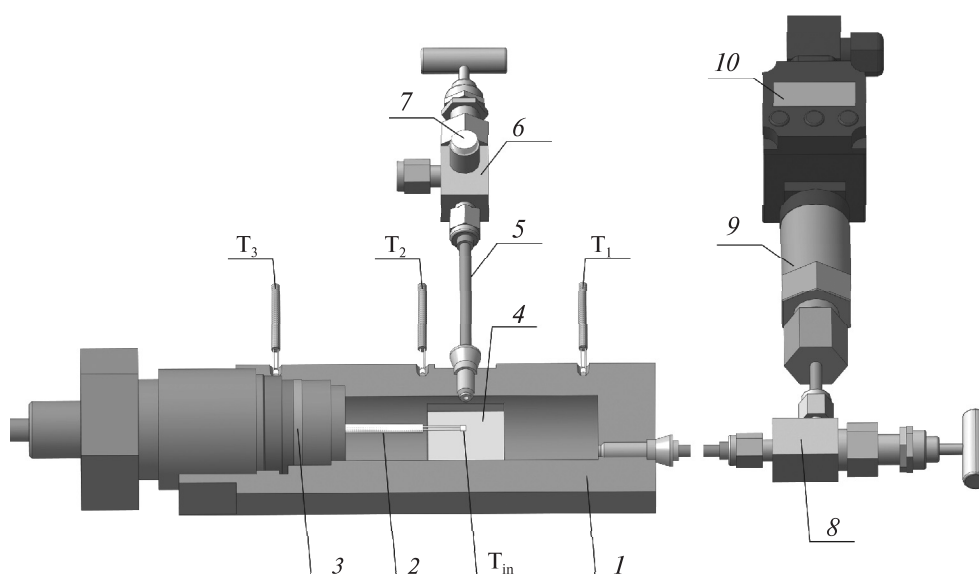


Рис. 1. Схематическое изображение реактора:

1 — реактор; 2 — двухканальная керамическая оболочка; 3 — медное уплотнение; 4 — ячейка с образцом свинца; 5 — капилляр для ввода реагентов; 6 — регулировочный вентиль; 7 — резиновая мембрана; 8 — запорный вентиль; 9 — мембранный датчик давления; 10 — индикатор-коммуникатор датчика давления; T_{in} — платина-платинородиевая термопара; T_1 , T_3 — контролирующие термопары; T_2 — управляющая термопара

центральную часть боковой стенки реактора, через регулировочный вентиль (рис. 1). Для подачи жидких реагентов использовали резиновую мембрану, установленную на штуцере вентиле. Объем реактора, находящегося внутри печи (реакционный объем V_r), равен $67,1 \text{ см}^3$, а объем реактора вне печи (датчик давления, канал ввода термопары T_{in} в реактор и капилляры, связывающий реактор с регулировочным вентилем подачи реагентов и запорным вентилем датчика давления V_p) составляет около $2,6 \text{ см}^3$. Перед каждым опытом внутреннюю поверхность реактора и поверхность лодочки для введения образцов металла в реактор пассивировали смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при 873 K .

В экспериментах использовали кислород (99,95 об. %), дистиллированную воду и водный раствор пероксида водорода (35 мас. %). Согласно сертификату, предоставленному поставщиком, суммарное содержание регламентируемых примесей (Ag, Cu, Zn, Bi, Sb, Fe, Tl, Hg, Cd, Ni) в образце свинца должно быть не более 0,0001 %. Однако из проведенного с помощью EDX-спектрометра анализа исследуемого образца свинца (рис. 2, цв. вкладка; табл. 1) следует, что содержание в нем примесей превышает заявленные показатели. Кроме элементов, приведенных в табл. 1, при анализе окисленных образцов свинца также обнаружено наличие в них Si, Sn, Fe и Cr. Отметим, что последние два элемента входят в состав нержавеющей стали и могли быть внесены в окисленные образцы в результате массопереноса от лодочки и/или стенки реактора.

Проведено пять опытов, порядок проведения которых был следующим. Образцы свинца в виде трапециевидных пластин (изготовлены из слитка, представляющего собой усеченный конус) толщиной 2–3 мм загружали в лодочку из нержавеющей стали (ширина 26 мм, длина 86 мм), которую

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, А.П. Гребенникова, А.А. Вострикова
«Особенности окисления массивных образцов свинца в водокислородном флюиде»

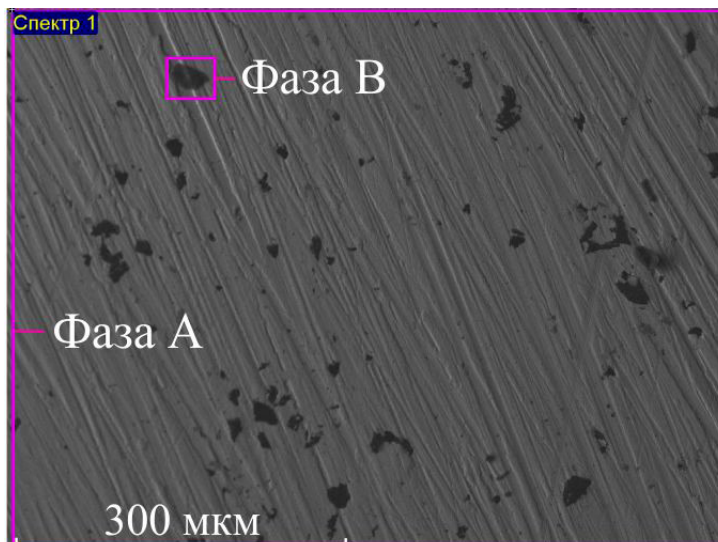


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности исследуемого образца свинца: А и В – области, для которых с помощью EDX-спектрометра проведен элементный анализ (результаты приведены в табл. 1)



Рис. 3. Фотографии образцов свинца, окисленного в среде кислорода O₂ (а); H₂O (б); смесей H₂O/O₂ (в, г) и H₂O/H₂O₂ (д)

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, А.П. Гребенникова, А.А. Вострикова
«Особенности окисления массивных образцов свинца в водокислородном
флюиде»

