VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 352

ISSN 1213-4198

Ing. Vladimír Dvořák

Fázový diagram a měrná tepelná kapacita binární soustavy SnF_2-NaF

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Energetický ústav

Ing. Vladimír Dvořák

FÁZOVÝ DIAGRAM A MĚRNÁ TEPELNÁ KAPACITA BINÁRNÍ SOUSTAVY SnF_2–NaF

PHASE DIAGRAM AND SPECIFIC HEAT CAPACITY OF THE SnF_2–NaF SYSTEM

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Konstrukční a procesní inženýrství

Školitel: Prof. Ing. Oldřich Matal, CSc.

Oponenti: Prof. Ing. Vladimír Nečas, CSc.
Doc. Ing. Marta Chrenková, CSc.
Ing. Miloslav Hron, CSc.

Datum obhajoby: 25. 11. 2005

KLÍČOVÁ SLOVA

soustava SnF_2–NaF, fázové diagramy, měrná tepelná kapacita, chladivo jaderného transmutoru, fluoridové soli

KEY WORDS

SnF_2–NaF system, phase diagrams, specific heat capacity, nuclear transmutor coolant, fluoride salts

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Odbor energetického inženýrství
Energetický ústav
Fakulta strojního inženýrství
Vysoké učení technické v Brně

© Vladimír Dvořák, 2005
ISBN 80-214-3092-3
ISSN 1213-4198

OBSAH

1 ÚVOD 5

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY Z HLEDISKA TÉMATU PRÁCE 6

2.1 Experimentální metody 6

2.1.1 Fázové diagramy 6

2.1.2 Měrná tepelná kapcita 7

2.2 Výpočtové metody 7

2.2.1 Fázové diagramy 7

2.2.2 Měrná tepelná kapcita 8

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE 9

4 FÁZOVÝ DIAGRAM BINÁRNÍ SOUSTAVY FLUORIDOVÝCH SOLÍ 10

4.1 Experimentální stanovení binárních fázových diagramů 10

4.2 Výpočet binárních fázových diagramů 12

5 MĚRNÁ TEPELNÁ KAPACITA SOUSTAVY FLUORIDOVÝCH SOLÍ 13

6 HLAVNÍ VÝSLEDKY A PŘÍNOSY PRÁCE 15

6.1 fázový diagram soustavy snf_2–naf 15

6.1.1 Stabilita soustavy SnF_2 – NaF 16

6.1.2 Korozní vlastnosti soustavy 17

6.1.3 Teoretická analýza soustavy 18

6.1.4 Shrnutí 19

6.2 Měření měrné tepelné kapacity soustavy o složení 66,6 mol. % SnF_2–33,4 mol. % NaF. 19

7 SHRNUTÍ OBSAHU DISERTAČNÍ PRÁCE 21

8 SUMMARY 22

9 POUŽITÁ LITERATURA 23

10SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA 26

11ŽIVOTOPIS AUTORA 27

1 ÚVOD

Problematika použitého jaderného paliva (PJP) a zejména otázky spojené s bezpečnou likvidací jeho nežádoucích součástí vzniklých při provozu jaderných reaktorů (JR) se stávají v současnosti velice aktuální. Otázka definitivního vyřešení problému vysoce radioaktivních látek s dlouhým poločasem rozpadu kontaminujících PJP vyvezené z JR po uplynutí palivové kampaně se proto stává kritickým bodem pro budoucnost dalšího rozvoje jaderné energetiky.

PJP po vyjmutí z tlakovodního rektoru má přibližně toto složení L[5]: cca 95 % izotopu ^{238}U (štěpitelný rychlými neutrony), cca 1 % štěpitelného izotopu ^{235}U, cca 1 % štěpitelného izotopu ^{239}Pu, zatímco zbývající cca 3 % jsou tvořena dalšími štěpnými produkty a aktinoidy, které jsou pro současné energetické lehkovodní reaktory nevyužitelné. Lze tedy konstatovat, že PJP po vyjmutí z reaktoru obsahuje cca 97 % energeticky využitelných izotopů, které se po dalším zpracování dají znovu využít v klasickém energetickém JR, zatímco pouze cca 3 % celkového obsahu izotopů jsou pro stávající energetické lehkovodní reaktory nevyužitelné.

V minulosti byla zmíněná 3 % štěpných produktů a aktinoidů označována jako jaderný odpad. Tento termín však není z dnešního pohledu zcela přesný a správný, neboť odpadem se obvykle označuje věc či látka již dále nevyužitelná. V případě štěpných produktů a aktinoidů však dnes lze konstatovat, že jejich energetický potenciál s pomocí nových typů reaktorů využitelný je. Nové reaktory navíc přináší další nemalou výhodu. S jejich pomocí lze transmutovat, tedy měnit štěpné produkty a aktinoidy, které se vyznačují dlouhým poločasem rozpadu (cca 10^6 let) a nepřijatelnými vlastnostmi z pohledu životního prostředí, na prvky s daleko menším poločasem rozpadu (cca 10^2 let), které jsou k životnímu prostředí mnohem ohleduplnější.

Zmíněné „nové typy reaktorů“ pro využití látek separovaných z PJP se nazývají transmutory. Transmutační technologie se vyznačují velmi malými objemy odpadních produktů, jejichž poločas rozpadu je cca 10^2 let. Skladování odpadních produktů s tímto poločasem rozpadu je technicky daleko méně náročnější a snáze řešitelné.

Jednou z variant jaderného transmutoru je transmutor chlazený roztavenými fluoridovými solemi (RFS). Mnoho oblastí této technologie je však zatím ve stádiu výzkumu. Jednou z oblastí výzkumu je rovněž studium nových chladiv, neboť v literatuře existuje relativně málo informací o chladivech typu fluoridových solí (např. teplota tavení, měrná tepelná kapacita, viskozita, atd.). Výzkum této oblasti je proto v současné době aktuální.

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY Z HLEDISKA TÉMATU PRÁCE

Dostupná literatura L[5, 35, 48, 49] udává, že v současnosti uvažovaná koncepce transmutačních technologií na bázi reaktoru pracujícího s roztavenými fluoridovými solemi (MSR) navazuje na výzkumy, které byly prováděny v období padesátých až sedmdesátých let v USA. Závěry těchto výzkumů L[48] hodnotí tuto koncepci jako koncepci výhodnou a ověřenou praktickým provozem, a proto hodnotnou pro budoucí rozvoj transmutačních systémů. Dále naznačují, že je třeba zabývat se studováním nových soustav RFS použitelných pro tuto koncepci v nejrůznějších oblastech, mezi které patří i oblasti chemických a fyzikálních vlastností nových RFS.

Uvedené závěry provedených výzkumů představují důvod, proč se v současné době k technologii MSR opět obrací pozornost, neboť pomocí jaderných transmutorů založených na technologii MSR lze řešit problematiku PJP velmi účinně a relativně snadno. RFS lze navíc použít nejen pro transmutaci, ale také jako prostředí pro separaci štěpných produktů z PJP.

Technologie MSR je proto zařazena do mezinárodního výzkumného programu Generation IV., jehož cílem je vývoj nových jaderných systémů (reaktory a palivové cykly), které by do roku 2030 dosáhly technické vyspělosti. Generation IV. zahrnuje šest konceptů pokročilých reaktorů, mezi které patří i homogenní reaktor chlazený roztavenými solemi, které zároveň slouží jako nosič paliva. Proto je výzkum nových chladiv pro technologii MSR v současnosti velice aktuální.

2.1 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

2.1.1 Fázové diagramy

Je možné konstatovat, že metodika stanovení fázových diagramů (FD) „klasických“ soustav (např. slitiny kovů) experimentální cestou, která je založená na změně uvolňované energie při krystalizaci soustavy, je v současnosti dobře propracovaná, měření není obtížné a poskytuje korektní výsledky L[44].

Stanovování FD „neklasických“ soustav, mezi něž s určitostí patří i soustavy fluoridových solí, není běžné. Zmíněné soustavy většinou vyžadují specifická měřící zařízení a mají obvykle velice úzkou a specifickou oblast použití, proto jejich měření probíhá jen na několika úzce specializovaných odborných pracovištích.

Jelikož fyzikální princip spočívající ve změně uvolňované energie při krystalizaci je shodný pro všechny látky, tato metodika měření FD se jeví jako vhodná i pro měření FD FS pro účel chladiva transmutoru. Je však třeba přizpůsobit koncepci měřícího zařízení tak, aby jeho provoz nebyl ovlivněn působením silně agresivního prostředí některých FS.

2.1.2 Měrná tepelná kapcita

Pro měření měrné tepelné kapacity pevných a kapalných látek se používají kalorimetry L[6]. Kalorimetry je možné podle fyzikální podstaty jejich funkce rozdělit do několika skupin. Mezi nejvýznamnější a nejpoužívanější kalorimetry patří směšovací kalorimetr a elektrický kalorimetr. Konstrukci kalorimetrů ovlivňuje řada faktorů, např. charakter měřené látky, použité referenční médium, rozsah pracovních teplot, požadavky těsnosti či odolnosti proti tlaku, atd., fyzikální principy měření však zůstávají zachovány. U nás i ve světě existují některá zařízení, na nichž je možné měření měrné tepelné kapacity RFS provádět.

Např. Škoda–výzkum, s.r.o. využívá přístroj firmy SETERAM pracující na principu termogravimetrické analýzy L[51]. Je však třeba podotknout, že tento přístroj není konstruován pro měření vzorků typu RFS a měření přináší určité problémy, např. měřený vzorek RFS není při měření uzavřen, což může způsobit korozní poškození přístroje.

Ve Francii je měrná tepelná kapacita RFS měřena pomocí přístroje založeného na principu směšovacího kalorimetru s volnou hladinou L[54]. Jako srovnávací médium je použita RFS. Nevýhodou však je, že měřený vzorek FS rovněž není při měření uzavřen.

