

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Малютин Алексей Сергеевич

**Термодинамические модели фаз в водно-солевых системах на
основе сульфатов и нитратов уранила и тория**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена в лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный — **Успенская Ирина Александровна**

руководитель доктор химических наук, доцент

Официальные — **Тойка Александр Матвеевич**

оппоненты доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, Кафедра химической термодинамики и кинетики, Заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики

Киселев Михаил Григорьевич

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, дирекция, директор института

Борисова Наталия Евгеньевна

доктор химических наук, без звания, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра радиохимии, ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии

Защита диссертации состоится «17» ноября 2023 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2658>

Автореферат разослан «13» октября 2023 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета МГУ.014.3

кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Одной из **актуальных задач** настоящего времени является разработка новых и оптимизация существующих процессов выделения радионуклидов из природных минералов и техногенных отходов. К числу таких объектов относится, например, фосфогипс, для которого до сих пор не предложено рентабельной схемы утилизации. Широкое применение его в промышленности и сельском хозяйстве осложняется, в числе прочего, наличием радиоактивных примесей, присутствие которых в продуктах переработки техногенного сырья нежелательно или недопустимо [1].

Разработка новых схем выделения и разделения радионуклидов предполагает расчёт фазовых и химических равновесий в интересующих системах. Для проведения такого рода расчетов необходимы термодинамические модели фаз исследуемых объектов. Поскольку перечисленные процессы в большинстве случаев проводят в кислых растворах, особый интерес представляют термодинамические модели систем, содержащих воду, соли радиоактивных элементов и неорганические кислоты. Данная работа посвящена изучению термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в некоторых из таких систем: **объектами текущего исследования** стали термодинамические системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, а **предметом текущего исследования** — их термодинамические модели.

Цель и задачи работы

Цель данной работы — предложить термодинамические модели, позволяющие корректно предсказывать термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, которые могут быть применены для прогнозирования условий выделения соединений U(VI) и Th(IV) из природного сырья и техногенных отходов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) провести сбор и анализ литературных данных, посвящённых экспериментальному исследованию термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в рассматриваемых системах и их подсистемах;
- 2) экспериментально определить недостающие термодинамические свойства фаз изучаемых систем в случае обнаружения такой необходимости;

- 3) протестировать различные термодинамические модели раствора и выбрать ту из них, которая наилучшим образом подходит для описания свойств растворов в целевых системах;
- 4) при помощи доступных экспериментальных данных рассчитать параметры выбранной термодинамической модели.

Научная новизна

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

- 1) впервые построена политермическая модель жидкой фазы подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках формализма Питцера, в явном виде учитывающая неполноту диссоциации азотной кислоты;
- 2) экспериментально определена активность воды в сернокислых растворах сульфата уранила различного состава при температурах 298.15 К, 310.65 К и 323.15 К;
- 3) впервые построены взаимосогласованные политермические модели твердых и жидких фаз систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, адекватно описывающие имеющиеся экспериментальные данные и обладающие приемлемой предсказательной способностью.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты могут быть использованы для расчёта термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Кроме того, они могут составить основу для моделирования реальных процессов выделения радионуклидов из многокомпонентных систем, содержащих, помимо прочих веществ, нитраты и сульфаты уранила и тория.

Методология и программное обеспечение, разработанные в ходе данной работы, могут быть применены для построения термодинамической модели произвольной водно-электролитной системы на базе уравнений Питцера и Питцера-Симонсона-Клегга.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 20-33-90322 «Растворы солей уранила: новые экспериментальные методы исследования и термодинамическое моделирование» и частично в рамках проекта РФФИ 18-29-24167 «Физико-

химическое моделирование процессов переработки фосфогипса как основа создания новых технологий утилизации техногенных отходов».

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Учёт в явном виде неполноты диссоциации азотной кислоты необходим для корректного воспроизведения термодинамических свойств высококонцентрированных растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, по крайней мере, при описании последней в рамках классической модели Питцера;
- 2) Активность воды в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при температурах от 298.15 до 323.15 К в широком интервале составов может быть корректно определена гигрометрическим методом;
- 3) Формализм Питцера-Симонсона-Клегга с предложенным набором параметров модели позволяет адекватно воспроизводить термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в широком интервале температур и концентраций.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обусловлена принятой методологией проведения расчётов, которая базируется на общепризнанных положениях химической термодинамики. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными, полученными независимыми методами и в разных научных коллективах. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019); ESAT 2021 – 31st European Symposium on Applied Thermodynamics (France, 2021); V Конгресс с международным участием и Конференция молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021» (Екатеринбург, 2021).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе данных литературы, посвящённой исследованию термодинамических свойств систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ и их бинарных подсистем; написании компьютерных программ, предназначенных для проведения термодинамических расчетов; непосредственном проведении термодинамических расчётов; постановке и проведении эксперимента по определению активности воды в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$; обсуждении результатов; подготовке публикаций, докладов и текста диссертации. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Малютин А.С. является основным в части термодинамического моделирования и анализа его результатов в соотнесении с экспериментальными данными.

Публикации по теме диссертации

По материалам данной диссертационной работы подготовлено 4 статьи общим объёмом в 2.5 печатных листа, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»:

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, расчётной части, заключения, списка цитируемой литературы и 13 приложений. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, основной текст содержит 33 рисунка и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, определены объекты исследования, сформулирована цель работы и задачи, которые необходимо решить для её достижения, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы

Глава «Обзор литературы» состоит из пяти разделов. В первом разделе рассмотрен распространённый способ представления энергии Гиббса произвольной системы и особенности его применения в ходе построения термодинамических моделей водно-электролитных систем. Во втором разделе перечислены термодинамические свойства, представляющее наибольший интерес с точки зрения построения термодинамических моделей водно-электролитных систем; дано обоснование преимущества определённых типов данных над другими и кратко рассмотрена зависимость качества термодинамической модели от надёжности и согласованности экспериментальных данных, использованных для её параметризации. Третий раздел посвящён анализу основных уравнений, используемых для аппроксимации энергии Гиббса растворов электролитов. Особое внимание уделено формализмам Питцера и Питцера-Симонсона-Клегга (ПСК). В четвёртом разделе представлен обзор литературных данных о термодинамических свойствах фаз систем на основе воды, сульфатов и нитратов уранила и тория, приведён обзор опубликованных термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, а также рассмотрены современные термодинамические базы данных, широко используемые для предсказания термодинамических свойств и фазовых равновесий в указанных системах. Произведён анализ сильных и слабых сторон опубликованных термодинамических описаний. В пятом разделе главы приведены выводы, полученные в результате обзора литературы, и сформулированы задачи, которые необходимо решить в расчётной и экспериментальных частях данного исследования.

Экспериментальная часть

В главе «Экспериментальная часть» описан эксперимент по определению активности воды в сернокислых растворах сульфата уранила. В первом разделе дано описание прибора для определения активности воды Aqualab 4TE, второй раздел главы содержит сведения об использованных материалах и реактивах, разделы с 3-го

по 6-й посвящены схеме эксперимента и методикам определения составов исследуемых растворов (включая расчёт погрешностей), а заключительный раздел содержит результаты эксперимента.