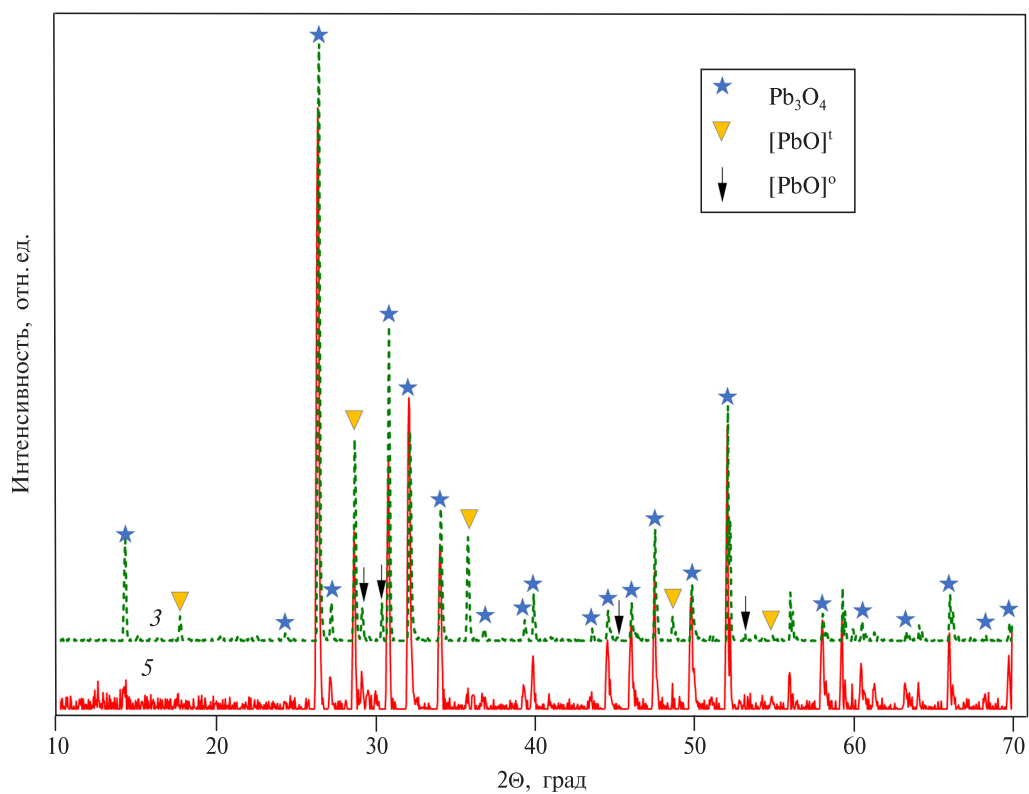


Рис. 4. Дифрактограммы образцов окисленного свинца в опытах 3 и 5:
Pb₃O₄ — сурик (тетрагональный, PDF 04-007-2162); [PbO]^t — глет (тетрагональный, PDF 00-005-0561);
[PbO]^o — массicot (орторомбический, PDF 04-013-9603)

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, А.П. Гребенникова, А.А. Вострикова
 «Особенности окисления массивных образцов свинца в водокислородном флюиде»

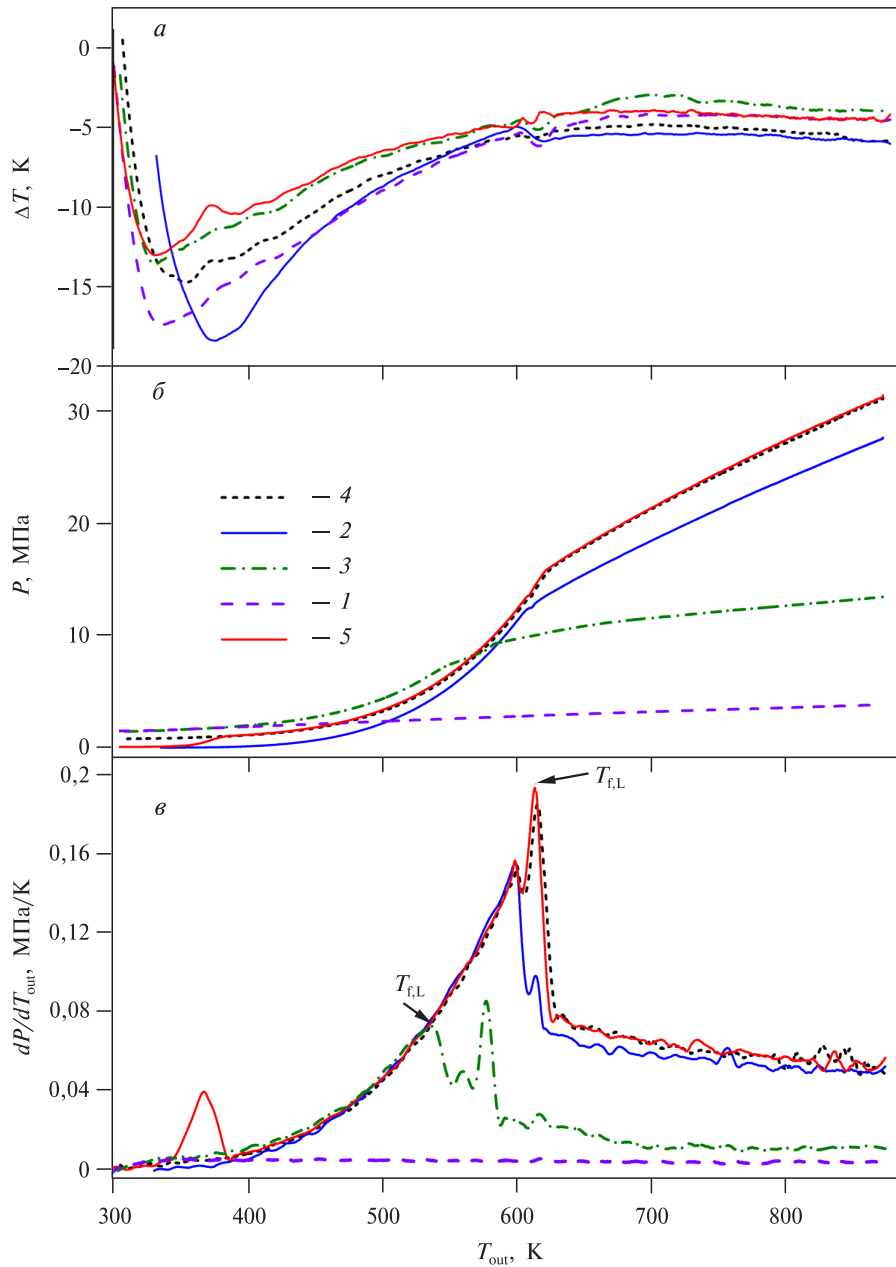


Рис. 7. Температурные зависимости разности температуры $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ (a), общего давления P (б) и производной dP/dT_{out} (в), полученные при окислении свинца в среде O_2 (1), H_2O (2), смесей H_2O/O_2 (3, 4) и H_2O/H_2O_2 (5); нумерация кривых соответствует номерам опытов в табл. 2

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, А.П. Гребенникова, А.А. Вострикова
 «Особенности окисления массивных образцов свинца в водокислородном
 флюиде»