Na Ústavu anorganické chemie Slovenské akademie věd v Bratislavě (SAV) je pro měření měrné tepelné kapacity používán tzv. pádový kalorimetr L[53], ve kterém měřený vzorek soli zatavený v platinové ampuli a zahřátý v peci na danou teplotu spadne do kovového bloku, ve kterém vyvolá určitou odezvu, na jejímž základě je potom možné vyhodnotit měrnou tepelnou kapacitu měřeného vzorku.

2.2 VÝPOČTOVÉ METODY

2.2.1 Fázové diagramy

Na základě klasické termodynamiky látek je možné popsat závislost aktivity dané složky v kapalné fázi a [-] na teplotě primární krystalizace složky. Tento vztah se nazývá LeChatelierova–Šrederova rovnice a má tvar L[36]

$$\ln a[A(l)] = \frac{\Delta_f H_A^{\varnothing}}{R}\left(\frac{1}{T_A^f} - \frac{1}{T_A}\right) + \frac{1}{R}\int_{T_A^f}^{T_A}\left(\frac{1}{T^2}\int_{T_A^f}^{T_A}\Delta c_{p,A}^{l/s}\,dT\right)dT \qquad (2.1)$$

kde $\Delta_f H_A^{\varnothing}$ [J·mol^{-1}] je entalpie tavení látky A, R [J·mol^{-1}·K^{-1}] je univerzální plynová konstanta, T_A^f [K] je teplota tavení čisté složky A, T_A [K] je teplota krystalizace taveniny (směsi složek) a $\Delta c_{p,A}^{l/s}$ [J·mol^{-1}·K^{-1}] je změna izobarické molární tepelné kapacity látky i při tavení.

Tento vztah však nelze aplikovat bez znalosti teploty krystalizace taveniny T_A. Aby tedy byl možný teoretický popis soustavy, je nejprve nutné tuto teplotu experimentálně stanovit.

Další nevýhoda aplikace LeChatelierovy – Šrederovy rovnice pro výpočet teploty krystalizace spočívá ve faktu, že experimentální studium fázových rovnováh solidus – liquidus poskytuje pro i – tou složku soustavy závislost ve tvaru

$$T = f[x(i)] \qquad \text{resp.} \qquad x(i) = f(T) \tag{2.2}$$

kde x(i) je molární zlomek i–té složky v roztoku, který je touto složkou rovnovážně nasycen. Grafickým vyjádřením vztahu (2.2) je křivka liquidu i–té složky v dané soustavě.

Aby bylo možné konfrontovat experimentální hodnoty s teoretickými výpočty, je třeba mít k dispozici funkční vztah mezi aktivitou složky a jejím obsahem v soustavě

$$a(i) = f[x(i)] \tag{2.3}$$

Tuto závislost však není možné popsat pomocí experimentálních hodnot. Tuto závislost je nutno stanovit buď poloempiricky (popř. empiricky) nebo racionálně, tedy na základě modelu, který musí splňovat určité mezní podmínky L[36].

2.2.2 Měrná tepelná kapcita

Pro výpočet měrné tepelné kapacity tuhých prvků a sloučenin je možné využít některá empirická pravidla. V dostupné literatuře byla nalezena dvě pravidla: Dulung–Petitovo pravidlo L[41] a Neumannovo–Koppovo pravidlo L[8, 16].

Dulung–Petitovo pravidlo udává, že molové kapacity čistých tuhých prvků jsou přibližně stejné a blíží se hodnotě 25,96 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Existují však prvky, které této hodnoty kapacity dosahují až při vysokých teplotách (>1000°C). Do této skupiny prvků patří C, Si, B, P, S.

Neumannovo–Koppovo pravidlo zní: Tepelná kapacita sloučeniny se rovná součtu tepelných kapacit prvků, které sloučeninu tvoří. Matematicky lze toto pravidlo formulovat ve tvaru

$$C_P = Mc_P = \frac{n_1}{n} M_1 c_{P1} + \frac{n_2}{n} M_2 c_{P2} + ... + \frac{n_n}{n} M_n c_{Pn} = \sum x_i M_i c_{Pi} \tag{2.4}$$

kde C_P [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$] je molární tepelná kapacita sloučeniny při stálém tlaku, M [$kg \cdot mol^{-1}$] je molární hmotnost sloučeniny, c_P [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] je měrná tepelná kapacita sloučeniny při stálém tlaku, n_i [mol] je látkové množství i–té složky ve sloučenině, M_i [$g \cdot mol^{-1}$] je molární hmotnost i–té složky ve sloučenině, c_{Pi} [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] je měrná tepelní kapacita i–té složky ve sloučenině a x_i [-] je molární zlomek i–té složky.

Je tedy možné konstatovat, že výpočtové řešení studované problematiky je možné. Nicméně je třeba podotknout, že experimentální stanovení údajů o soustavách fluoridových solí hraje prvořadou úlohu.

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Na základě L[11, 27] byla jako předmět studia zvolena binární soustava SnF_2–NaF, která vykazuje velmi nízkou teplotu tavení (pro určitou část soustavy se teplota tavení pohybuje v rozmezí 190–300 °C L[11]). Cíle disertační práce je možno shrnout do těchto bodů:

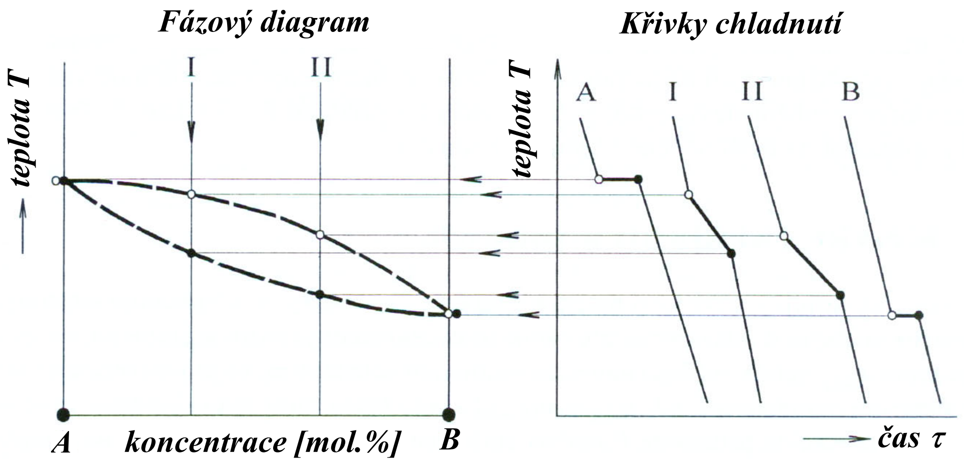
1) Analýza současného stavu poznání s využitím literárních podkladů pro oblasti fázových diagramů a měrné tepelné kapacity fluoridových solí.
2) Měření fázového diagramu binární soustavy SnF_2–NaF.
   a) Návrh a realizace měřicího zařízení a stendu pro měření fázových diagramů, kalibrace.
   b) Provedení experimentu, sestavení fázového diagramu.
   c) Analýza měřené soustavy z pohledu tvorby sloučenin.
   d) Analýza měřené soustavy z pohledu stability.
   e) Příspěvek ke korozním vlastnostem soustavy.
   f) Teoretický výpočet teplot primární krystalizace soustavy.
   g) Teoretická analýza počtu sloučenin v soustavě.
   h) Porovnání naměřených a vypočtených hodnot s literaturou, shrnutí a závěry.
3) Studium měrné tepelné kapacity části soustavy SnF_2–NaF o vybraném složení.
   a) Výpočet měrné tepelné kapacity zvolené soustavy pomocí literárních údajů.
   b) Návrh a realizace měřicího zařízení a stendu.
   c) Návrh měřicí a vyhodnocovací metodiky.
   d) Kalibrace měřicího zařízení.
   e) Měření měrné tepelné kapacity soustavy o zvoleném složení.
   f) Statistické vyhodnocení měřených dat.
   g) Porovnání naměřených hodnot s literárními údaji, shrnutí a závěry.
4) Závěry a doporučení pro další práci.

4 FÁZOVÝ DIAGRAM BINÁRNÍ SOUSTAVY FLUORIDOVÝCH SOLÍ

4.1 EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ BINÁRNÍCH FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ

Pro stanovení teploty primární krystalizace (i dalších krystalizací) soustavy o zvoleném molárním složení se využívají tzv. křivky chladnutí a tuhnutí. Tyto křivky znázorňují teplotu soustavy v závislosti na čase při jejím ochlazování. V celém průběhu ochlazování, při němž se neuskutečňuje fázová přeměna, se ze soustavy rovnoměrně uvolňuje teplo, jehož velikost závisí na hmotnosti soustavy, na intervalu ochlazování a na měrné tepelné kapacitě soustavy. Rychlost snižování teploty soustavy by měla být cca 2–3 °C za minutu.

V průběhu krystalizace (a dalších fázových přeměn druhého druhu) se ze soustavy mimo ochlazovacího tepla navíc uvolňuje skupenské teplo, které závisí na hmotnosti vytvořené tuhé fáze a na reakčním teple soustavy při teoretické teplotě krystalizace. Toto skupenské teplo musí být rovněž odvedeno ze soustavy do okolního prostředí. To má za následek, že v okamžiku krystalizace soustavy dojde ke změně rychlosti jejího ochlazování. Na křivce chladnutí proto vzniká odezva, jejíž podoba závisí na několika faktorech, zejména na uvolněném skupenském teple a na rychlosti ochlazování.