Устройство прибора Aqualab 4TE. Прибор Aqualab 4TE — конденсационный гигрометр. Он позволяет определить относительную влажность воздуха, регистрируя температуру T_1 начала конденсации паров воды из газовой фазы над исследуемым образцом и температуру T_2 самого исследуемого образца. Относительная влажность воздуха и численно равная ей активность воды в изучаемом растворе определяется по уравнению (1):

$$a_w = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s(T_1)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s(T_2)}, \quad (1)$$

причём значения давлений насыщенного пара вычисляются самим прибором. Согласно спецификации прибора Aqualab 4TE, он позволяет получить значения активности воды с точностью до 0.003 единиц при диапазоне измерения от 1 до 0.02.

Схема эксперимента. Перед началом эксперимента готовили четыре стартовых раствора (см. Рис. 1). Первый раствор (A) получали растворением препарата уранилсульфата в минимальном количестве воды. Три оставшихся раствора (B, C, D) представляли собой растворы серной кислоты определённой концентрации, приготовленные разбавлением концентрированной H_2SO_4 . Исследуемые растворы «первой серии» — AB0, AC0, AD0 — готовили смешиванием навесок раствора A с навесками растворов B, C и D соответственно. Исследуемые растворы «второй серии» — AB1, AB2, AC1, AC2, AD1, AD2 — готовили, разбавляя растворы AB0, AC0 и AD0 дистиллированной водой. Разбавления проводили методом точных навесок. Во всех случаях были использованы весы, определяющие массу с точностью до 10^{-4} г.

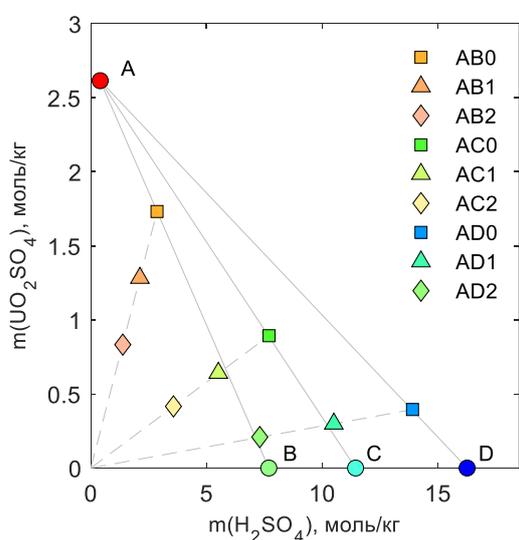


Рисунок 1. Составы исходных и исследуемых растворов. Квадраты соответствуют составам растворов 1-й серии, треугольники и ромбы — растворам 2-й серии, полученным при разбавлении.

Определение состава исследуемых растворов. Состав раствора А определяли методом гравиметрии, причём анализ проводили как на содержание сульфат-ионов (осаждение ионами Ba^{2+}), так и на содержание уранил-ионов (осаждение раствором аммиака) [2]. Концентрацию серной кислоты в растворах В, С и D определяли методом кислотно-основного титрования при помощи автотитратора Crison TitroMatic 2S Universal. Составы целевых растворов рассчитывали, зная массы навесок исходных растворов и воды, которые использовались для их приготовления.

Определение активности воды в исследуемых растворах проводили в соответствии с методикой работы на приборе Aqualab 4TE. Измерения проводили по следующей температурной программе: 298.15 К – 310.65 К – 323.15 К – 298.15 К. Было установлено, что разница между значениями активности воды в начале и в конце каждого цикла (при 298.15 К) не превышала заявленную погрешность прибора (± 0.003), что свидетельствует как о воспроизведении результатов измерения активности воды, так и о постоянстве состава раствора в ходе измерения. В результате впервые были получены значения активности воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$ 9-ти различных составов при 3-х различных температурах.

Оценка погрешностей составов исследуемых растворов. Молярности компонентов m в исследуемых растворах полагали косвенными величинами, которые можно выразить через параметры эксперимента y_i и их неопределённости Δy_i :

$$m = m(y_1 \pm \Delta y_1, \dots, y_n \pm \Delta y_n). \quad (2)$$

Данное рассмотрение позволяет для вычисления Δm использовать формулу погрешности косвенной величины и правило сложения погрешностей:

$$\Delta m = \sqrt{\sum_i \left(\left(\frac{\partial m}{\partial y_i} \right) \Delta y_i \right)^2}. \quad (3)$$

Параметрами эксперимента y_i полагали массы взятых навесок, объёмы титранта, использованные для титрования проб, и объёмы мерных колб, использованных в ходе анализа. Значения производных $\frac{\partial m}{\partial y_i}$ получали, применяя к выражениям (2) алгоритмы автоматического дифференцирования.

Результаты измерения активности воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$, а также ошибки определения составов и активностей представлены в Табл. 1.

Таблица 1. Активность воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$

Раствор	UO_2SO_4		H_2SO_4		$a(H_2O)$		
	m	Δm	m	Δm	$T =$ 298.15	$T =$ 310.65	$T =$ 323.15
	МОЛЬ/КГ				К		
AB0	1.732	0.005	2.86	0.03	0.770	0.779	0.788
AC0	0.893	0.007	7.7	0.1	0.425	0.440	0.456
AD0	0.395	0.006	13.9	0.3	0.158	0.171	0.183
AB1	1.283	0.003	2.12	0.02	0.851	0.858	0.863
AB2	0.833	0.002	1.38	0.02	0.917	0.921	0.924
AC1	0.642	0.004	5.51	0.06	0.602	0.615	0.630
AC2	0.416	0.002	3.57	0.04	0.775	0.782	0.788
AD1	0.299	0.004	10.5	0.2	0.288	0.303	0.317
AD2	0.209	0.002	7.3	0.1	0.483	0.498	0.511

Расчётная часть

В главе «Расчётная часть» описана методология, положенная в основу построения термодинамических моделей систем $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$, $H_2O - HNO_3 - Th(NO_3)_4$, $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$ и $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$, а также приведены результаты термодинамических расчётов и их обсуждение. В начале главы перечислены критерии, на основании которых был выбран формализм, предпочтительный для решения задач текущего исследования. В следующих разделах главы детально описана процедура вычисления оптимальных значений параметров модели и сопутствующие аспекты. В заключительном разделе главы приведены полученные параметры моделей, иллюстрации согласия расчётных данных с экспериментальными, а также установлены границы применимости построенных моделей по температуре и по составу.

Критериями для выбора предпочтительного формализма служили следующие характеристики термодинамической модели:

- 1) точность воспроизведения известных термодинамических свойств системы;
- 2) ширина интервала температур и составов, в пределах которого модель заведомо работоспособна;
- 3) способность модели производить экстраполяцию значений требуемых свойств без возникновения физически необоснованных аномалий;
- 4) полнота охвата доступных экспериментальных данных, использованных при параметризации;
- 5) количество параметров и их статистическая значимость.