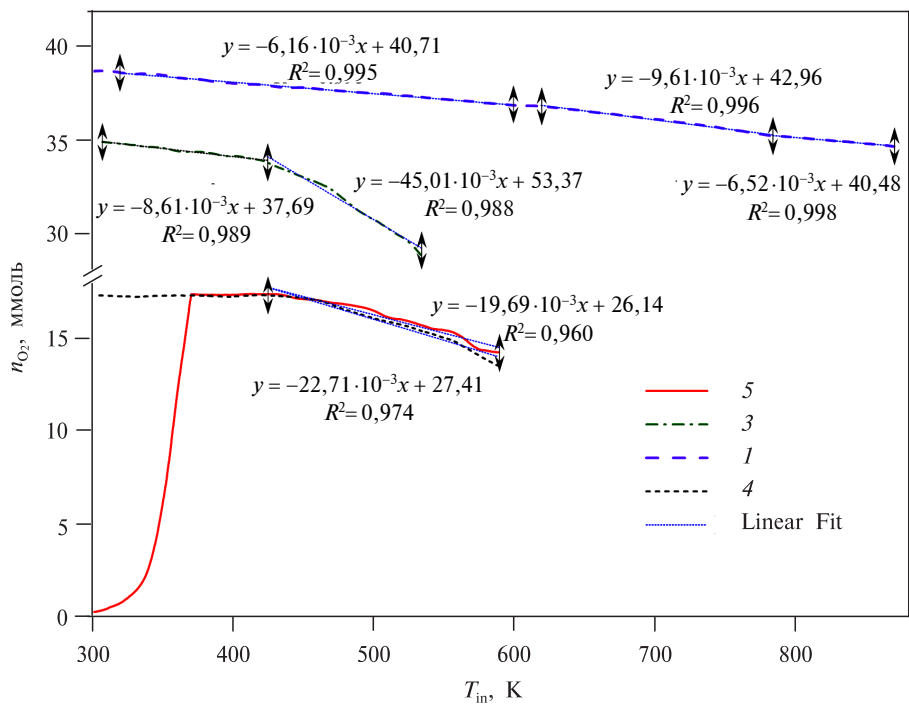


Рис. 8. Температурные зависимости количества кислорода в реакционном объеме, полученные при окислении свинца в среде O_2 (1), смесях H_2O/O_2 (3, 4) и H_2O/H_2O_2 (5); нумерация кривых соответствует номерам опытов в табл. 2

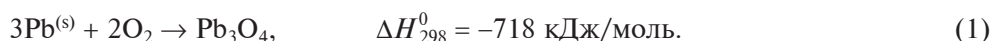
Таблица 1

Элементный состав выделенных областей поверхности исследуемого образца свинца
(см. рис. 2, цв. вкладка)

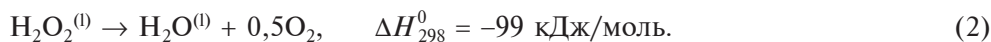
Выделенная область	Содержание элементов, мас.%						
	Pb	Ni	Cu	Na	Al	Ca	Bi
Фаза А	97,99	1,47	0,54	—	—	—	—
Фаза В	40,03	—	—	0,19	0,12	0,16	6,02

устанавливали вдоль оси реактора. Оксидный слой с поверхности пластин удаляли с помощью касторового масла. Для предотвращения повторного окисления металла, очищенные пластины хранили под слоем ацетона и размещали в лодочке при непрерывной продувке азотом. Остаточное количество азота откачивали из реактора с помощью форвакуумного насоса. В опытах 1 и 2 в реактор при комнатной температуре подавали определенное количество кислорода или воды соответственно, после чего реактор нагревали со скоростью 1,0 К/мин до 873 К. В опытах 3—5 для предотвращения попадания O₂ или H₂O₂ в непрогретаемые объемы их предварительно заполняли водой. Для этого в реактор через резиновую мембрану с помощью шприца вводили определенное количество воды ($V_w + V_p$), затем реактор нагревали до температуры $T_2 = 403$ К и термостатировали в течение 45 мин. За это время часть воды переконденсируется в непрогретаемые объемы. После охлаждения реактора до 303 К в опытах 3 и 4 в него подавали O₂ до заданного давления, а в опыте 5 — определенное количество раствора H₂O₂. Затем реактор нагревали со скоростью 1,0 К/мин до 873 К. В опытах 1 и 3—5 давление газа измеряли датчиком давления 9 (рис. 1). После отключения нагрева реактор охлаждался в печи до комнатной температуры более 12 ч.

Количество кислорода в реакционной смеси выбрано из условия частичного (~20 и 40 мас. %) окисления свинца с учетом стехиометрических коэффициентов реакции:



Количество раствора H₂O₂ (плотность 1,133 г/см³), загружаемого в реактор, выбрано из условия окисления ~20 % металла кислородом, образующимся при реакции



Здесь и ниже термодинамические величины рассчитаны с помощью справочных данных [17]; верхние индексы (s), (l) и (g) соответствуют твердому, жидкому и газообразному состоянию вещества.

Величины массы m_{Pb} и площади S_{Pb} образцов свинца, объема воды V_w , давления $P_{\text{O}_2}^0$ и количества $n_{\text{O}_2}^0$ кислорода, введенных в реакционный объем, мольного отношения $n_w/n_{\text{O}_2}^0$, прироста массы образцов свинца Δm_{Pb} ; остаточного давления $P_{\text{O}_2}^f$ и количества кислорода $n_{\text{O}_2}^f$ после опыта, доли прореагировавшего кислорода $\alpha_{\text{O}_2} = 100(n_{\text{O}_2}^0 - n_{\text{O}_2}^f)/n_{\text{O}_2}^0$, приведены в табл. 2. Упомянутая величина S_{Pb} включает площадь верхней грани и боковых торцов пластины, так как было визуально определено, что нижняя грань пластины, контактирующая с поверхностью лодочки, не подвергалась окислению. Величины $n_{\text{O}_2}^0$ и

Таблица 2

Условия и результаты опытов

№ опыта	Окислитель	m_{Pb} , г	S_{Pb} , см ²	V_w , см ³	$P_{O_2}^0$, МПа	$n_{O_2}^0$, ммоль	$n_w/n_{O_2}^0$	Δm_{Pb} , мг	$P_{O_2}^f$, МПа	$n_{O_2}^f$, ммоль	α_{O_2} , мольн. %
1	O ₂	28,4985	12,50	—	1,44	38,8	—	32,7	1,40	34,8	10,3
2	H ₂ O	23,3864	12,48	4,9	—	—	—	2,4	—	—	—
3	H ₂ O/O ₂	34,2503	16,64	1,5	1,42	35,1	2,3	677,5	0,55	13,8	60,7
4	H ₂ O/O ₂	27,6551	14,23	4,9	0,74	17,2	15,8	121,4	0,53	12,7	26,2
5	H ₂ O/H ₂ O ₂	25,8615	14,02	4,9	—	17,4	15,6	119,4	0,54	12,9	26,7

Величина $P_{O_2}^f$ соответствует давлению при температуре 298 К.

Величины V_w , $n_{O_2}^0$ и $n_w/n_{O_2}^0$ в опыте 5 рассчитаны исходя из количеств воды ($V_{H_2O} = 2,1$ см³) и раствора пероксида водорода ($V_{H_2O_2} = 3,0$ см³, $\rho = 1,133$ г/см³) в объеме реактора.

$n_{O_2}^f$ рассчитаны с помощью справочных данных [18], исходя из измеренных величин давления, температуры и объема реактора V_g , свободного для газа. При расчетах плотность твердого свинца и нержавеющей стали приняты равными соответственно 11,34 и 7,92 г/см³.

Величина $n_{O_2}^0$ для опыта 5 рассчитана, исходя из объемов воды ($V_{H_2O} = 2,1$ см³) и раствора H₂O₂ ($V_{H_2O_2} = 3,0$ см³), введенных в реактор: в растворе H₂O₂ содержится 2,2 см³ воды, при разложении H₂O₂ по реакции (2) образуется 17,4 ммоль O₂ и 0,6 см³ воды, следовательно, количество воды в реакционном объеме (V_w) составляет 4,9 см³.