Obr. 4.1. Vztah mezi křivkami chladnutí a rovnovážným diagramem soustavy L[44]

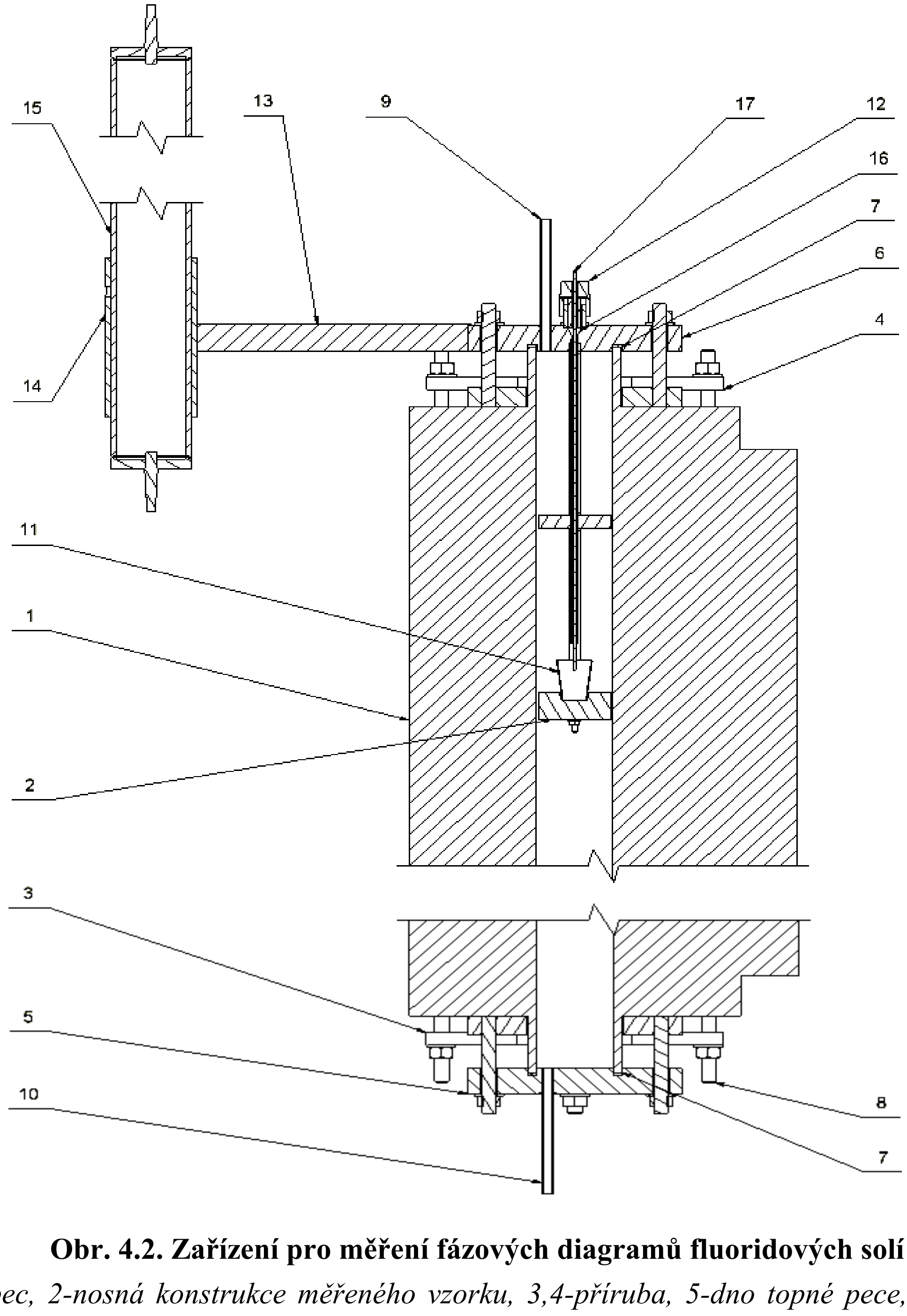
A - čistá látka A, I - soustava A+B, II - soustava A+B, B - čistá látka B

Je-li naměřen dostatečný počet křivek chladnutí při různých molárních složeních složek soustavy, je potom možné tyto křivky přenést do diagramu, kde se na vodorovné ose vynáší molární složení a na svislé ose příslušné teploty krystalizace.

Nechť jsou naměřeny čtyři křivky chladnutí binární soustavy s úplnou rozpustností složek v tuhém stavu (pro čistou látku A, čistou látku B a směsi I. a II. s různými poměry složek) s odezvami primárních krystalizací (obr. 4.1., pravá část). Nechť na levé straně diagramu (obr. 4.1., levá část) je vynesena čistá látka A, na pravé straně diagramu čistá látka B. Potom šipky (obr. 4.1.) L[44] představují

konstrukci fázového diagramu soustavy z teplot primárních krystalizací naměřených pomocí křivek chladnutí.

Jelikož fyzikální princip spočívající ve změně uvolňované energie při krystalizaci soustavy je shodný pro všechny látky, tato metodika měření FD byla zvolena i pro měření FD fluoridových solí (FS). Je však třeba přizpůsobit koncepci měřicího zařízení tak, aby jeho provoz nebyl ovlivněn působením silně agresivního prostředí RFS. Zařízení navržené autorem pro měření křivek chladnutí vzorků soustavy SnF_2–NaF je zobrazeno na obr. 4.2.



Obr. 4.2. Zařízení pro měření fázových diagramů fluoridových solí

1-topná pec, 2-nosná konstrukce měřeného vzorku, 3,4-příruba, 5-dno topné pece, 6-víko topné pece, 7-těsnění víka a dna topné pece, 8-spojovací tyč, 9-trubka výstupu inertní atmosféry, 10-trubka vstupu inertní atmosféry, 11-platinový kelímek, 12-těsnící matice, 13-nosná tyč, 14-pouzdro nosné tyče, 15-nosná trubka, 16-těsnění termočlánku, 17 - měřicí termočlánek

4.2 VÝPOČET BINÁRNÍCH FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ

Výpočet fázových diagramů je založen na řešení soustavy rovnic ve tvaru L[9]

$$\Delta_{fus}G_i^\circ(T) + RT\ln\frac{a_{l,i}(T)}{a_{s,i}(T)} = 0 \qquad (4.1)$$

kde $\Delta_{fus}G_i^o$ [J·mol^{-1}] je standardní molární Gibbsova energie tání složky i při teplotě T, R [J·mol^{-1}·K^{-1}] je plynová konstanta a $a_{s,i}(T)$ [-] a $a_{l,i}(T)$ [-] jsou aktivity složek i v tuhé a kapalné fázi při teplotě T. Pro T ≡ $T_{pc,i}$ za předpokladu, že $\Delta C_{p,s/l} = 0$, a za předpokladu, že složky se v tuhém stavu nemísí ($a_{s,i} = 1$), je možné pro termodynamickou teplotu primární krystalizace složky i psát vztah

$$T_{pc,i} = \frac{\Delta_{fus}H_i^o + RT_{pc,i}\ln\gamma_{l,i}}{\Delta_{fus}S_i^o - R\ln x_{l,i}} \qquad (4.2)$$

kde $\Delta_{fus}H_i^o$ [J·mol^{-1}] a $\Delta_{fus}S_i^o$ [J·mol^{-1}·K^{-1}] jsou standardní entalpie a standardní entropie tavení, $x_{l,i}$ [-] je molární zlomek a $\gamma_{l,i}$ [-] je aktivitní koeficient složky i. Aktivitní koeficienty je možné vypočítat z Gibbsovy dodatkové energie

$$RT_{pc,i}\ln\gamma_{l.i} = \left[\frac{\partial\left(n\Delta G_l^E\right)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad (4.3)$$

kde n_i [mol] je obsah složky i a n je celkový obsah všech složek.

Gibbsova dodatková energie kapalné fáze je v binárním systému obecně popsána následujícím vztahem

$$\Delta G_{bin}^E = \sum_j x_1 x_2^j G_j \qquad (4.4)$$

Binární systém se sloučeninou v tuhém stavu L[9]

Nechť existuje soustava AX–AY, ve které vzniká sloučenina v tuhé fázi mAX.nAY. Podle [9] je možné tuto sloučeninu psát jako $(AX)_p.(AY)_q$, kde

$$p = \frac{m}{m+n}, \quad q = \frac{n}{m+n} \qquad (4.5)$$

a Gibbsova energie tavení sloučeniny $(AX)_p.(AY)_q$ je rovna

$$\Delta_{fus}G^\circ\left((AX)_p.(AY)_q\right) = \frac{\Delta_{fus}G^\circ(mAX.nAY)}{m+n} \qquad (4.6)$$

Pro aktivitu sloučeniny $(AX)_p.(AY)_q$ je možné psát

$$a\left((AX)_p.(AY)_q\right) = x\left((AX)_p.(AY)_q\right).\gamma\left((AX)_p.(AY)_q\right) \qquad (4.7)$$

a pro aktivity složek AX a AY je možné psát

$$a(AX) = x(AX).\gamma(AX), \qquad a(AY) = x(AY).\gamma(AY) \qquad (4.8)$$

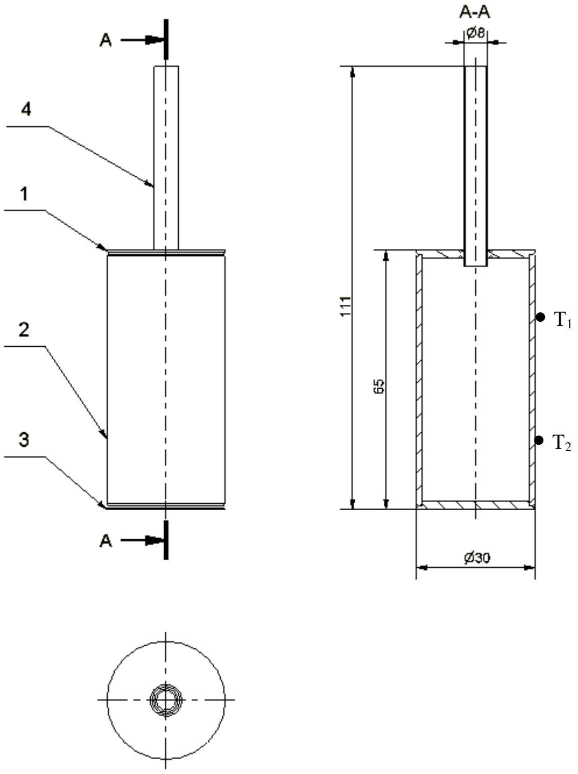
5 MĚRNÁ TEPELNÁ KAPACITA SOUSTAVY FLUORIDOVÝCH SOLÍ

Měrnou tepelnou kapacitu látek je možné určit pomocí vztahu L[16]

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \tag{5.1}$$

Podle tohoto vztahu je měrná tepelná kapacita libovolné látky c [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] taková veličina, jejíž číselná hodnota se rovná množství tepla Q [J], které je třeba dodat látce o hmotnosti m hmotnosti [kg], aby se její teplota zvýšila o jeden kelvin.