Процедура параметризации модели. Определение параметров модели проводили методом наименьших квадратов. Для этого составляли функцию OF :

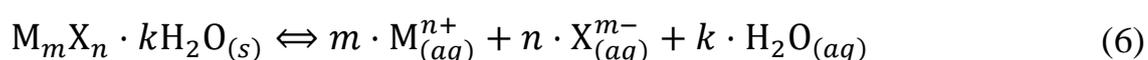
$$OF(\mathbf{a}) = \sum_Y \sum_i \omega_i \left(Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{calc}}(\mathbf{P}(\mathbf{a}_k)) \right)^2, \quad (4)$$

зависящую от вектора параметров \mathbf{P} , который, в свою очередь, выражается через коэффициенты \mathbf{a}_k , входящие в представление параметра P_k в виде функции от температуры:

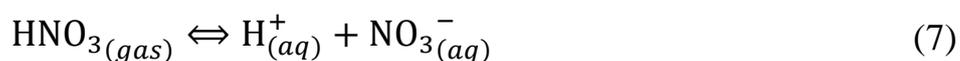
$$P_k = a_{1,k} + a_{2,k}T + a_{3,k}T^2 + a_{4,k}/T + a_{5,k} \ln T. \quad (5)$$

После этого определяли координаты минимума OF относительно переменных \mathbf{a} . В выражении OF символом Y обозначено термодинамическое свойство системы, используемое в регрессионной задаче, а символом ω — весовой множитель; индексом i пронумерованы экспериментальные точки, входящие в состав одного набора экспериментальных данных Y . Надстрочные индексы «exp» и «calc» указывают на то, что свойство Y является определённым экспериментально или рассчитанным по модели соответственно. Вместе с оптимальными значениями коэффициентов \mathbf{a} рассчитывали доверительные интервалы для доверительной вероятности в 95%.

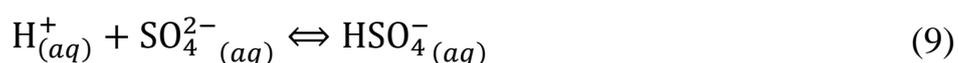
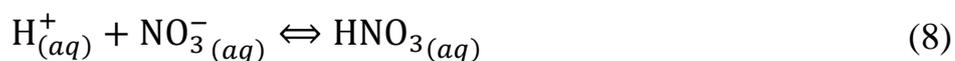
При воспроизведении свойств жидкой фазы использовали готовые выражения для активности воды и коэффициентов активности составляющих, которые следуют из выражения избыточной энергии Гиббса раствора G^{EX} , характерного для используемой модели [3,4]. Равновесие между кристаллической фазой и раствором рассматривали как химическую реакцию вида (6)



и характеризовали константой равновесия K . Для расчёта парциального давления паров азотной кислоты над раствором рассматривали химическую реакцию вида (7)



в совокупности с её константой равновесия K_H . Для учёта неполноты диссоциации азотной кислоты в растворе, который требовался при описании системы $H_2O - HNO_3$ в рамках модели Питцера, а также для учёта неполноты диссоциации серной кислоты по второй ступени, рассматривали химические реакции (8) – (9)



характеризуемые константами равновесия K_D и K_S соответственно.

Подраздел «**Основные аспекты процедуры параметризации**» обобщает значимые детали построения термодинамических моделей интересующих систем. Подраздел содержит описание «принципа CALPHAD» в применении к задачам текущего исследования, анализ известных из литературы термодинамических моделей подсистем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, таблицу, содержащую сведения о составляющих моделируемых растворов, а также перечень данных, которые были исключены из регрессионной задачи с пояснением причин их исключения.

Подход CALPHAD. Построение термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ проводили в соответствии с «принципом CALPHAD» [5], согласно которому термодинамическое описание трёхкомпонентной системы следует начинать с построения термодинамических моделей бинарных подсистем. Соответственно, в первую очередь строили (или адаптировали литературные) модели для подсистем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, а затем переходили к определению параметров тройного взаимодействия, необходимых для описания целевых трёхкомпонентных систем. В ряде случаев (когда объем экспериментальных данных для той или иной бинарной подсистемы оказывался недостаточным) параметры модели, полученные в результате расчёта, проведённого согласно принципу пирамиды для бинарных систем, рассматривали как начальное приближение для поиска оптимальных значений параметров, которые, в свою очередь, находили, используя в ходе параметризации все доступные экспериментальные данные по целевой трёхкомпонентной системе и её подсистемам.

Подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. В литературе показано [6], что рассмотрение полной диссоциации азотной кислоты в совокупности с описанием системы в рамках классической модели Питцера позволяет получить термодинамическую модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, сохраняющую предсказательную силу при содержании азотной кислоты в растворе не более 6 моль/кг. Использование же выражений ПСК, также без учёта образования ионной пары $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, позволяет существенно расширить концентрационный интервал применимости модели до значения 87 моль/кг [7]. Кроме того, известно термодинамическое описание свойств растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ с содержанием азотной кислоты вплоть до 100% [8]. Данное описание основано на представлении избыточной энергии Гиббса раствора в виде

кусочно-непрерывной функции, которая представляет собой выражение G^{EX} , характерное для модели ПСК при $x(\text{HNO}_3) \leq 0.6$ и эмпирический полином при $x(\text{HNO}_3) > 0.6$. В литературе также представлено описание системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках классической модели Питцера, учитывающее наличие дополнительного составляющего $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, работающее при содержании азотной кислоты в растворе до 30 моль/кг, но только при 298.15 К [9]. Исследований, в которых бы использовали уравнения ПСК с учетом возможности образования $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, обнаружить не удалось. С учётом изложенного выше, в ходе текущего исследования при работе в рамках формализма Питцера строили собственную модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, полагая составляющими жидкой фазы частицы H_2O , H^+ , NO_3^- и HNO_3 . При работе в рамках формализма ПСК, модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, базирующаяся на составляющих H_2O , H^+ и NO_3^- , была взята из литературы без изменений.

Одной из задач, которую требовалось решить в ходе построения моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в рамках формализма ПСК, стал выбор термодинамического описания подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ из числа моделей, представленных в литературе. В результате анализа была принята модель, применимая для $T = (200 - 328) \text{ K}$ и $m(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 40$ моль/кг и учитывающую неполноту диссоциации серной кислоты по второй ступени [10].

Составляющие растворов. Для представления состава раствора исследуемых термодинамических систем были использованы частицы из следующего набора: H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , Th^{4+} , NO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HNO_3 . Перечисленные составляющие и рассматриваемые подсистемы соотнесены в Табл. 2.

Таблица 2. Модельные представления о качественном составе исследуемых растворов.