Морфологию и элементный состав поверхности образцов окисленного свинца определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N, оснащенного EDX-спектрометром. Фазовый состав образцов определяли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра X'TRA Thermo (вертикальный гониометр $\theta/2\theta$ -геометрии, $\lambda(CuK_{\alpha}) = 0,15418$ нм) с линейным полупроводниковым детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотографии образцов окисленного свинца показаны на рис. 3 (цв.вкладка). Видно, что при наличии O₂ в реакционной смеси (опыты 1 и 3–5) образцы сохраняют форму трапеции (рис. 3а и 3в–д), тогда как в отсутствие O₂ (опыт 2) образец свинца имеет форму капли (рис. 3б). Это объясняется тем, что окисление свинца кислородом начинается при $T < T_{пл}$ (см. ниже), и формирующийся оксидный слой препятствует растеканию жидкого свинца. Согласно данным [10], наличие желтоватого налета на поверхности свинца, окисленного водяным паром (рис. 3в опыт 2), указывает на образование орторомбического PbO, однако светлый налет по периметру образца обусловлен, по-видимому, окислением примесей. Оксидный слой на поверхности образцов, окисленных кислородом (опыт 1), смесью H₂O/O₂ (опыты 3, 4) и раствором H₂O/H₂O₂ (опыт 5), имеет оранжево-красную окраску (рис. 3а и 3в–д). Согласно приведенным на рис. 4 (цв.вкладка) данным РФА, основным компонентом продуктов окисления, полученных в опытах 3 и 5, является

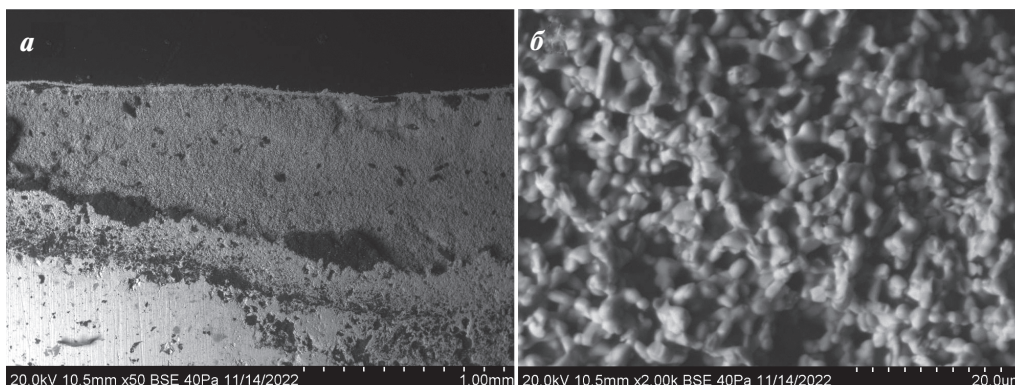


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) поперечного среза образца свинца (*а*), окисленного в среде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (опыт 3), и фрагмента его оксидного слоя (*б*)

тетрагональный Pb_3O_4 , также в незначительных количествах содержатся тетрагональный и орторомбический PbO , что согласуется с результатами [10].

Как видно на рис. 3 (цв. вкладка), оксидный слой неравномерно распределен по поверхности образцов, и это распределение носит случайный характер. Из анализа СЭМ-изображений поперечного среза образцов окисленного свинца, один из которых показан на рис. 5*а*, следует, что толщина окисленного слоя изменяется от ~ 200 нм до 1,5 мм. Принимая во внимание данные [11], можно предположить, что неравномерное окисление свинца вызвано наличием в нем примесей. Важно отметить, что после опытов 3–5 на внутренней поверхности ячейки, в т.ч. на ее вертикальных стенках, наблюдался красно-коричневый налет оксида свинца. Отсутствие такого налета в опыте 1, позволяет заключить, что его появление в опытах 3–5 является, прежде всего, результатом массопереноса оксида с поверхности окисленного металла в водной среде. Поскольку давление насыщенного пара свинца при 800 К равно 54 мПа [19], вклад газофазного окисления в формирование этого налета был незначительным.

СЭМ-изображения поверхности образцов окисленного свинца показаны на рис. 6. Видно, что размер частиц оксида и их морфология зависят от состава реакционной смеси. Частицы, синтезированные при окислении свинца кислородом, имеют размер 1–3 мкм и округлую форму, часть из них характеризуется наличием кратеров диаметром до 2 мкм (рис. 6*в*). Последнее характерно для окисления металлов, имеющих низкую температуру плавления, и является следствием сублимации его паров и анизотропного роста кристаллов оксида [20, 21]. Окисление свинца водяным паром приводит к образованию частиц неправильной формы размером от 0,2 до 30 мкм (рис. 6*б*). Частицы, полученные при окислении смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ в опыте 3, имеют округлую форму, их размер изменяется от 1 до 8 мкм (рис. 6*в*). Эти частицы формируют пористый слой, проницаемый для окислителя; часть из них входит в состав агломератов (рис. 5*б* и 6*в*). Увеличение плотности водяного пара и уменьшение содержания O_2 в смеси (опыт 4) приводят к образованию анизотропных пластинчатых кристаллов длиной до 50 мкм (рис. 6*г*). Однако при окислении свинца раствором $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (опыт 5) при близком отношении $n_{\text{w}}/n_{\text{O}_2}^0$ (табл. 2) наряду с пластинчатыми кристаллами образуются стержни длиной до 40 мкм (рис. 6*е*) и мелкие частицы неправильной формы размером ~ 1 мкм (рис. 6*д*).