Vztah (5.1) je pro stanovení měrné tepelné kapacity vzorku použitelný za předpokladu, že je stanovena závislost tepla dodaného měřenému vzorku na jeho teplotě Q=f(T). Ke stanovení této závislosti bylo použito experimentální zařízení navržené autorem na FSI VUT v Brně. Zařízení se skládá z nádoby kalorimetru, ve které byla měřená sůl uzavřena, a etalonu, obr. 5.1. a 5.2.

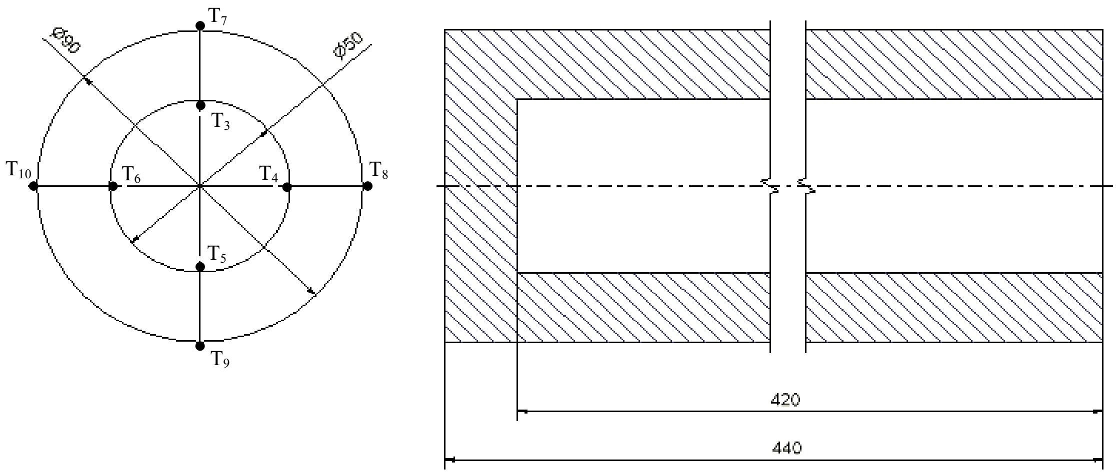


Obr. 5.1. Nádoba kalorimetru

1-víko nádoby, 2-válcová část nádoby, 3-dno nádoby, 4-trubka plnění soli, T_1, T_2*-termočlánky*

Nádoba kalorimetru se vzorkem soli (obr. 5.1.) se nejprve ohřeje v peci na zvolenou teplotu. Po vložení nádoby se vzorkem do etalonu (obr. 5.2.) se vlivem přestupu tepla mezi nádobou kalorimetru (se vzorkem soli) a etalonem začne teplota etalonu zvyšovat a po dosažení maxima začne exponenciálně klesat (viz obr. 5.3.). Integrací časové závislosti teploty etalonu se získá plocha pod touto křivkou.

Integrace se provádí do časového okamžiku, kdy je rozdíl teplot etalonu a okolí větší, než 0,05 K.



Obr. 5.2. Etalon

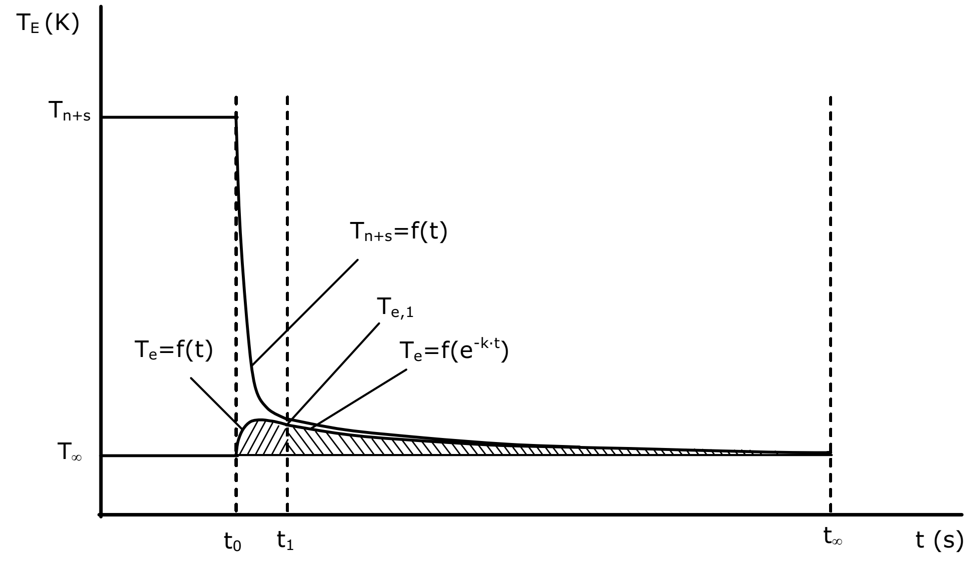
T_3–T_{10}–měřicí termočlánky

Celková energie nádoby kalorimetru a vzorku při dané teplotě Q(T) [J] dodaná etalonu se vypočte jako

$$Q(T) = kS(T) \tag{5.2}$$

kde S(T) [K·s] je plocha pod křivkou časové změny teploty etalonu při určité teplotě nádoby kalorimetru se vzorkem a k je konstanta úměrnosti mezi energií dodanou etalonu a plochou pod křivkou časové změny teploty etalonu, kterou je třeba stanovit kalibrací etalonu.

Po stanovení závislosti energie vzorku na jeho teplotě je potom možné vypočítat měrnou tepelnou kapacitu podle vztahu (5.1)



Obr. 5.3. Závislost teplot nádoby kalorimetru se vzorkem a etalonu

6 HLAVNÍ VÝSLEDKY A PŘÍNOSY PRÁCE

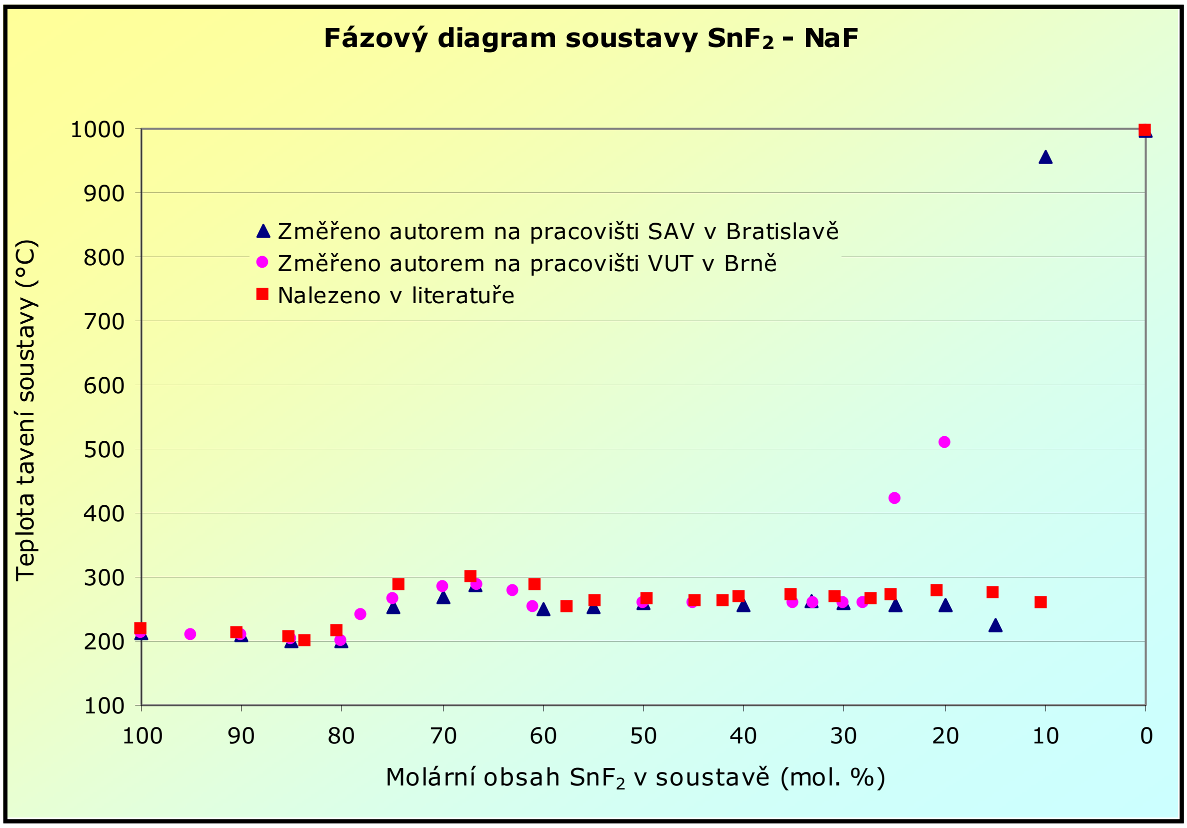
6.1 FÁZOVÝ DIAGRAM SOUSTAVY SnF_2–NaF

Ověření čistoty chemikálií použitých pro měření bylo provedeno na SAV v Bratislavě pomocí RTG analýzy. Pro měření křivek chladnutí měřených vzorků bylo navrženo a zkonstruováno měřicí zařízení, které je zobrazeno na obr. 4.2.

Pomocí termické analýzy byl na dvou nezávislých pracovištích (VUT v Brně a SAV v Bratislavě) naměřen fázový diagram, který je zobrazen na obr. 6.1. Diagram je rovněž doplněn údaji nalezenými v L[11].

Literatura [11] uvádí teplotu tavení SnF_2 219,5 °C, zatímco na pracovištích VUT a SAV bylo naměřeno 213 °C, což odpovídá hodnotám, které uvádí i L[30, 33, 34]. Ostatní hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy, které uvádí L[11], rovněž vychází cca o 6 – 15 °C vyšší, než teploty naměřené na pracovištích SAV a VUT. Z toho je možné učinit závěr, že hodnoty uvedené v L[11] nejsou přesné.