Подсистема	Составляющие раствора
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$	H_2O , H^+ , NO_3^- , $(\text{HNO}_3)^*$
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O , H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,	H_2O , UO_2^{2+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	H_2O , Th^{4+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$	H_2O , UO_2^{2+} , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	H_2O , Th^{4+} , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , NO_3^- , $(\text{HNO}_3)^*$
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	H_2O , H^+ , Th^{4+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , HSO_4^- , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	H_2O , H^+ , Th^{4+} , HSO_4^- , SO_4^{2-}

* Составляющее учитывали в случае использования классической модели Питцера

Результаты и обсуждение

Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. В ходе текущего исследования в рамках модели Питцера была построена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, удовлетворительно описывающая термодинамические свойства раствора азотной кислоты в интервале концентраций от 0 до 40 моль/кг и диапазоне температур от 293 до 343 К при атмосферном давлении. Полученная модель способна корректно предсказывать степень диссоциации азотной кислоты при 298.15 К. С точки зрения ширины концентрационно-температурной области определения данная модель превосходит аналоги, выполненные в рамках формализма Питцера, в том числе те, которые также учитывают неполную диссоциацию азотной кислоты [9]. Качество описания экспериментальных данных полученной моделью проиллюстрировано на Рис. 2–4. Учитывая большое количество оригинальных работ с первичными экспериментальными данными, при сравнении расчёта с экспериментом ссылки на них в автореферате не приводятся, но все они должным образом процитированы в тексте диссертационной работы.

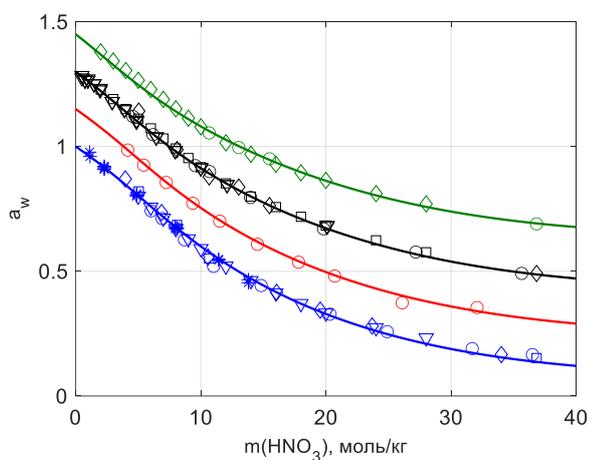


Рисунок 2. Зависимость активности воды от моляльности азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Цветом обозначены данные, относящиеся к разной температуре: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 323.15 К, зелёный — 348.15 К. Каждый следующий график ($T > 298.15 \text{ К}$) поднят относительно предыдущего на 0.15 единицы.

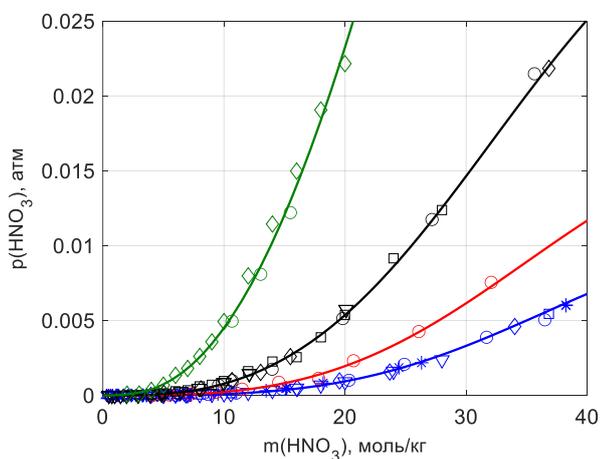


Рисунок 3. Зависимость парциального давления азотной кислоты от состава в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Цветом обозначены данные, относящиеся к разной температуре: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 323.15 К, зелёный — 348.15 К.

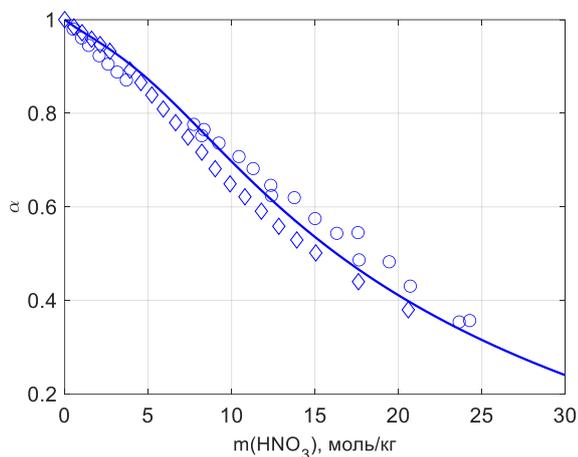


Рисунок 4. Степень диссоциации азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ при 298.15 К. Символы — литературные данные, линия — результаты расчёта.

Сравнение моделей Питцера и ПСК проводилось на примере системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Для этого по завершении параметризации сравниваемых моделей проанализировали согласие экспериментальных данных по активности воды и по условиям равновесия «жидкость – твёрдое» с рассчитанными величинами. При анализе данных по активности воды критерием согласия служили абсолютные отклонения рассчитанной активности воды от экспериментальной при заданном составе и температуре. При рассмотрении данных по SLE согласие рассчитанных координат фазового равновесия с экспериментальными характеризовали при помощи расстояния между каждой конкретной экспериментальной точкой и рассчитанной кривой. Результаты сравнительного анализа полученных моделей представлены в Табл. 3 и проиллюстрированы на Рис. 5–7.

Таблица 3. Количественные характеристики согласия тестовых моделей с данными литературы

Тип данных	N	$\sum d^P$	$\sum d^{PSC}$	\bar{d}^P	\bar{d}^{PSC}	d_{max}^P	d_{max}^{PSC}
Система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$							
$a_w(298)$	70	0.376	0.149	0.0054	0.0021	0.0107	0.0047
SLE	57	8.779	6.673	0.1540	0.1171	0.7593	0.8177
Система $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$							
$a_w(298)$	43	0.510	0.457	0.0119	0.0106	0.0460	0.0380
SLE	40	3.748	5.880	0.0937	0.1470	0.2124	0.4392

N – количество экспериментальных точек

d – мера согласия данных эксперимента и расчёта

$\sum d^{MODEL}$ – суммарное d , рассчитанное в рамках модели MODEL (P = Питцер, PSC = ПСК)

\bar{d}^{MODEL} – среднее d , рассчитанное в рамках модели MODEL

d_{max}^{Model} – максимальное d , рассчитанное в рамках модели MODEL

$a_w(T)$ – активность воды в растворе при температуре T , К

SLE – условия равновесия «кристаллическая фаза – раствор» при температуре T

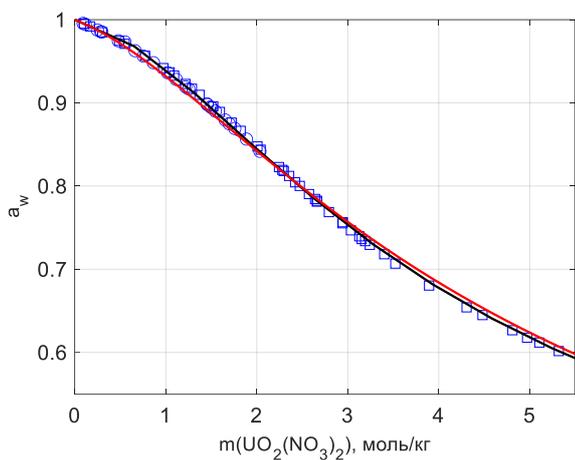


Рисунок 5. Активность воды в системе $H_2O - UO_2(NO_3)_2$ при 298.15 К. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные из разных источников.