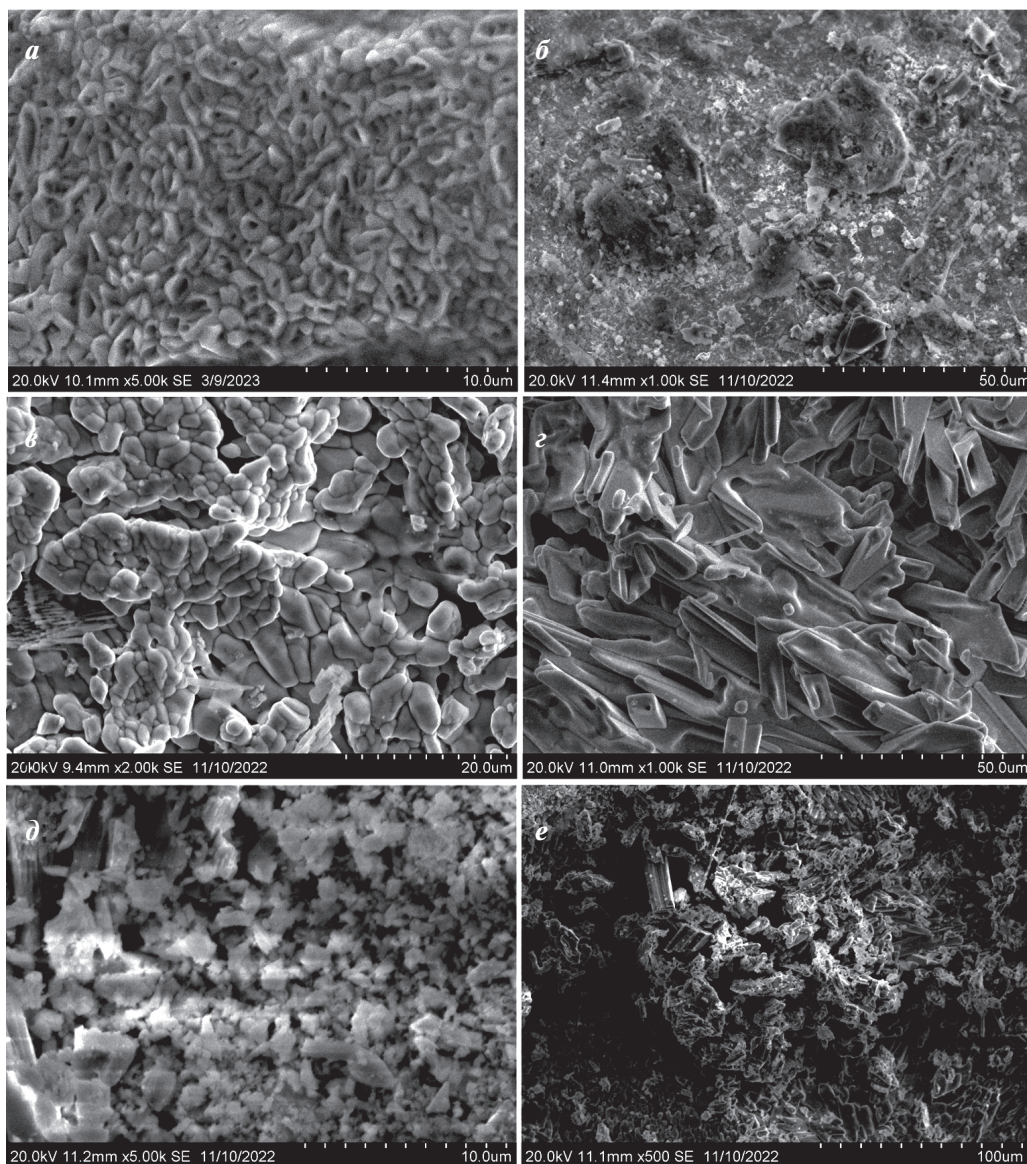
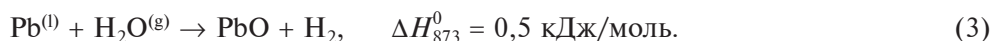


Рис. 6. Микрофотографии (СЭМ) поверхности образцов свинца, окисленного в среде O_2 (а), H_2O (б), смесей H_2O/O_2 (в, д) и H_2O/H_2O_2 (д, е)

Данные табл. 2 показывают, что наименьший прирост массы образцов Δm_{Pb} зарегистрирован при окислении свинца водяным паром и кислородом отдельно, а наибольший — в среде H_2O/O_2 при мольном отношении $n_W/n_{O_2}^0 = 2,3$. Увеличение отношения $n_W/n_{O_2}^0$ приводит к уменьшению Δm_{Pb} . Причем замена кислорода на H_2O_2 в качестве окислителя не оказывает влияния на эту величину. Это объясняется тем, что к началу заметного окисления свинца (см. ниже) основная масса H_2O_2 в опыте 5 разлагается по реакции (2). В опытах 1 и 3—5 величина $(n_{O_2}^0 - n_{O_2}^f)$ превышает $\Delta m_{Pb}/M_{O_2}$, где M_{O_2} — молярная масса кислорода. Это может быть следствием как осаждения продуктов окисления на стенке реактора, так и их массопереноса в водной среде. Исходя из давления

12,3 кПа, измеренного после сброса реакционной смеси из реактора в пробоотборник ($V = 1,2 \text{ дм}^3$), рассчитано, что в результате окисления свинца водой в опыте 2 образовалось 6,3 ммоль H_2 . Однако величина Δm_{Pb} в этом опыте соответствует окислению 0,15 ммоль свинца по реакции:



Этот дисбаланс обусловлен, по-видимому, наличием примесей (табл. 1) и выносом части продуктов окисления из реактора при сбросе реакционной смеси, что подтверждается наличием твердых частиц в капилляре сброса.

Температурные зависимости величины $\Delta T = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$, давления реакционной смеси P и производной dP/dT_{out} , зарегистрированные при окислении свинца, показаны на рис. 7 (цв. вкладка). Здесь и далее T_{in} — температура реакционной смеси, измеряемая внутренней термопарой, а T_{out} соответствует заданному увеличению температуры стенки реактора со скоростью 1 К/мин (в отсутствие тепловых эффектов температура T_{out} соответствует температуре T_2). Как видно на рис. 7а, кривые « ΔT vs. T_{out} » лежат в отрицательной области значений ΔT , что связано с отставанием температуры реакционной смеси от температуры стенки реактора. Поведение кривых « ΔT vs. T_{out} » определяется теплопередачей между стенкой реактора, газовой фазой и термопарой T_{in} , а также тепловыми затратами на испарение воды ($\Delta H_{\text{исп}} = 40,66 \text{ кДж/моль}$) и плавление свинца ($\Delta H_{\text{пл}} = 4,81 \text{ кДж/моль}$), интенсификацией теплообмена по мере увеличения плотности водяного пара, тепловыделением при окислении свинца кислородом и разложении H_2O_2 по реакциям (1) и (2). Отметим также, что окисление свинца водой по реакции (3) протекает с поглощением тепла, а окисление образующегося водорода кислородом сопровождается выделением тепла:



Однако из-за низкой скорости реакции (3) при $T < 1073 \text{ К}$ [14] вклад этих процессов в изменение величин ΔT незначителен.

Поглощению тепла при плавлении свинца соответствует эндотермический эффект, регистрируемый на кривых « ΔT vs. T_{out} » в интервале $T_{\text{out}} = 600\text{—}628 \text{ К}$ (рис. 7а). Замедление роста T_{in} приводит к соответствующему снижению прироста давления при повышении температуры T_{out} и проявляется на кривых « dP/dT_{out} vs. T_{out} » в опытах 2, 4 и 5 (рис. 7б) в виде локального минимума при $T_{\text{out}} = 607 \text{ К}$. Максимум на кривых « dP/dT_{out} vs. T_{out} » при $T_{\text{out}} = 615 \text{ К}$ в этих опытах соответствует полному испарению воды. Поскольку в опытах 1 и 3 изменение давления при повышении температуры менее существенно (из-за отсутствия или малого количества воды), поглощение тепла при плавлении отражается на кривых « dP/dT_{out} vs. T_{out} » лишь в виде небольшого пика в интервале $T_{\text{out}} = 610\text{—}625 \text{ К}$. В опыте 3 испарение воды в реакционном объеме завершилось при $T_{\text{out}} = 535 \text{ К}$. Наличие нескольких максимумов на кривой « dP/dT_{out} vs. T_{out} » при $T_{\text{out}} < 600 \text{ К}$ может быть связано с испарением воды из капилляров по мере их прогрева.

На рис. 7а видно, что величина ΔT в опыте 5 вначале уменьшается, а затем начинает увеличиваться при $T_{\text{out}} = 332 \text{ К}$, достигая локального максимума при $T_{\text{out}} = 373 \text{ К}$. Такое поведение кривой « ΔT vs. T_{out} » объясняется выделением тепла при разложении H_2O_2 по реакции (2). Выделение O_2 при реакции (2) отражается на кривых « P vs. T_{out} » и « dP/dT_{out} vs. T_{out} » в виде резкого роста

давления с локальным максимумом при $T_{\text{out}} = 369$ К (рис. 7б и 7в). Разложение H_2O_2 завершается при $T_{\text{out}} = 390$ К, и при дальнейшем повышении температуры поведение кривых « P vs. T_{out} » и « dP/dT_{out} vs. T_{out} », зарегистрированных в опытах 4 и 5, идентично.