Část fázového diagramu uvedeného v L[11], kde je molární obsah SnF_2 nižší, než 30 mol. %, je nesprávná. Tato část soustavy je nestabilní, proto se tento fakt podařilo zjistit až opakovaným měřením. Teplota tavení soustavy prudce roste k teplotě tavení NaF již od 30 mol. % SnF_2, nikoli od 10 mol. % SnF_2, jak je uvedeno v L[11]. Tuto část soustavy se podařilo díky její nestabilitě naměřit pouze přibližně.

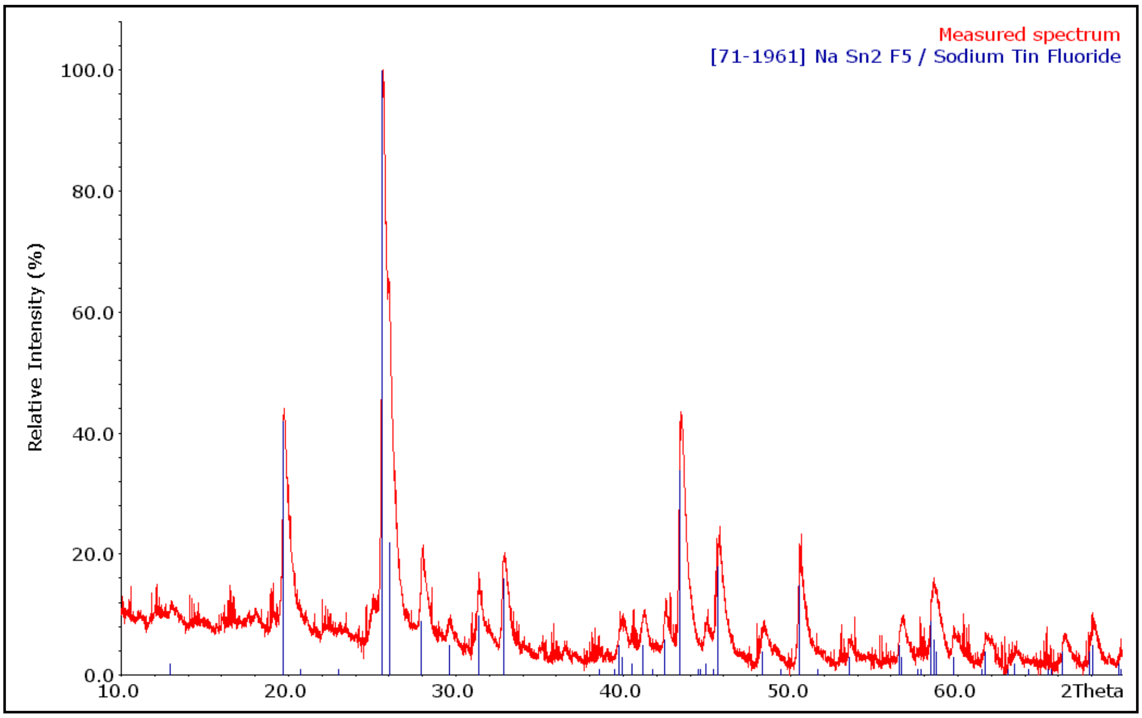


Obr. 6.1. Binární fázový diagram soustavy SnF_2–NaF (naměřeno)

Rovněž je možné konstatovat, že sloučenina Na_4SnF_6 s teplotou tavení 278 °C, která má podle L[11] v soustavě vznikat při molární koncentraci SnF_2 20 mol. %, v soustavě nevzniká, neboť podle hodnot naměřených na pracovišti VUT v Brně teplota primární krystalizace tohoto bodu soustavy je cca 508 °C.

6.1.1 Stabilita soustavy SnF_2 – NaF

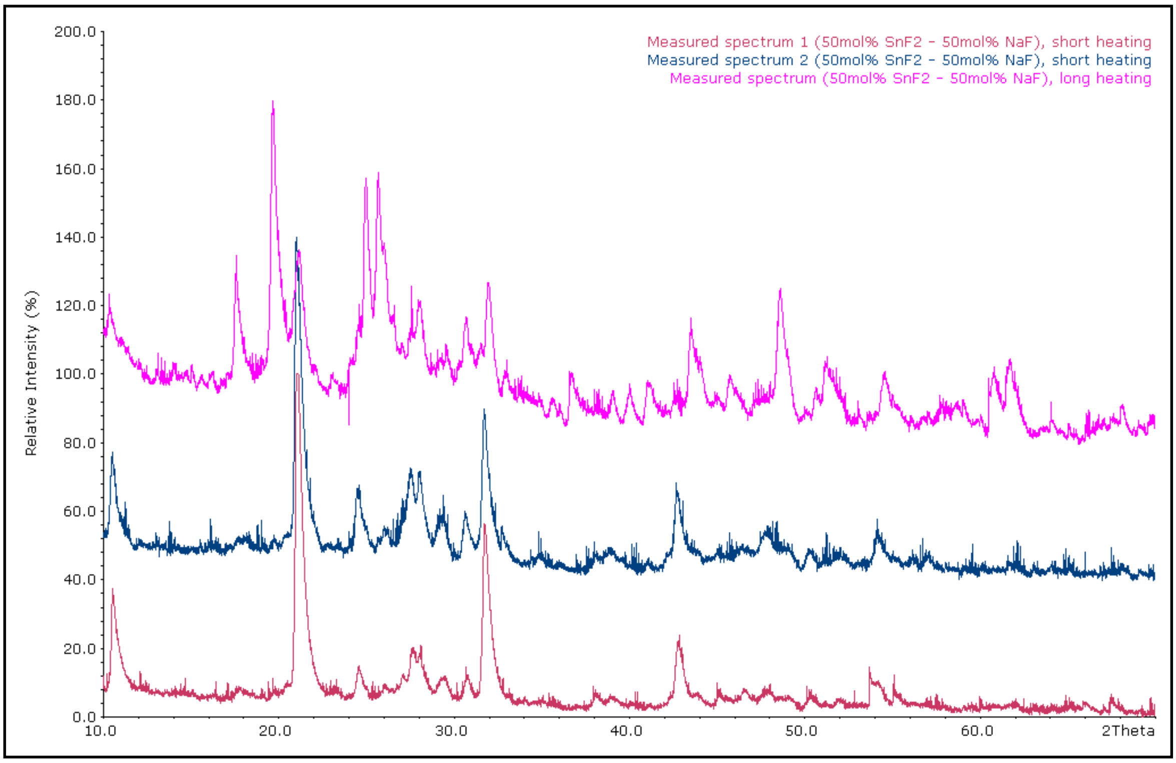
Je možné říci, že soustava se v intervalu 100 mol. % SnF_2–66,6 mol. % SnF_2 jeví jako stabilní do teploty 400 °C. Kromě píků SnF_2 a $NaSn_2F_5$ nebyly v soustavě nalezeny jiné píky (kromě některých malých píků značících poruchy), které by značily vznik jiných sloučenin, než $NaSn_2F_5$. Je tedy možné usuzovat, že soustava je v tomto intervalu stabilní do teploty 400 °C, při které měření probíhalo. Rovněž RTG záznam soustavy o složení 66,6 mol. % SnF_2–33,4 mol. % NaF, kde by měla vzniknout sloučenina $NaSn_2F_5$, přesně odpovídá záznamu z databáze (viz obr. 6.2.). Je tedy možné konstatovat, že vzniklá čistá sloučenina $NaSn_2F_5$ je rovněž stabilní, jelikož její RTG záznam se ani při delší tepelné expozici daného vzorku v peci při teplotě 400 °C nezměnil.



Obr. 6.2. RTG záznam sloučeniny $NaSn_2F_2$ doplněný záznamem z databáze PDF 2

Analýza soustavy v intervalu 66 mol. % SnF_2–50 mol. % SnF_2 nebyla provedena, jelikož se v databázi nepodařilo nalézt korektní záznam sloučeniny $NaSnF_3$ (50 mol. % SnF_2–50 mol. % NaF) a proto nebylo možné analyzovat píky, které během měření vznikly. Nicméně je možné předpokládat, že soustava je stabilní do cca 60 mol.% SnF_2.

Analýza soustavy 50 mol. % SnF_2–50 mol. % NaF ukázala, že stabilita soustavy je dána dobou setrvání vzorku na teplotě cca 350 °C. Pokud je vzorek na teplotě 350 °C kratší dobu, než dvě hodiny (obr. 6.3., spodní dva záznamy), jeho RTG záznam se nemění. Pokud je však vzorek na teplotě 300 °C déle, než dvě hodiny (obr. 6.3., horní záznam), sloučenina $NaSnF_3$ se oxiduje na Na_2SnF_6. Tato sloučenina je tedy nestabilní.



Obr. 6.3. RTG záznamy soustav 50 mol. % SnF_2–50 mol. % NaF

Při analýze vzorků s obsahem SnF_2 nižším, než 50 mol. %, byly v měřených vzorcích nalezeny výrazné píky NaF. Z uvedeného vyplývá, že soustava je při uvedeném složení nestabilní a uniká z ní SnF_2 nebo nějaká jeho sloučenina. K nestabilitě soustavy v uvedeném intervalu pravděpodobně přispívá i fakt, že při obsahu SnF_2 nižším, než 30 mol. %, teplota tavení prudce roste k teplotě varu SnF_2, což má pravděpodobně za následek intenzivnější únik SnF_2 ze soustavy.

6.1.2 Korozní vlastnosti soustavy

Majoritní vliv na korozi konstrukčních materiálů má pravděpodobně SnF_2. Na základě termodynamických výpočtů bylo z celkového počtu 160 sledovaných reakcí mezi prvky materiálu a soustavou solí nalezeno 23 reakcí, které probíhají spontánně. 22 reakcí je možné přiřadit SnF_2 (reakce s Ni, Cr, Fe, Ti, Si, Mo, Mn) a pouze 1 reakce náleží NaF (reakce s Si). Pro prvky Cu, C a W nebyla nalezena reakce, která probíhá spontánně.