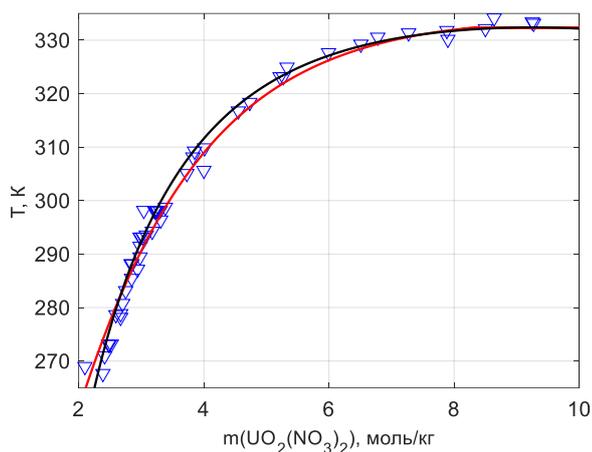


Рисунок 6. Растворимость $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в системе $H_2O - UO_2(NO_3)_2$. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные из разных источников.

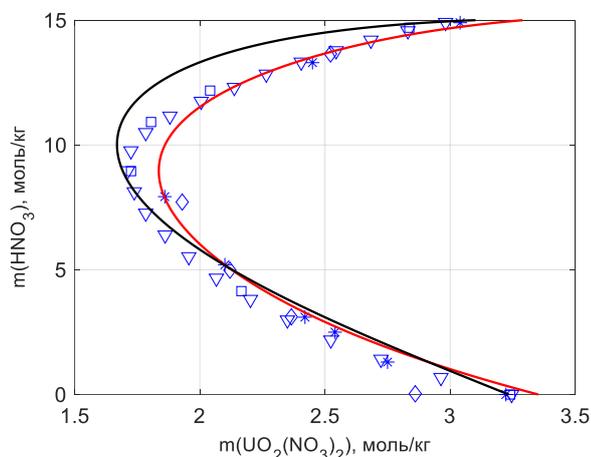


Рисунок 7. Растворимость $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в системе $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$ при 298.15 К.. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные из разных источников.

Сопоставление моделей Питцера и ПСК как с точки зрения согласия с экспериментальными данными, так и с точки зрения других критериев, приведённых в обзоре литературы, позволяет сделать вывод о том, что формализм ПСК является более предпочтительным для решения задач текущего исследования, чем формализм Питцера. В связи с этим в дальнейшем исследование сконцентрировано на описании изучаемых систем в рамках модели ПСК.

Термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$. Модель системы $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$, построенная в рамках формализма ПСК, была

расширена за счёт включения в оптимизационную задачу всех экспериментальных данных, отобранных в ходе анализа литературы. Таким образом был рассчитан набор параметров ПСК $\alpha_{UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $B_{UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $W_{H_2O/UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $U_{H_2O/UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $V_{H_2O/UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $W_{H^+/UO_2^{2+}/NO_3^-}$, $U_{H^+/UO_2^{2+}/NO_3^-}$ и $Q_{H_2O/H^+/UO_2^{2+}/NO_3^-}$, описывающих термодинамические свойства раствора $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$ при температурах 248.15 – 323.15 К в широком интервале составов. Кроме того, были определены температурные зависимости параметров стабильности для трёх твёрдых фаз, присутствующих в рассматриваемой системе: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Полученная в ходе данной работы термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$ превосходит другие известные описания этой системы в рамках модели ПСК [12] с точки зрения концентрационно-температурного интервала применимости (см. Рис. 8–10). К недостаткам полученной модели можно отнести тот факт, что она не позволяет корректно предсказывать координаты растворимости $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в тройной системе $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$ (см. Рис. 10). Возможно, данную проблему в будущем получится решить либо посредством дополнительных экспериментальных исследований по уточнению координат растворимости указанного кристаллогидрата, либо усложнением модели за счет включения в модель жидкой фазы значимых, но не учтённых составляющих (например, $HNO_{3(aq)}$).

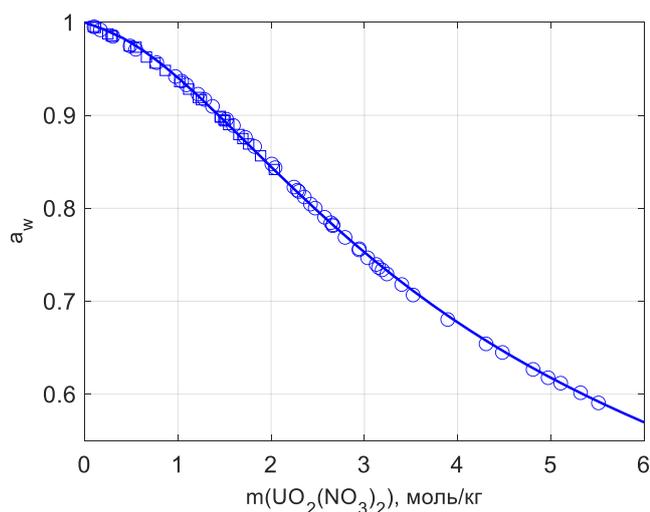


Рисунок 8. Активность воды в системе $H_2O - UO_2(NO_3)_2$. При 298.15 К. Символы — экспериментальные данные из разных источников, линии — результат расчёта.

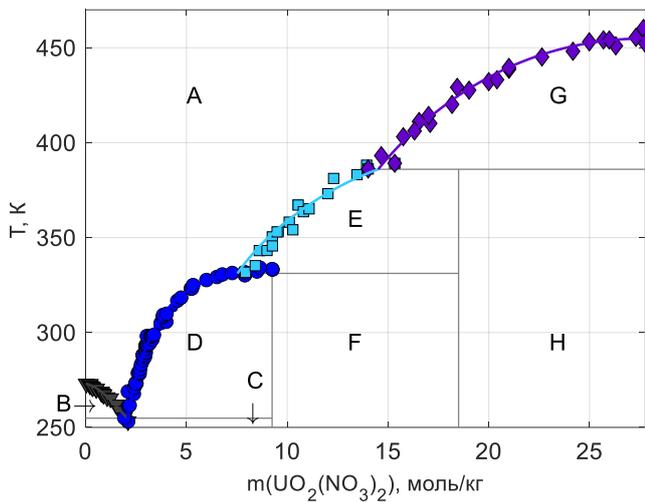


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Области: A — раствор, B — раствор + лёд, C — лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, D — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, E — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, F — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, G — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