На рис. 8 (цв. вкладка) показаны зависимости количества O_2 в реакционном объеме от температуры, полученные для опытов 1 и 3–5. Для опыта 1 приведен полный диапазон данных « n_{O_2} vs. T_{in} ». Из-за неопределенности величины объема реактора V_g , свободного для газа, для опыта 3 диапазон данных « n_{O_2} vs. T_{in} » ограничен температурой полного испарения воды $T_{\text{f,L}}$ (рис. 7в), а для опытов 4 и 5 — температурой плавления свинца. Величины « n_{O_2} vs. T_{in} » рассчитаны исходя из зависимостей « P vs. T_{in} » и справочных P – v – T данных [18] с помощью уравнения состояния Редлиха–Квонга [22], позволяющего учесть неидеальность смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ [23]:

$$P = RT/(v - b) - a/[vT^{1/2}(v + b)], \quad (5)$$

где P — давление, МПа; T — температура, К; v — удельный объем чистого газа или смеси газов, $\text{см}^3/\text{моль}$; $R = 8,314$ МПа· $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная. Аналогичный подход использован нами ранее [24] при расчете количества водорода в смеси $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; ошибка в определении количества H_2 при этом не превышала 5 %.

Параметры a и b в уравнении (5) рассчитаны по формулам [25]

$$a_i = 0,42748 R^2 T_c^{2,5} / P_c, \quad b_i = 0,08664 RT_c / P_c, \quad (6)$$

где T_c и P_c — значения критических температуры и давления i -го газа. Для O_2 по формулам (6) получено: $a_{\text{O}_2} = 1,74 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{МПа} \cdot \text{К}^{1/2}/\text{моль}^2$ и $b_{\text{O}_2} = 22,08 \text{ см}^3/\text{моль}$. По аналогии с работами [24, 26], для газов, содержащих полярные молекулы H_2O , величина b_w принята равной $14,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, а параметр $a_w(T, P)$ рассчитан с использованием уравнения (5) и справочных P – v – T -данных [18].

Параметры a и b смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ в уравнении (5) рассчитывали по классическому правилу смешения, используемому для кубических уравнений состояния [27]:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j}, \quad b = \sum_i b_i x_i. \quad (7)$$

Здесь x_i — мольная доля i -ой компоненты смеси: $x_i = n_i / \sum n_i$, где n_i — количество (в молях) i -ой компоненты смеси. Соответственно для смеси газов $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ имеем:

$$a_{w/\text{O}_2} = x_w^2 a_w + 2x_w x_{\text{O}_2} \sqrt{a_w a_{\text{O}_2}} + x_{\text{O}_2}^2 a_{\text{O}_2}, \quad b_{w/\text{O}_2} = x_w b_w + x_{\text{O}_2} b_{\text{O}_2}. \quad (8)$$

Мольную долю кислорода x_{O_2} и водяного пара x_w в смеси определяли через мольный объем кислорода v_{O_2} и водяного пара v_w :

$$x_{\text{O}_2} = v_w / (v_w + v_{\text{O}_2}), \quad x_w = 1 - x_{\text{O}_2}, \quad (9)$$

а мольный объем смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ в уравнении (5) и O_2 в уравнении (9) — по зависимости x_{O_2} от T_{in} :

$$v = v_w(1 - x_{\text{O}_2}), \quad v_{\text{O}_2}(T_{\text{in}}) = v_w(1 - x_{\text{O}_2})/x_{\text{O}_2}. \quad (10)$$

В результате, в условиях опытов 3—5 при $T_{in} \leq T_{f,L}$ все входящие в (5) параметры, кроме x_{O_2} , становятся определенными. Подставив в формулу (5) экспериментальную зависимость « P vs. T_{in} » при $T_{in} \leq T_{f,L}$, получили кубическое уравнение для определения x_{O_2} .

Количество O_2 в реакционной смеси рассчитывали по формуле

$$n_{O_2}(T_{in}) = V_g x_{O_2} / [v_w(1 - x_{O_2})], \quad (11)$$

где $V_g = \rho_L(V - V_w) / (\rho_L - \rho_w)$; V — реакционный объем (разность между прогреваемым объемом реактора, объемом свинца и лодочки), $см^3$; ρ_L и ρ_w — плотности жидкой воды и насыщенного водяного пара, $г/см^3$.

На рис. 8 видно, что зависимость « n_{O_2} vs. T_{in} », полученная для опыта 1, имеет три линейных участка (коэффициент корреляции $R^2 > 0,99$) в интервалах температуры 320—600, 620—785 и 785—873 К. Рассчитанные, исходя из наклона прямых, величины средней скорости окисления:

$$r_{ox} = (1/S_{Pb}) \cdot dn_{O_2}/dt = (q/S_{Pb}) \cdot dn_{O_2}/dT_{in} \quad (12)$$

равны соответственно 0,49, 0,77 и 0,52 $мкмоль/(см^2 \cdot мин)$. Такое поведение зависимости n_{O_2} от T_{in} и изменение скорости окисления может являться следствием плавления свинца и увеличения подвижности его атомов при $T > 620$ К, а также блокирования доступной для окислителя поверхности при $T > 785$ К. Последнее подтверждается тем, что за время охлаждения количество O_2 в реакторе не изменилось $n_{O_2}^{873} = n_{O_2}^f = 34,8$ $ммоль$ (рис. 8, табл. 2). В целом, доля кислорода α_{O_2} , израсходовавшегося на окисление в опыте 1, составила 10,3 %.

Зависимость « n_{O_2} vs. T_{in} », полученная в опыте 3, аналогично опыту 1, характеризуется наличием линейного участка при $T < 425$ К (рис. 8). Средняя скорость окисления $r_{ox} = 0,52$ $мкмоль/(см^2 \cdot мин)$, рассчитанная по формуле (12), в опыте 3 незначительно превышает аналогичную величину для опыта 1. Зависимости « n_{O_2} vs. T_{in} », полученные в опытах 4 и 5, имеют горизонтальный участок при $T < 425$ К (в опыте 5 в интервале 380—425 К), что указывает на отсутствие заметного окисления (определяется погрешностью измерения температуры T_{in} и давления реакционной смеси). Здесь важно отметить, что при $T < 425$ К изменение плотности насыщенного водяного пара при повышении температуры в опытах 3—5 было одинаковым (соответствует изменению давления насыщенного пара [18]), т.е. большая скорость окисления свинца в опыте 3, в соответствии с законом действующих масс, является результатом большего содержания O_2 в реакционной смеси.