Rozbor soli před a po experimentu ukázal, že obsah sledovaných prvků (prvky, které obsahuje materiál) v soli je po experimentu větší, než před experimentem.

Z tohoto faktu je možné učinit závěr, že dochází k vymývání prakticky všech prvků z materiálu do soli. Uvedený závěr je v souladu s termodynamickým pohledem, který připouští reakce soli prakticky se všemi prvky obsaženými ve sledovaném materiálu.

Výsledky experimentů rovněž dokumentují, že konstrukční materiál NIKL 201 je po 1000 hodinách interakce se solí o teplotě 600 °C napaden jen do hloubky cca 10–20 μm od povrchu materiálu (viz obr. 6.4.). Zároveň je možné na základě experimentálních dat říci, že složky soli pronikají do materiálu pouze v minimálním množství a jen do malé hloubky (cca 1 hm. % Na do hloubky 7 μm).

Rovněž je však možné konstatovat, že při použití jiných materiálů s vyšším obsahem legur (Cr, Ti, Si), zejména pak INCONELŮ, bude korozní napadení pravděpodobně mnohem vyšší.

Obr. 6.4. Dno kelímku po korozním experimentu (zvětšeno)

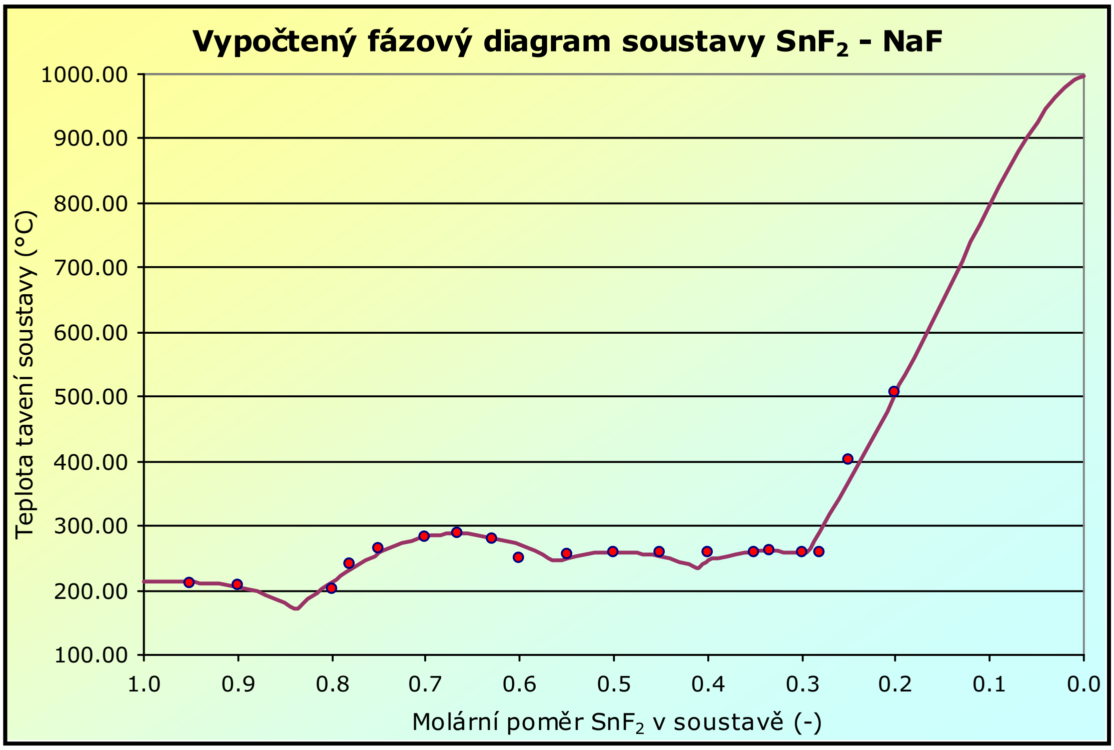
6.1.3 Teoretická analýza soustavy

Pro výpočet byl použit termodynamický model, který předpokládá úplnou disociaci sloučenin při tavení. Vypočtený fázový diagram je zobrazen na obr. 6.5.

Celková odchylka výpočtu vyšla 7,19 °C, což je při složitosti a vlastnostech analyzované soustavy hodnota naprosto akceptovatelná. Je tedy možné učinit závěr, že experimentální stanovení soustavy bylo provedeno korektně.

Výpočty rovněž ukázaly, že pro menší počet sloučenin než tři vychází FD v nereálné podobě. Pouze pokud se do výpočtu zahrnou všechny tři sloučeniny

($NaSn_2F_5$, $NaSnF_3$ a Na_2SnF_4), vychází FD soustavy v reálné podobě, vypočtené hodnoty (až na výjimky) odpovídají s dobrou přesností naměřeným hodnotám a ve výpočtu nevznikají žádné nespojitosti. Je tedy možné konstatovat, že v binární soustavě SnF_2–NaF vznikají sloučeniny $NaSn_2F_5$, $NaSnF_3$ a Na_2SnF_4.



Obr. 6.5. Vypočtené a naměřené hodnoty teplot primárních krystalizací soustavy SnF_2 – NaF

— *hodnoty vypočtené* ● *hodnoty naměřené*

6.1.4 Shrnutí

Na základě uvedených faktů autor doporučuje soustavu o složení 66,6 mol. % SnF_2–33,4 mol. % NaF (sloučenina $NaSn_2F_5$) jako nejvýhodnější soustavu pro další studia.

6.2 MĚŘENÍ MĚRNÉ TEPELNÉ KAPACITY SOUSTAVY O SLOŽENÍ 66,6 MOL. % SnF_2–33,4 MOL. % NaF

Měrná tepelná kapacita soustavy o složení 66,6 mol. % SnF_2–33,4 mol. % NaF (sloučenina $NaSn_2F_5$) nebyla v literatuře nalezena. Měrná tepelná kapacita soustavy o podobném složení (66 mol. % SnF_2–34 mol % NaF byla vypočtena pomocí Neumann–Koppova pravidla (2.4) na základě literárních údajů L[30]. Uvedená vypočtená závislost měrné tepelné kapacity zvolené soustavy na teplotě je zobrazena na obr. 6.6.

Pro měření měrné tepelné kapacity zvolené soustavy fluoridových solí bylo navrženo a zkonstruováno zařízení zobrazené na obr. 5.1. a 5.2.

Na základě experimentu bylo stanoveno, že v teplotním intervalu ⟨420 K–550 K⟩ (před roztavením) je hodnota měrné tepelné kapacity soustavy

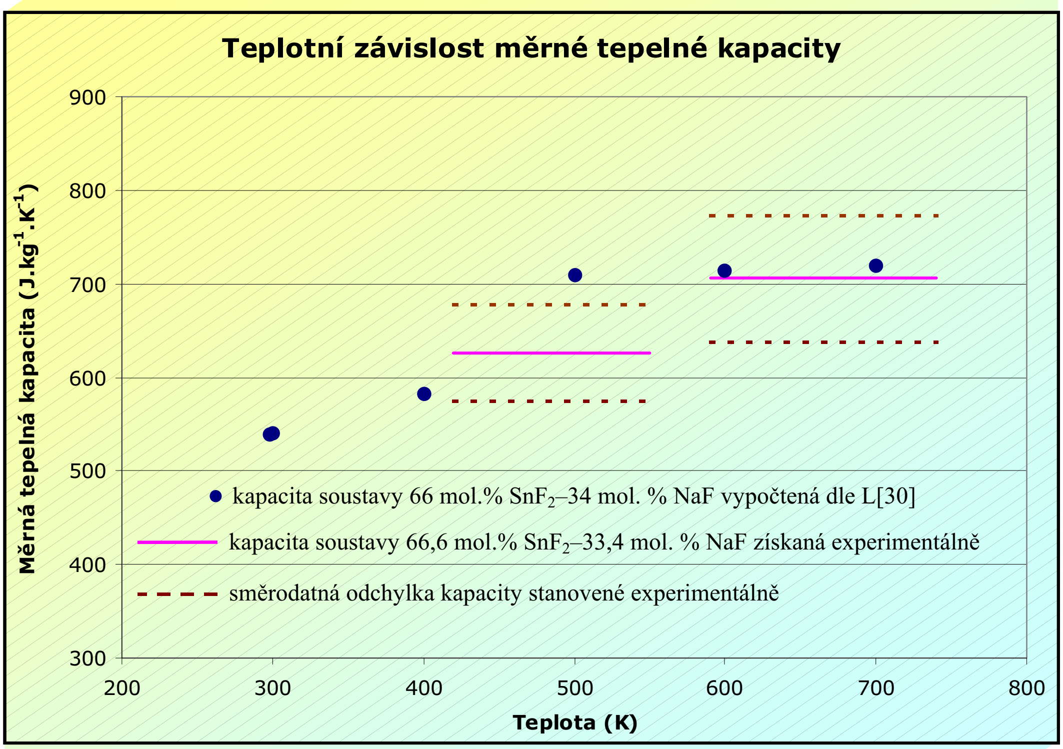
$$c_P = 625{,}89 \pm 51{,}98 \ \ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

a v teplotním intervalu ⟨590 K – 740 K⟩ (po roztavení) je hodnota měrné tepelné kapacity soustavy

$$c_P = 705{,}58 \pm 67{,}47 \ \ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

Měření měrné tepelné kapacity v teplotním intervalu ⟨420 K–550 K⟩ ukazuje, že shoda naměřených a vypočtených hodnot je velmi dobrá. Střední hodnota vypočtené závislosti měrné tepelné kapacity na teplotě v uvedeném teplotním intervalu je cca 650 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$ a hodnota získaná pomocí experimentu je 625,9 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$, což dává přibližnou odchylku cca 24 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$.

Měření měrné tepelné kapacity v teplotním intervalu ⟨590 K–740 K⟩ ukazuje, že shoda naměřených a publikovaných hodnot je rovněž velmi dobrá. Střední hodnota vypočtené závislosti měrné tepelné kapacity na teplotě v uvedeném teplotním intervalu je cca 700 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$ a hodnota získaná pomocí experimentu je 705,6 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$, což dává přibližnou odchylku cca 6 $J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$.