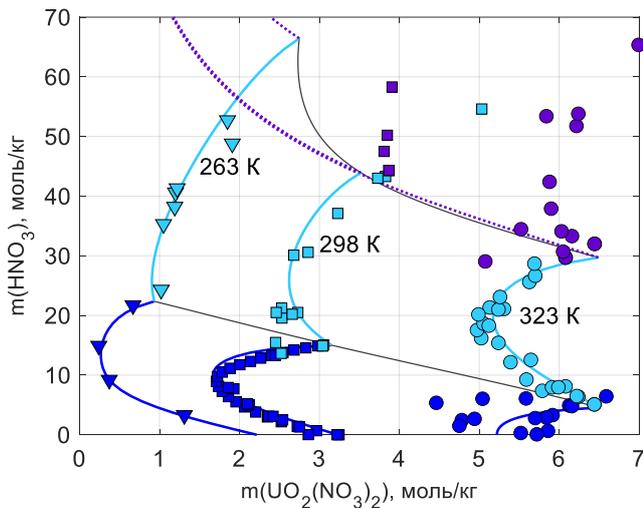


Рисунок 10. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Символы — экспериментальные данные из разных источников, линии — результат расчёта. Синий цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, голубой цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фиолетовый цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. На основании экспериментальных данных, представленных в обзоре литературы, был рассчитан набор параметров ПСК $\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $B_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$, $B_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$, $W_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $V_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $W_{\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, $U_{\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$ и $Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$, пригодных для описания термодинамических свойств раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при температурах 235 – 430 К, а также $\ln K$ для двух твёрдых фаз, существующих в исследуемой системе. В ходе построения модели было показано, что наиболее вероятным составом одной из упомянутых твёрдых фаз — кристаллогидрата, стабильного в температурном интервале 240 – 380 К в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, — является пентагидрат $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Согласие полученной модели с экспериментальными данными проиллюстрировано на Рис. 11–13.

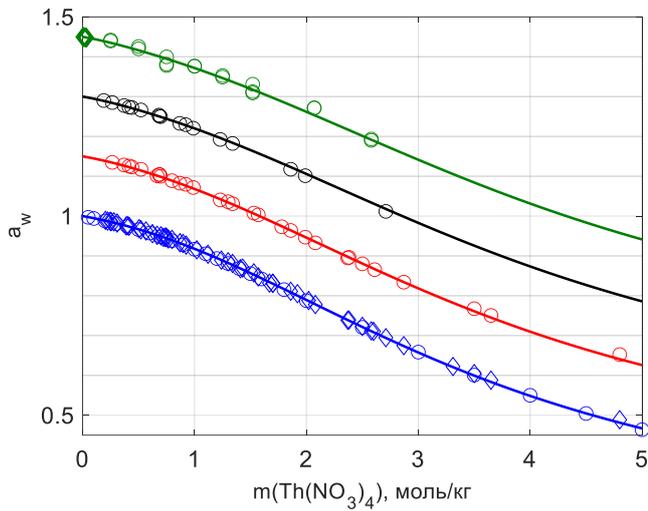


Рисунок 11. Зависимость активности воды от моляльности нитрата тория в системе $H_2O - Th(NO_3)_4$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Цветом обозначены данные, относящиеся к разной температуре: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 318.15 К, зелёный — 323.15 К. Каждый следующий график ($T > 298.15$ К) поднят относительно каждого предыдущего на 0.15 единиц.

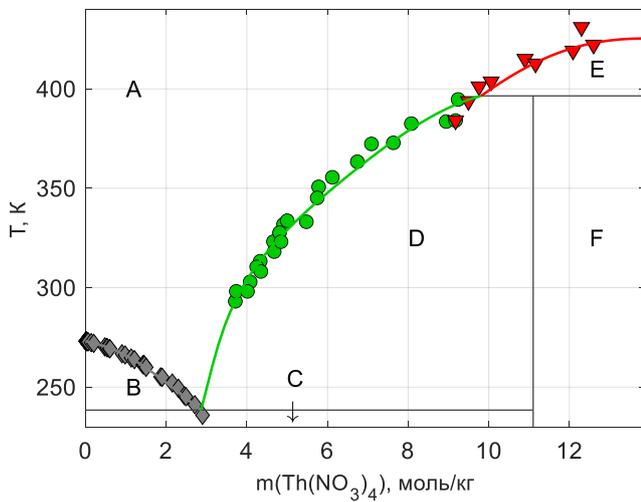


Рисунок 12. Фазовая диаграмма системы $H_2O - Th(NO_3)_4$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Области: А — раствор, В — раствор + лёд, С — лёд + $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, D — раствор + $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, E — раствор + $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$, F — $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ + $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

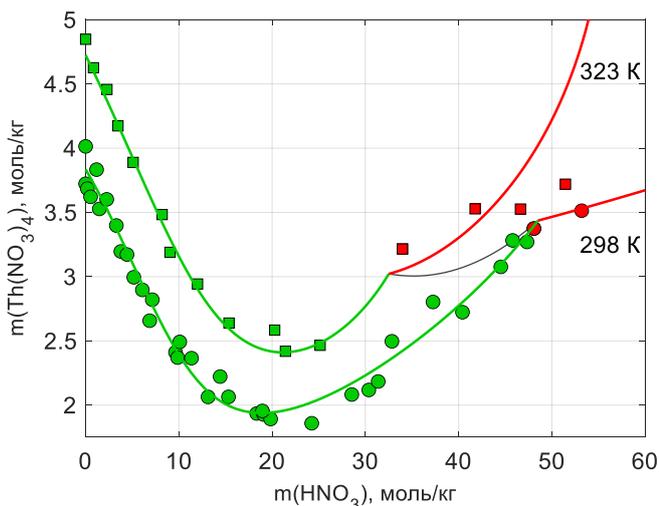


Рисунок 13. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $H_2O - HNO_3 - Th(NO_3)_4$. Символы — экспериментальные данные из разных источников, линии — результат расчёта. Светло-зелёный цвет — равновесие раствор + $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, красный цвет — равновесие раствор + $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

Термодинамическая модель системы $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$. В ходе построения модели бинарной подсистемы $H_2O - UO_2SO_4$ выяснилось, что экспериментальные данные об условиях равновесия «раствор — кристаллическая фаза» слабо согласуются с некоторыми наборами экспериментальных данных по

активности воды в растворе. Кроме того, тщательный анализ первоисточников не позволил априорно охарактеризовать какой-либо из наборов данных как сомнительный и, соответственно, исключить из оптимизационной задачи. Использование же всей совокупности данных привело к невозможности описать их в полном объёме одним набором параметров. Так, например, при увеличении значений весовых множителей, которые в целевой функции относятся к данным по активности воды при 413.45 К, удаётся получить параметры модели, способные воспроизвести их с хорошей точностью. Однако полученные параметры не позволяют удовлетворительно описать данные по растворимости $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также требуют необоснованного усложнения температурной зависимости, чтобы сохранялась возможность корректно строить кривые $a_w(m)$ при других температурах. Компромиссным решением проблемы стал набор параметров, позволяющий с хорошей точностью предсказывать активность воды и растворимость $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, работающий при температуре не более 400 К (см. Рис. 14–15).

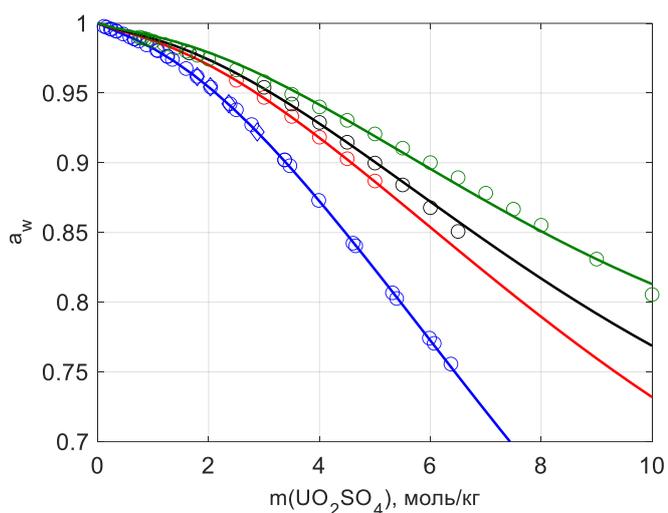


Рисунок 14. Зависимость активности воды от моляльности сульфата уранила в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Цветом обозначены данные, относящиеся к разной температуре: синий — 298.15 К, красный — 372.75 К, чёрный — 393.25 К, зелёный — 413.45 К.