При $T > 425$ К в опытах 3—5 наблюдается увеличение скорости поглощения O_2 (рис. 8). Величины средней скорости окисления, рассчитанные по формуле (12), для опытов 3, 4 и 5 оказались соответственно равны 2,70, 1,60 и 1,41 $мкмоль/(см^2 \cdot мин)$. Доля кислорода, израсходовавшегося на окисление в опытах 3 (при $T \leq T_{f,L}$), 4 и 5 (при $T \leq T_{пл}$), составила соответственно 17,4, 21,8 и 18,1 %. Из сравнения этих данных и величин α_{O_2} (табл. 2) следует, что в опытах 4 и 5 большая часть O_2 израсходовалась на окисление до начала плавления свинца, тогда как в опыте 3 наиболее интенсивно его окисление протекало при $T > T_{пл}$. Об этом также свидетельствует тот факт, что при $T > T_{пл}$ зависимость « ΔT vs. T_{out} », зарегистрированная в опыте 3, идет выше остальных кривых (рис. 7а). Исходя из того, что скорость окисления жидкого свинца выше, чем твердого, и количество остаточного кислорода $n_{O_2}^f$ в опытах 3—5 было примерно одинаковым (табл. 2), можно заключить, что интенсивное

окисление $Pb^{(1)}$ в опыте 3 связано с сохранением относительно высокого содержания O_2 в реакционной смеси при $T > T_{пл}$.

Другим фактором, определяющим более высокую скорость поглощения O_2 в опыте 3 может являться меньшая, чем в опытах 4 и 5, плотность водяного пара. Поскольку, согласно [12, 13], окислению свинца предшествует диссоциативная адсорбция O_2 на его поверхности, то высокая плотность водяного пара и, следовательно, высокая степень покрытия поверхности молекулами воды, препятствует доступу молекул O_2 к активным центрам, т.е. имеет место конкурентная адсорбция. К аналогичному выводу пришли авторы работы [28], исходя из преимущественной локализации изотопов ^{18}O и ^{16}O во внешнем и внутреннем оксидном слое соответственно при окислении нержавеющей стали смесью $N_2/1$ об. % $^{16}O_2/2-7$ об. % $H_2^{18}O$ (923 К, время реакции 100 ч). Авторы [28] отмечают, что адсорбция воды препятствует адсорбции кислорода, снижая его поглощение из газовой фазы.

Принимая во внимание полученные результаты, можно сделать вывод о том, что совместное участие молекул O_2 и H_2O в окислении свинца приводит к интенсификации процесса, т.е. имеет место синергетический эффект, усиливающийся при увеличении содержания O_2 в смеси и снижении плотности водяного пара. Согласно [29, 30], молекулы воды подвергаются диссоциативной адсорбции на кислородных вакансиях поверхности PbO_2 . Исходя из данных [8, 10, 13, 29], можно предположить, что в условиях настоящей работы на начальном этапе происходит окисление свинца кислородом с образованием пленки оксида и последующей диффузией решеточного кислорода в объем металла; формирующиеся при этом поверхностные кислородные вакансии являются центрами диссоциативной адсорбции молекул воды. Другими словами, пока на поверхности металла не появится оксидный слой, молекулы H_2O не участвуют в окислении. На это, в частности, указывают близкие величины r_{ox} , полученные в опытах 1 и 3 при $T < 425$ К. С ростом температуры и количества кислородных вакансий на поверхности окисленного свинца вклад молекул воды в окисление повышается не только за счет их участия в химической реакции, но и в качестве «разрыхляющего агента», обеспечивающего формирование пористого оксидного слоя (рис. 5), проницаемого для окислителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследовано окисление массивных образцов свинца водяным паром, кислородом и водокислородной смесью в режиме равномерного увеличения температуры до 873 К при высокой плотности реагентов. Выявлено влияние состава реакционной смеси на размер частиц оксида и их морфологию. Показано, что Pb_3O_4 является основным продуктом окисления свинца смесью H_2O/O_2 . Исходя из сравнительного анализа величин средней скорости окисления свинца в среде O_2 , H_2O и H_2O/O_2 , сделан вывод о синергетическом действии воды и кислорода на окисление, усиливающимся при увеличении содержания O_2 в смеси и уменьшении плотности водяного пара. В отличие от окисления свинца в среде O_2 , приводящего к образованию плотного оксидного слоя, формирование рыхлого слоя в смеси H_2O/O_2 способствует более глубокому проникновению окислителя к поверхности металла и, как следствие, увеличению степени его превращения в оксид. Полученные результаты могут быть полезны при проектировании и обеспечении безопасности работы

энергетических установок в атомной энергетике, а также при разработке способов переработки компонентов электронного и электрического оборудования с использованием сверхкритических водных флюидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.Я. Соколу (ИТ СО РАН) за помощь в проведении экспериментов, Е.А. Максимовскому (ИНХ СО РАН) и Д.А. Яценко (ИК СО РАН) за электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализы образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *May G.J., Davidson A., Monahov B.* // J. Energy Storage. 2018. Vol. 15. P. 145.
2. *Cui J., Forsberg E.* // J. Hazard. Mater. 2003. Vol. 99. P. 243.
3. *Зродников А.В., Ефанов А.Д., Орлов Ю.И., Мартынов П.Н., Троянов В.М., Русанов А.Е.* // Атомная энергия. 2004. Т. 97. № 2. С. 98.
4. *Takahashi M., Uchida S., Kasahara Y.* // Prog. Nuclear Energy. 2008. Vol. 50. P. 197.
5. *Tian Y.H., Su G.H., Wang J., Tian W.X., Qiu S.Z.* // Prog. Nuclear Energy. 2013. Vol. 68. P. 177.
6. *Ricapito I., Fazio C., Benamati G.* // J. Nuclear Mater. 2002. Vol. 301. P. 60.
7. *Адамов Е.О., Мартынов П.Н., Рачков В.И., Сорокин А.П.* // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 6. С. 3.
8. *Tyagi D.* // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. 2018. Vol. 6. No 1. P. 3234.
9. *Weyang T.E.* The oxidation kinetics of liquid lead and lead alloys. 1970. Doctoral Diss. 2042. https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/2042.
10. *Ashley Taylor J., Perry D.L.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2. P. 771.
11. *Thürmer K., Williams E., Reutt-Robey J.* // Science. 2002. Vol. 297. P. 2033.
12. *Jiang P., Wang L.-L., Ning Y.-X., Qi Y., Ma X.-C., Jia J.-F., Xue Q.-K.* // Chin. Phys. Lett. 2009. Vol. 26. No 1. P. 016803.
13. *Sun B., Zhang P., Wang Z., Duan S., Zhao X.-G., Ma X., Xue Q.-K.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 035421.
14. *Gulevich A.V., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Ulyznov V.V.* // Energy Conv. Manag. 2008. Vol. 49. P. 1946.
15. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 15. № 2. С. 23.
16. *Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N.* // Int. J. Hydrogen Energy 2020. Vol. 45. P. 1061.
17. *Yokokata H.* // J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. Vol. 83. P. 27.
18. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G.* Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2023. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
19. *Химическая энциклопедия.* М.: Науч. изд-во «Большая Российская Энциклопедия», 1995. Т. 4. С. 591.
20. *Fan H.J., Scholz R., Kolb F.M., Zacharias M., Goesele U.* // Solid State Commun. 2004. Vol. 130. P. 517.
21. *Gao P.X., Lao C.S., Ding Y., Wang Z.L.* // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. P. 53.
22. *Redlich O., Kwong J.N.S.* // Chem. Rev. 1949. V. 44. P. 233.
23. *Japas M.L., Frank E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 1268.
24. *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.* // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 307.
25. *Ферри Дж.М., Баумгартнер Л.И.* В кн. Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды, расплавы. Пер. с англ. / Под ред. И. Кармайкла, Х. Ойгстера. М.: Мир, 1992. 534 с.
26. *Akinfiev N., Zotov A.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63. P. 2025.

27. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Пер. с англ. / Под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
 28. Ehlers J., Young D.J., Smaardijk E.S., Tyagi A.K., Penkalla H.J., Singheiser L., Quadackers W.J. // Corrosion Sci. 2006. Vol. 48. P. 3428.
 29. Li W., Feng G., Liu J., Zhong X., Yao Z., Deng S., Wang S., Wang J. // Chines J. Struct. Chem. 2022. Vol. 41. P. 2212051.
 30. Kubota Y. // J. Chem. Phys. 2023. Vol. 158. P. 134718.
-
-

PECULIARITIES OF BULK LEAD SAMPLE OXIDATION IN WATER-OXYGEN FLUID

O.N. Fedyaeva — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia.
ORCID: 0000-0003-3088-5404. E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru (*for correspondence*)

A.P. Grebennikov — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia.
ORCID: 0009-0003-4136-1849. E-mail: a.grebennikov1@g.nsu.ru

A.A. Vostrikov — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia.
ORCID: 0000-0001-6177-4876. E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

The paper presents the research results of the oxidation of bulk lead samples with oxygen, water vapor, water-oxygen mixture, and hydrogen peroxide solution during heating of the reactor at a rate of 1 K/min up to 873 K under the conditions of high reactant density ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 4.58$ and $\rho_{\text{O}_2} \leq 0.58$ mol/dm³). The smallest gain in the weight of the samples was detected during the oxidation of lead with water vapor and oxygen, and the largest one, with the H₂O/O₂ mixture. It follows from the time dependences of the temperature and pressure of the reaction mixture that oxidation of lead by the H₂O/O₂ mixture noticeably accelerates at $T > 425$ K. An increase in the O₂ content in the mixture and a decrease in the water vapor density intensify the oxidation. According to the X-ray diffraction analysis data, Pb₃O₄ (minium) predominates in the composition of lead oxidation products formed in the H₂O/O₂ mixture. It has been revealed that the size and morphology of oxidized lead particles depend on the composition of the reaction mixture. The mechanisms of lead oxidation are discussed.

Key words: lead, oxidation, water-oxygen fluid, hydrogen peroxide.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their gratitude to M.Ya. Sokol (IT SB RAS) for assistance in conducting experiments, E.A. Maksimovsky (INH SB RAS) and D.A. Yatsenko (IR SB RAS) for electron microscopic and X-ray phase analyses of samples.

REFERENCES

1. May G.J., Davidson A., Monahov B. // J. Energy Storage. 2018. Vol. 15. P. 145. DOI:10.1016/j.est.2017.11.008.
2. Cui J., Forsberg E. // J. Hazard. Mater. 2003. Vol. 99. P. 243. DOI:10.1016/S0304-3894(03)00061-X.
3. Zrodnikov A.V., Efanov A.D., Orlov Yu.I., Martynov P.N., Rusanov A.E. // Atomnaya energiya. 2004. Vol. 97. P. 98. DOI: 10.1023/B:ATEN.0000047678.35315.b6 (*in Russ.*).
4. Takahashi M., Uchida S., Kasahara Y. // Prog. Nuclear Energy. 2008. V. 50. P. 197. DOI: 10.1016/j.pnucene.2007.10.026.

5. Tian Y.H., Su G.H., Wang J., Tian W.X., Qiu S.Z. // Prog. Nuclear Energy. 2013. Vol. 68. P. 177. DOI: 10.1016/j.pnucene. 2013.07.003.
6. Ricapito I., Fazio C., Benamati G. // J. Nuclear Mater. 2002. Vol. 301. P. 60. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00728-0.
7. Adamov E.O., Martynov P.N., Rachkov V.I., Sorokin A.P. // Izv. Ross. Akad. Nauk. Energ. 2015. No 6. P. 3 (in Russ.).
8. Tyagi D. // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. 2018. Vol. 6. No 1. P. 3234. DOI: 10.22214/ijraset.2018.1449.
9. Weyang T.E. The oxidation kinetics of liquid lead and lead alloys. 1970. Doctoral Diss. 2042. https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/2042.
10. Ashley Taylor J., Perry D.L. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2. P. 771. DOI: 10.1116/1.572569.
11. Thürmer K., Williams E., Reutt-Robey J. // Science. 2002. Vol. 297. P. 2033.
12. Jiang P., Wang L.-L., Ning Y.-X., Qi Y., Ma X.-C., Jia J.-F., Xue Q.-K. // Chin. Phys. Lett. 2009. Vol. 26. No 1. P. 016803. DOI: 10.1088/0256-307X/26/1/016803.
13. Sun B., Zhang P., Wang Z., Duan S., Zhao X.-G., Ma X., Xue Q.-K. // Phys. Rev. B 2008. Vol. 78. P. 035421. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.035421.
14. Gulevich A.V., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Ulyznov V.V. // Energy Conv. Manag. 2008. Vol. 49. P. 1946. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.12.028.
15. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. // Russ. J. Phys. Chem. B 2019. Vol. 13. No 8. P. 1279. DOI: 10.1134/S1990793119080086.
16. Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N. // Int. J. Hydrogen Energy 2020. Vol. 45. P. 1061. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.152.
17. Yokokama H. // J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. Vol. 83. P. 27.
18. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G. Thermophysical properties of fluid systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2023. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
19. Chimicheskaya Encyclopedia. Moscow: Nauch. Publ. House «Bolshaya Rossyiskaya Encyclopedia», 1995. Vol. 4. P. 591 (in Russ.).
20. Fan H.J., Scholz R., Kolb F.M., Zacharias M., Gösele U. // Solid State Commun. 2004. Vol. 130. P. 517.
21. Gao P.X., Lao C.S., Ding Y., Wang Z.L. // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. P. 53. DOI: 10.1002/adfm.200500301.
22. Redlich O., Kwong J.N.S. // Chem. Rev. 1949. V. 44. P. 233.
23. Japas M.L., Frank E.U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 1268. DOI: 10.1002/bbpc.19850890714.
24. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 307. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.05.022.
25. Ferry J.M., Baumgartner L. Molecular fluids models at the metamorphic conditions. In: I.S.E. Carmichael, H.P. Eugster (Eds.). Thermodynamic Modeling of Geologic Materials: Minerals, Fluids and Melts. Blacksburg: Miner. Soc. Am., 1987. Vol. 17. P. 354.
26. Akinfiev N., Zotov A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63. P. 2025. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00304-4.
27. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1977.
28. Ehlers J., Young D.J., Smaardijk E.S., Tyagi A.K., Penkalla H.J., Singheiser L., Quadackers W.J. // Corrosion Sci. 2006. Vol. 48. P. 3428. DOI:10.1016/j.corsci.2006.02.002.
29. Li W., Feng G., Liu J., Zhong X., Yao Z., Deng S., Wang S., Wang J. // Chines J. Struct. Chem. 2022. Vol. 41. P. 2212051. DOI: 10.14102/j.chki.0254-5861.2022-0153.
30. Kubota Y. // J. Chem. Phys. 2023. Vol. 158. P. 134718. DOI: 10.1063/5.0143220.