Obr. 17.4. Měrná tepelná kapacita zkoumané soustavy (výpočet dle údajů v L[1] a experiment)

7 SHRNUTÍ OBSAHU DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce bylo provést posouzení soustavy SnF_2–NaF z pohledu její použitelnosti jako kandidátní soustavy fluoridových solí pro chlazení sekundárního okruhu jaderného transmutoru pracujícího s roztavenými fluoridovými solemi. Uvedená soustava byla analyzována z pohledu teploty jejího tavení (měření a výpočet fázového diagramu soustavy), dále z pohledu stability do cca 400 °C, korozního působení na vybraný materiál při teplotě 600 °C a z pohledu její měrné tepelné kapacity do teplot 450 °C.

Úvod práce se zabývá studiem současného stavu dané problematiky v literatuře. Hodnotí dostupnou literaturu z hlediska dostupnosti údajů o fluoridových solích, uvádí experimentální a teoretické přístupy používané k řešení problematiky fázových diagramů a měrné tepelné kapacity a shrnuje cíle disertační práce.

První část práce (kap. 4–9) se zabývá měřením a výpočtem fázových diagramů, stabilitou soustavy a korozními vlastnostmi soustavy. Na základě studia literatury a na základě zkušeností z jiných pracovišť bylo navrženo a zkonstruováno měřicí zařízení, které umožňuje pomocí termické analýzy měřených vzorků stanovit teplotu tavení vzorku solí o určitém složení. Naměřená data byla použita ke konstrukci fázového diagramu. Soustava byla dále analyzována z pohledu tvorby sloučenin a stability soustavy pomocí RTG analýzy měřených vzorků. Korozní vlastnosti soustavy o zvoleném složení byly studovány teoreticky pomocí termodynamiky a experimentálně pomocí studia interakcí mezi konstrukčním materiálem a soustavou solí. Experimentální hodnoty získané během měření fázového diagramu byly ověřeny pomocí příslušného termodynamického modelu.

Další část práce (kap. 10–16) je věnována měření měrné tepelné kapacity fluoridových solí. Na základě literárních údajů byla vypočtena teplotní závislost měrné tepelné kapacity soustavy o složení, které bylo zvoleno v předchozí části práce jako nejvýhodnější. Práce se dále zabývá návrhem měřicí metodiky a měřicího zařízení. Zařízení bylo po kalibraci použité pro měření měrné tepelné kapacity soustavy o zvoleném složení.

Hlavní výsledky a přínosy práce jsou shrnuty v kap. 17 a 18. Jsou zde uvedeny naměřené a vypočtené fázové diagramy soustavy SnF_2–NaF, výsledky studia stability, výsledky korozního působení soustavy o zvoleném složení na konstrukční materiály a výsledky měření měrné tepelné kapacity soustavy o zvoleném složení. Práce dále formuluje doporučení pro budoucí práce, které je ještě třeba provést pro získání ucelených znalostí o zvolené soustavě z hlediska její využitelnosti pro chlazení sekundárního okruhu jaderného transmutoru pracujícího s fluoridovými solemi.

8 SUMMARY

The aim of this Ph.D. work was to perform the evaluation of the SnF_2–NaF system from the point of view of its applicability for a nuclear transmutor coolant purposes. The following properties of the SnF_2 – NaF system were analyzed: system melting temperature (system phase diagram measurement and calculation), system stability (at temperatures below 400 °C), system corrosion properties (at the temperature of 600 °C) and system specific heat capacity (at temperatures below 450 °C).

The introduction of the work deals with the current state of the studied problems. The literature containing fluoride salts properties was studied and some conclusions about the properties availability were done. Experimental and theoretical methods of phase diagrams and specific heat capacity measurement and calculation were also reviewed from the literature.

The first part of the work (chapters 4–9) deals with the system phase diagram measurement and calculation, then with the system stability and also with system corrosion properties. A measuring apparatus was designed and constructed on the base of performed studies. The apparatus allows to measure cooling curves of samples. Melting temperatures of various samples were determined on the base of the samples cooling curves. The system phase diagram was drawn up by means of system melting temperatures. X–ray analyses of measured samples were used for the system stability evaluation. Corrosion properties of the system with chosen composition of pure components were studied theoretically and experimentally. Melting temperatures data obtained during the phase diagram measurement were checked by means of the relevant thermodynamic model.

The next part of the work (chapters 10–16) deals with fluoride salts system specific heat capacity measurement. Specific heat capacity data of system pure components were found in literature. The calculation of the specific heat capacity of the system with chosen composition of pure components was performed on the base of the data. The measuring methodology was developed and after then the measuring apparatus was designed. The apparatus was used for measurement of the specific heat capacity of the system with chosen composition of pure components in the temperature range from 420 K to 740 K.

Main results of experiments and calculations are summarized in chapters 17 and 18. Measured and calculated phase diagrams of the SnF_2–NaF system are shown. The results of stability, corrosion and specific heat capacity studies are stated. Work also formulates recommendations for the subsequent studies.

9 POUŽITÁ LITERATURA

[1] Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft. Weinheim, 1989.

[2] Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlags Gesellschaft. Weinheim, 1993.

[3] Barin I, Knacke O, and Kubaschewski O. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances. Springer-Verlag, Berlin and New York, NY, 1973, Supplement 1977.

[4] Bohdan, L., Kubanová, J. Statistické tabulky a vzorce. 1. vydání, Univerzita Pardubice, 2000.

[5] Bowman Ch. D. Accelerator-Driven Systems For Nuclear Waste Transmutation. The ADNA Corporation, Accelerator-Driven Neutron Applications, Los Alamos, New Mexico 87544, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. 1998.

[6] Brož, J. a kol. Základy fyzikálních měření. SNTL Praha 1983.

[7] Cantor, S., Cooke, J.W., Dworkin, A.S., Robbins, G.D., Thoma, R.E., Watson, G.M. Physical Properties of Molten–Salt Reactor Fuel, Coolant, and Flush Salts. ORNL – TM – 2316, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennesee, August, 1968.

[8] Daněk, V. Fyzikálna chémia. Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, 1999.

[9] Danielik, V. Fázové rovnováhy roztavených solí. Habilitačná práca. Slovenská technická univerzita v Bratislave, Bratislava 2004.

[10] Danielik, V. Personal discussion.

[11] Donaldson, J.D., O'Donogue, J.D., Oteng, R. Formation of Complex Tin(II) Species in Molten Tin(II) Fluoride. 3876-3879. December 1964.

[12] Donaldson, J.D., Ross, S.D., Senior, B.J. The Vibrational Spectrum of the Pentafluorodistannate (II) Ion. Spectrochimica Acta (1899 – 1904). Pergamon Press, 1968.

[13] Dvořák, V. Fázové diagramy a měrná tepelná kapacita roztavených fluoridových solí. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Brno, říjen 2003.

[14] Dvořák, V. Zařízení pro měření měrné tepelné kapacity roztavené fluoridové soli. QR – EM – 019 – 01, Energovýzkum Brno, listopad 2004, Brno

[15] Dvořák, V. Zařízení na stanovení měrné tepelné kapacity roztavené fluoridové soli KHF_2, varianta B. QR – EM – 019 – 01, Energovýzkum Brno, červenec 2001, Brno

[16] Enenkl, V., Hloušek, J., Janotková E. Termomechanika. Skriptum VUT v Brně, 1983.

[17] Frenkel, M., Kabo, G. J., Marsh, K. N., Roganov, G. N., Wilhoit, R. C. Thermodynamics of organic compounds in the gas state, Vol. 2, 1994.

[18] Glushko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, IVTAN Association, Izhorskaya 13/19. 127412 Moscow, Russia, 1994.

[19] Glushko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, IVTAN Association, Izhorskaya 13/19. 127412 Moscow, Russia, 1996.

[20] Gurvich L. V., Bergman G. A., Gorokhov L. N., Iorish V. S., Leonidov V. Ya. and Yungman V. S. Thermodymanic Properties of Alkali Metal Hydroxides. Part 2. Potassium, Rb and Cs Hydroxides. J. of Phys. and Chem. Ref. Data Vol. 26, No.4, pp. 1031-1111, 1997.

[21] Chase Malcolm. NIST-JANAF, Thermochemical Tables - Fourth Edition, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Mononograph No. 9, 1998.

[22] Chochlovsky, I., Hosnedl, P., Valenta, V., Peka, I., Uhlir, J. Molten fluoride salt loop ADETTE – 0 experimental programme. 3rd. international conference on accelerator driven transmutation technologies and aplications. Prague, June 1999.

[23] Forsberg, CH. W. Molten salt reactors. The American Nuclear Energy Symposium. American Nuclear Society, Florida, October 2002.

[24] Gažo J. Všeobecná a anorganická chémia, ALFA Bratislava, 1974.

[25] Incropera, F. P., De Witt, D. P. Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley & Sons, Inc. Canada 1981. ISBN 0 – 471 – 51729 – 1.

[26] Janz, G.J., Allen, C.B., Downey, J.R. Jr., Tomkins, P.T. Physical properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. National Bureau of Standards, Washington D.C., 1978.

[27] Janz, G. J., Tomkins, R. P. T. Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. IV. Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems. National Bureau of Standards, Washington D.C., 1981.

[28] Jícha, M. Přenos tepla a látky. VUT v Brně, FSI. Brno, prosinec 2001.

[29] Karapet'yants M. Kh., Karapet'yans M. L. Thermodynamic constants of inorganic and organic compounds. Ann Arbor- Humprey Science Publishers, London, 461, 1970.

[30] Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Second Edition. Springer – Verlag Berlin, Heidelberg 1991.

[31] Kubíková, B. Fázový diagram sústavy LiF-NaF-K_2NbF_7. Česká společnost chemická, Pokroky v anorganické chemii - IV. seminář. Vranov u Brna, září 2002.

[32] Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Part 1, 1999.

[33] Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80th edition. CRC Press, USA 2000.