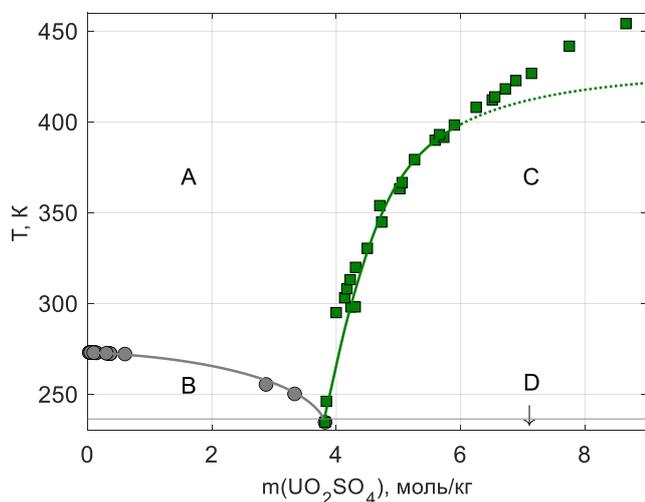


Рисунок 15. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Области: A — раствор, B — раствор + лёд, C — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, D — лёд + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Интересная особенность параметризации системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ заключается в физической интерпретации набора параметров, которые потребовалось задействовать, чтобы описать экспериментальные данные: для построения модели потребовалось включить в оптимизацию бинарные параметры, соответствующие взаимодействию ионов UO_2^{2+} и HSO_4^- . Это связано со спецификой модельного представления состава раствора в бинарных подсистемах. Принятие допущения о полной диссоциации сульфата уранила в водном растворе в совокупности с пренебрежением гидролизом UO_2^{2+} влечёт за собой невозможность образования гидросульфат-иона в подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$, в то время как в подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ гидросульфат-ион является доминирующей частицей. В результате, для описания свойств тройного раствора понадобилось 14 параметров модели ПСК. В процессе построения модели указанные параметры полагали не зависящими от температуры, однако даже при таком рассмотрении удалось удовлетворительно описать политермические данные по активности воды. В дополнение к параметрам ПСК были определены параметры стабильности твёрдых фаз $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 (см. Рис. 16 – 17).

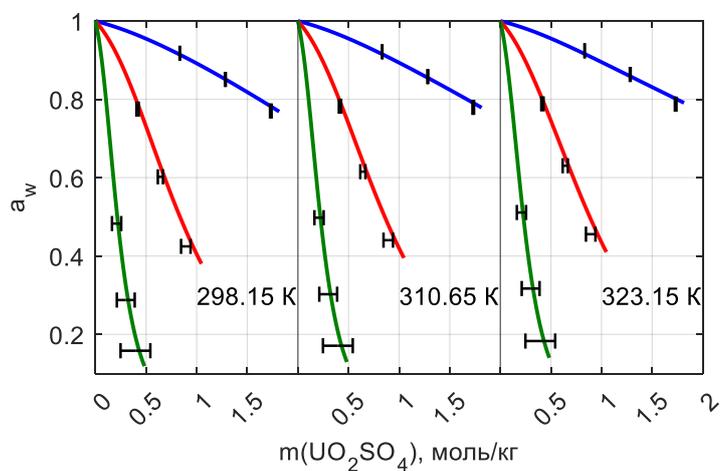


Рисунок 16. Активность воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — экспериментальные данные (Табл. 5), линии — результаты расчёта. Цветами обозначены сечения с фиксированным соотношением молярностей компонентов $r \equiv m(\text{UO}_2\text{SO}_4)/m(\text{H}_2\text{SO}_4)$: синий — $r = 1.732/2.86$, красный — $r = 0.893/7.7$, зелёный — $r = 0.395/13.9$.

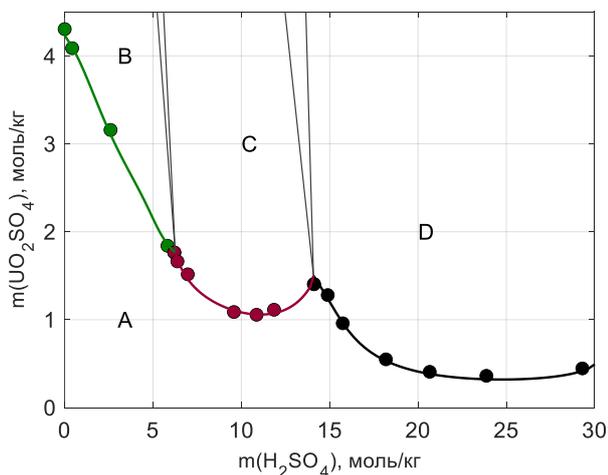


Рисунок 17. Изотермическое сечение ($T = 298.15 \text{ K}$) фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Области: A — раствор, B — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, C — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, D — раствор + $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Для бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ полностью отсутствуют литературные данные по зависимости активности воды от состава раствора при фиксированной температуре, наличие которых позволяет избежать ситуации, когда признанные оптимальными значения параметров модели производят немонотонную зависимость $a_w(m(\text{Th}(\text{SO}_4)_2))$. Как следствие, при моделировании растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ на целевую функцию накладывали ограничения, эквивалентные требованию неположительности производной активности воды по количеству сульфата тория. При описании свойств тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, по аналогии с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, потребовалось определить параметры бинарного взаимодействия для пары ионов Th^{4+} и HSO_4^- . В процессе построения модели было обнаружено, что при описании свойств жидкой фазы в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ достаточно задействовать только параметры ПСК, отвечающие за электростатические взаимодействия между парами ионов $\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-$, что согласуется с представлением о применимости уравнения Питцера-Дебая-Хюккеля к исследуемым растворам, однако более точное описание системы было получено за счёт включения в модель бинарных параметров ближкодействующего взаимодействия. Полученный набор параметров применим для описания свойств системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ при $T = 273 - 343$ К (Рис. 18–19).