[34] Lide, D.R., Kehiaian, H.V. CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data. CRC Press, USA 1994.

[35] MacPherson, H.G. The Molten Salt Reactor Adventure. Nuclear Science and Engineering. Oak Ridge 1985.

[36] Malinovský, M., Roušar, I. a kol. Teoretické základy pochodů anorganické technologie 1. Chemickoinženýrská termodynamika. SNTL Praha, 1987.
[37] Mareš, R., Šifner, O., Kadrnožka, J. Tabulky vlastností vody a vodní páry. VUT v Brně, VUTIUM, Brno 1999.
[38] Maroš, B. Empirické modely I. (aplikovaná statistika ve strojírenství). Skriptum FSI VUT v Brně. PC-DIR Real, s.r.o. Brno, 1998.
[39] Meloun, M., Militký, J. Statistické zpracování experimentálních dat. Ars magma, Praha 1983.
[40] Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR. Koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem v ČR. Usnesení vlády č. 487/2002, kapitola 4.4. Praha, červen 2001.
[41] Moore, W.J. Fyzikální chemie (fourth edition). SNTL Praha, 1979.
[42] Nejedlý, M. Problematika nosičů tepla v perspektivních typech transmutačních jaderných reaktorů. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Brno, 2002.
[43] Novikov a kol. Židkosolevyje JEU perspektivy i problemy. Energoatomizdat Moskva, 1990.
[44] Ptáček, L. a kol. Nauka o materiálu 1. Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001.
[45] Rektorys, K. a kol. Přehled užité matematiky. SNTL Praha, 1968.
[46] Ruzinov, L. P. and Guljanickij, B. S. Ravnovesnye prevrasoenija metallugiceskin reaktseij, Moskva, 416, 1975.
[47] Stull, D. R., Prophet, H. JANAF Thermochemical Tables. Second Edition. Office of Standard Reference Data. Washington, D.C. 1971.
[48] Toth, L.M., Gat, U., Del Cul, G.D., Dai, S., Williams, D.F. Rewiew of ORNL's MSR Technology and Status. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37381, 1995.
[49] Vergnes, J. et al. The Amster Concept (Actinide Molten Salt TransmutER). Physor 2000 Conference, Pittsburg, USA, 2000.
[50] Verjatin, U.D. a kol. Termodynamičeskyje svojstva neorganičeskych veščestv (spravočnik). Atomizdat Moskva, 1965.
[51] Wébr, M., Schettina, J., Bláha, V., Valenta, V. Měření fyzikálních vlastností roztavených fluoridových solí. Škoda Plzeň, 1996.
[52] Williams D.F., Del Cul G. D., Toth L. M. Molten Salt Fuel Cycle Requirements for ADTT Applications. 3rd. international conference on accelerator driven transmutation technologies and aplications. Prague, June 1999.
[53] Zlatovský, I. Vyhodnocovanie kalorimetrických meraní na základě rozboru tepelných ztrát kalorimetra. Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie ved, Bratislava, červen 1976.
[54] Žmij, B. Viskozita a měrná tepelná kapacita roztavených fluoridových solích. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Brno 2002.

10 SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

1) Dvořák, V., Matal, O. Zařízení na stanovení měrné tepelné kapacity roztavené fluoridové soli KHF_2, varianta A. QR–EM–019–01, Energovýzkum, s.r.o., Brno 2001.
2) Dvořák, V., Matal, O. Zařízení na stanovení měrné tepelné kapacity roztavené fluoridové soli KHF_2, varianta B. QR–EM–019–02, Energovýzkum, s.r.o., Brno 2001.
3) Slavíček, P., Žmij, B., Dvořák, V., Matal, O. Determination of Thermophysical Properties of Molten KHF_2. Czech-French Seminar of Ph.D. Students, Prague, Czech Republic, December 2001
4) Dvořák, V., Matal, O., Žmij, B. Preparing of KHF_2 Specific Thermal Capacity Measurement. The First Nicholas' Meeting On Molten Fluoride Salt Reactor Technology. Brno, December 2001. str. 85-86. ISBN 80-214-2041-3.
5) Dvořák, V., Matal, O. Molten Salt Coolant Properties and Phase Diagrams. AER Working Group „F“ Meeting „Spent Fuel Transmutations“. Modra, Slovak Republic, April, 2003.
6) Dvořák, V., Matal, O., Řezanina, M. Transmutation Technology Based on Molten Salt Reactor. NUSIM 03–12. Annual Symposium of Information about Nuclear Safety. Bratislava, Slovak Republic, September 2003.
7) Dvořák, V., Matal, O., Řezanina, M. Problematika měření měrné tepelné kapacity roztavených fluoridových solí. 3. Mikulášské setkání, Vysoké učení technické v Brně, prosinec 2003. ISBN 80-02-01627-0
8) Matal, O., Cigánek, V., Dvořák, V., Uhnavý, T. Roztavené fluoridy, experimentální okruhy a návrh výzkumu v oblasti sekundárních okruhů transmutačních zařízení. QR–EM–031–03. Energovýzkum, s r.o., Brno, 2003.
9) Dvořák, V., Matal, O. Molten salt phase diagrams measurement and calculations. AER Working Group „f“ Meeting „Spent Fuel Transmutations“. Třešť, Czech Republic, April, 2004.
10) Dvořák, V., Matal, O. Zařízení pro měření měrné tepelné kapacity roztavené fluoridové soli. QR–EM–027–04, Energovýzkum, s.r.o., Brno, listopad 2004.
11) Dvořák, V., Matal, O. Zařízení pro měření fázových diagramů fluoridových solí. QR–EM–028–04, Energovýzkum, s.r.o., Brno, listopad 2004.
12) Dvořák, V., Matal, O. Měření a výpočet binárního fázového diagramu soustavy SnF_2 – NaF. 4. Mikulášské setkání, Vysoké učení technické v Brně, prosinec 2004. ISBN 80-02-01731-5
13) Dvořák, V., Matal, O., Danielik, V., Chrenková, M. Some Views of SnF_2 - NaF Binary Salt system. AER Working Group „f“ Spent Fuel Transmutations Conges. Trest, March 2005.
14) Dvořák, V. Výpočet fázového diagramu ternární soustavy LiF–NaF-RbF. QR-EM-033-05, Energovýzkum, s.r.o., Brno, srpen 2005.

15) Dvořák, V., Matal, O., Chrenková, M., Danielik, V. Phase Diagram of the SnF_2 - NaF System. 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology. Toulouse, September 2005. Proceedings volume II, 809-812. Http://inpact.inp-toulouse.fr/MS7.
16) Dvorak, V., Matal, O., Chrenkova, M., Danielik, V. Phase Diagram of the SnF_2 – NaF System. Zasláno do redakce časopisu Calphad k publikaci.
17) Dvorak, V., Matal, O. Specific Heat Capacity of the SnF_2–NaF System. Zasláno do redakce časopisu Thermochimica acta k publikaci.
18) Dvorak, V., Matal, O. Critical analysis of the LiF–NaF–RbF system Phase diagram. Zasláno do redakce časopisu Calphad k publikaci.

11 ŽIVOTOPIS AUTORA

Osobní údaje:

Jméno:	Vladimír Dvořák
Titul:	Ing.
Datum narození:	21. 10. 1976
Místo narození:	Polička
Bydliště:	Blažkova 6, 638 00 Brno

Vzdělání:

2001 – 2004	VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, doktorandské studium, obor konstrukční a procesní inženýrství, zaměření jaderná energetika
1998 – 2001	VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, magisterské studium, obor Tepelná a jaderná energetická zařízení, specializace jaderná energetika
1995 – 1998	VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a informatiky, bakalářské studium, obor silnoproudá elektrotechnika a elektroenergetika
1991 – 1995	Gymnázium Polička

Zaměstnání:

9/2004 – dodnes	Asistent na odboru energetického inženýrství Energetického ústavu Fakulty strojního inženýrství, VUT v Brně

Výuka:

- Jaderná energetika – přednášky bakalářské studium (od 2004 dodnes)
- Jaderná energetika – cvičení bakalářské studium (od 2004 dodnes)
- Jaderná energetika – cvičení magisterské studium (od 2002 dodnes)
- Jaderná zařízení a jejich bezpečnost – cvičení magisterské studium (od 2004 dodnes)

- Bezpečnost a palivo jaderných elektráren (2003 - 2004)

Výzkum:

- Výzkum v oblasti experimentální a teoretické analýzy soustav fluoridových solí (od 2002 dodnes)
- Výzkum v oblasti fyzikálních vlastností soustav fluoridových solí (od 2001 dodnes)

Účast na grantových projektech:

- **VZ 390004**: Ekologicky a ekonomicky přijatelné moderní energetické technologie.
  (zodpovědný řešitel: Doc. Ing. Z. Skála, CSc.)
- **GAČR 101/00/0489**: Fyzikální vlastnosti roztavené fluoridové soli pro transmutor v závislosti na teplotě.
  (zodpovědný řešitel: Prof. Ing. O. Matal, CSc.)
- **FRVŠ G1/3320/201/2001**: Návrh aparátů pro experimentální ověřování termofyzikálních vlastností KHF_2.
  (zodpovědní řešitelé: Ing. M. Nejedlý, Prof. Ing. O. Matal, CSc., Ing. B. Žmij)
- **GAČR 101/04/0872:** Výzkum interakcí materiálů a tavenin fluoridových solí.
  (zodpovědný řešitel: Prof. Ing. O. Matal, CSc.)

Jazykové znalosti:

- pokročilá znalost angličtiny
- základní znalost ruštiny
- základní znalost němčiny

Jiné:

- Ocenění diplomové práce s názvem „Využití tepla kondenzátu topné páry separátoru a přihříváku páry v režimu sníženého výkonu turbogenerátoru" 3. cenou v soutěži diplomových prací „Cena Čez, a.s.", 2001.
- Aktivní člen CYG (Czech Young Generation) – Sekce mladých při České nukleární společnosti (od 2002 dodnes).
- Organizátor konference „Mikulášské setkání Sekce mladých při České nukleární společnosti" (od 2003 dodnes).