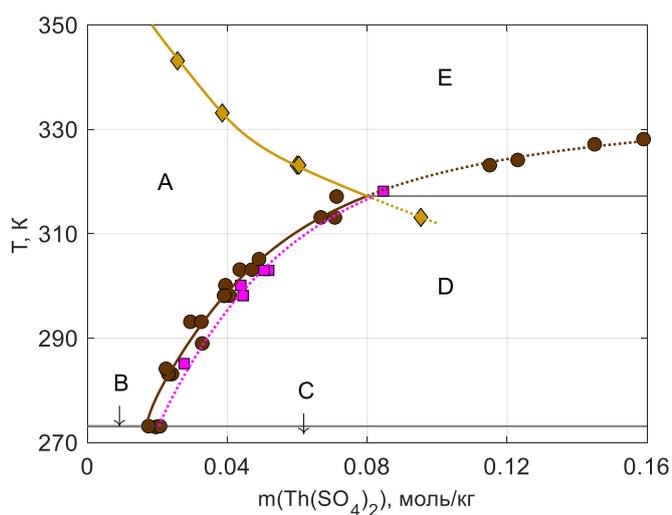


Рисунок. 18. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Символы — литературные данные из разных источников, линии — результаты расчёта. Области: A — раствор, B — раствор + лёд, C — лёд + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, D — раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, E — раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Пунктиром обозначены линии метастабильных равновесий. Лиловый цвет соответствует равновесию раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

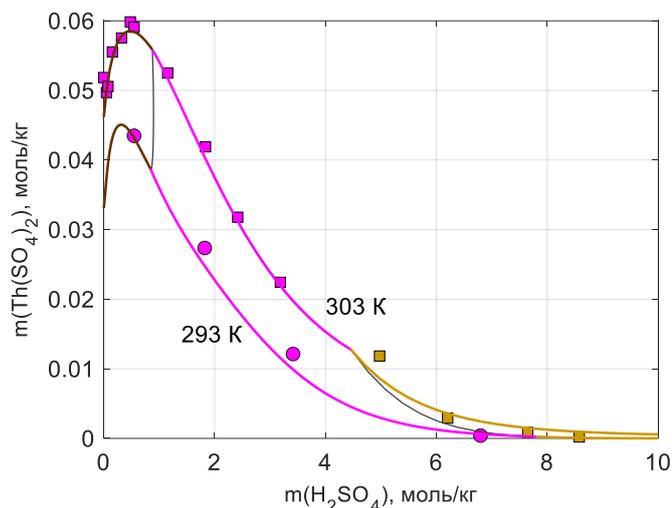


Рисунок 19. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$. Символы — экспериментальные данные из разных источников, линии — результат расчёта. Коричневый цвет — равновесие раствор + $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, лиловый цвет — равновесие раствор + $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, бежевый цвет — равновесие раствор + $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- 1) Измерена активность воды в растворе $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$ в широком диапазоне составов при температурах 298.15 К, 310.65 К, 323.15 К.
- 2) Определены параметры модели Питцера для системы $H_2O - HNO_3$, позволяющие описать термодинамические свойства водного раствора HNO_3 в интервале концентраций от 0 до 40 моль/кг и диапазоне температур от 293.15 до 348.15 К с учетом неполной диссоциации азотной кислоты.
- 3) Построена термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$, позволяющая корректно воспроизводить термодинамические свойства фаз и растворимость $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в азотнокислом растворе в интервале температур 228.15 – 463.15 К.
- 4) Построена термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - Th(NO_3)_4$, работоспособная в интервале температур 235.15 – 430.15 К и широком диапазоне составов;
- 5) Построена термодинамическая модель системы $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$; эта модель описывает термодинамические свойства фаз и растворимость кристаллических фаз в интервале температур 230.15 – 400.15 К для бинарной подсистемы $H_2O - UO_2SO_4$ и в интервале температур 298.15 – 323.15 К — для тройной системы $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$;
- 6) Определены параметры термодинамической модели системы $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$, пригодные для предсказания термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в интервале температур 273.15 – 343.15 К.

ВЫВОДЫ

- 1) Учёт в качестве составляющего недиссоциированной молекулы HNO_3 при описании термодинамических свойств раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках модели Питцера позволяет корректно воспроизвести экспериментальные данные в более широком интервале составов.
- 2) В равновесии с насыщенным раствором в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в интервале температур 240.15 – 380.15 К, стабильным является пентагидрат нитрата тория.
- 3) Свойства растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ можно описать с позиции теории Дебая-Хюккеля (во втором приближении), однако лучшие результаты получаются при учёте специфических взаимодействий между ионами Th^{4+} и SO_4^{2-} .
- 4) Термодинамическое описание тройных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ ($\text{M}^{2y/x+} = \text{UO}_2^{2+}, \text{Th}^{4+}$) в рамках модели ПСК, при котором предполагается, что $\text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ в растворе диссоциирует полностью, а серная кислота подвержена неполной диссоциации по второй ступени, требует оптимизации параметров бинарного взаимодействия для пары ионов $\text{M}^{2y/x+}$ и HSO_4^- .
- 5) Допущение о полной диссоциации электролитов в рамках формализма Питцера-Симонсона-Клегга является одной из возможных причин расхождения расчётных и экспериментальных значений растворимости кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saadaoui E. et al. Phosphogypsum: potential uses and problems – a review // International Journal of Environmental Studies. – 2017. – Т. 74. – №. 4. – С. 558–567.
2. Виноградов А.П. Аналитическая химия урана. Москва: Издательство Академии Наук СССР, 1962.
3. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Т. 77. – №. 2. – С. 268–277.
4. Clegg S.L., Pitzer K.S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Т. 96. – №. 8. – С. 3513–3520.
5. Spencer P.J. A brief history of CALPHAD // Calphad. – 2008. – Т. 32. – №. 1. – С. 1–8.

6. Marion G.M. A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – T. 66. – №. 14. – C. 2499–2516.
7. Carslaw K.S., Clegg S.L., Brimblecombe P. A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, Including Solubilities of HBr, from <200 to 328 K // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99. – №. 29. – C. 11557–11574.
8. Clegg S.L., Brimblecombe P. Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0-100% nitric acid as a function of temperature // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – T. 94. – №. 13. – C. 5369–5380.
9. Lach A. et al. A Pitzer Parametrization to Predict Solution Properties and Salt Solubility in the H-Na-K-Ca-Mg-NO₃-H₂O System at 298.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2018. – T. 63. – №. 3. – C. 787–800.
10. Clegg S.L., Brimblecombe P. Application of a Multicomponent Thermodynamic Model to Activities and Thermal Properties of 0-40 mol kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from <200 to 328 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1995. – T. 40. – №. 1. – C. 43–64.
11. Friese E., Ebel A. Temperature Dependent Thermodynamic Model of the System H⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 114. – №. 43. – C. 11595–11631.
12. Yu Y.-X., Zhang Q.-Y., Gao G.-H. Thermodynamics of the System HNO₃-UO₂(NO₃)₂-H₂O at 298.15 K // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2000. – T. 245. – №. 3. – C. 581–587.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

1. Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89. (0.4375 печатных листа / вклад Малютина А.С. 80%; Импакт-фактор РИНЦ: 0.734)
2. Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65. — № 5. — С. 711–716. (0.375 печатных листа / вклад Малютина А.С. 80%; Импакт-фактор РИНЦ: 1.550)
3. Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. — 2022. — Vol. 67. — № 4. — P. 984–993. (0.625 печатных листа / вклад Малютина А.С. 80%; JIF: 2.600 WoS)
4. Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Nesterov A.V., Petrov V.G., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Model of the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // J. Chem. Eng. Data. — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122. (1.0625 печатных листа / вклад Малютина А.С. 70%; JIF: 2.600 WoS)