

**ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

УДК 544.35+546.841

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$**

© 2020 г. А. С. Малютин^а, *, Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^а^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: maliutin@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2019 г.

После доработки 18.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Получен набор параметров модели Питцера, адекватно описывающий термодинамические свойства раствора в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при 25°C и воспроизводящий термодинамические свойства жидкой фазы в подсистеме $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ в температурном интервале 25–50°C. Рассчитаны параметры стабильности кристаллогидратов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, позволяющие предсказывать растворимость этих соединений в указанных растворах в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, модель Питцера, нитрат тория, нитрат уранила

DOI: 10.31857/S0044457X20050141

ВВЕДЕНИЕ

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ представляет интерес во многих аспектах, в частности, сведения о термодинамических свойствах составляющих ее фаз необходимы для разработки новых и оптимизации существующих процессов выделения соединений урана и тория из различных смесей, в которых присутствие указанных радиоактивных элементов нежелательно. Примером может служить фосфогипс, радиоактивность которого обусловлена наличием в составе соединений урана и тория, что препятствует его широкому применению в аграрном секторе и производстве строительных материалов [1].

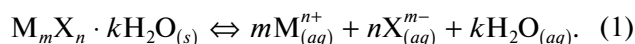
При разработке способов выделения и разделения составляющих многокомпонентных систем удобным инструментом решения задачи является термодинамическое моделирование. Полноценных термодинамических моделей фаз системы $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ в литературе найти не удалось. В связи с этим целью настоящей работы стало получение набора параметров модели Питцера, позволяющих рассчитать термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в указанной системе при 25°C и атмосферном давлении. Этапом параметризации четырехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ является построение моделей трехкомпонентных систем: представленное в данной работе описание подсистемы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ в температурном интервале 25–50°C при атмосферном

давлении и полученное нами ранее описание подсистемы $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ [2].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Описание свойств жидкой фазы. Для описания термодинамических свойств растворов нитратов урана и тория использовали модель Питцера. Вид избыточной энергии Гиббса раствора, выражения для коэффициентов активности составляющих, а также возможности и ограничения этой модели подробно рассмотрены в работах [3, 4].

Описание свойств твердых фаз. Термодинамические свойства твердых фаз (в исследуемых системах таковыми являются кристаллогидраты нитратов тория и уранила) представлены в виде параметров стабильности – величин, характеризующих изменение термодинамических свойств веществ при переходе из кристаллической фазы в раствор. Для этого были рассмотрены реакции вида:



Соответствующие им константы равновесия

$$K_r = (m_M)^m (m_X)^n (\gamma_{\pm, \text{M}_m\text{X}_n})^{m+n} a_{\text{H}_2\text{O}}^k \quad (2)$$

связаны с параметрами стабильности твердых фаз $\Delta_r G^\circ$ следующим соотношением:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_r. \quad (3)$$

Построение модели многокомпонентной системы. Согласно “принципу пирамиды CALPHAD” [5], для построения термодинамической модели многокомпонентной системы необходимо сначала построить термодинамические модели ее подсистем, начиная с бинарных. Таким образом, для получения модели жидкой фазы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ следует иметь модели растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, а для построения модели жидкости в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ следует располагать термодинамическими моделями фаз систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$. Данный подход был реализован в настоящей работе, однако бинарная система $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ описывалась не отдельно, а в составе трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ вследствие ограниченного количества литературных данных. Системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ были описаны ранее в работе [2].

Процедура параметризации модели заключается в подборе таких значений ее параметров, при которых рассчитанные значения термодинамических свойств системы отличаются от экспериментальных в пределах погрешностей их измерения. В настоящей работе для определения параметров использовали метод наименьших квадратов: оптимальными значениями параметров считались те, при которых целевая функция OF вида:

$$OF = \sum_Y \sum_i w_i (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{calc}}(Q_1, \dots, Q_k))^2 \quad (4)$$

принимала наименьшее значение. В формуле (4) введены следующие обозначения: Y^{exp} – некоторое свойство системы, известное из литературы; Y^{calc} – то же свойство системы, рассчитанное при помощи модели; Q – оптимизируемые параметры; w – весовые множители, подбираемые индивидуально для каждого набора литературных данных на основе их критического анализа.

Оптимизируемыми параметрами Q являлись параметры модели Питцера P_{sol} и константы K_r . В общем случае эти величины зависят от температуры, поэтому параметры модели Питцера представляли в виде линейной функции от абсолютной температуры T , а логарифмы константы K_r – от обратной температуры $1/T$:

$$P_{\text{sol}} = a + bT, \quad (5)$$

$$\ln K_r = c + d/T, \quad (6)$$

где a, b, c, d – коэффициенты температурной зависимости.

Литературными данными, на основе которых проводили параметризацию модели, служили осмотические коэффициенты при различных тем-

пературах, а также давление насыщенного пара воды над растворами разного состава при различных температурах и растворимость солей.

Более подробно литературные данные рассмотрены в разделе “Результаты и обсуждение”.

Параметризацию модели проводили в среде программирования MATLAB. При этом использовали имплементацию модели Питцера, разработанную сотрудником лаборатории химической термодинамики А.Л. Восковым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обзор экспериментальных данных

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Авторы [6] приводят значения осмотических коэффициентов водного раствора нитрата тория, полученные изопиестическим методом, в диапазоне концентраций 0–5.2 моль/кг (25°C). В работах [7, 8] авторы использовали метод осмометрии и метод давления насыщенного пара. Измерения проводили в более узком интервале концентраций (<2 моль/кг в работе [8] и <0.25 моль/кг в работе [7]) и при различных температурах: 25, 35, 37, 45 и 50°C.

Сведения о растворимости нитрата тория в воде представлены в работах [9, 10]. Авторы [9] приводят диаграмму состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в температурном интервале 20–200°C, в [10] дана эмпирическая зависимость растворимости гексагидрата нитрата тория от температуры в диапазоне 20–60°C. Можно сказать, что данные этих статей дополняют друг друга. Несмотря на то, что они слабо согласуются между собой, их совокупность образует некоторый коридор значений, в который попадают значения растворимости гексагидрата нитрата тория, полученные другими авторами при исследовании системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. В работе [9] в качестве стабильной твердой фазы при температуре 111–150°C указан тетрагидрат нитрата тория. Авторы [10] приводят температуры замерзания разбавленных растворов нитрата тория и значения pH растворов до концентрации 1 М при температурах 25, 35, 45 и 60°C.

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. Термодинамические свойства растворов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ изучены в [11, 12]. Работы выполнены одним и тем же коллективом авторов и идентичны по методологии исследования, однако полученные данные относятся к разным температурам: 25 [11] и 50°C [12]. В этих работах авторы определяли парциальные давления паров воды и азотной кислоты над растворами системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ методом переноса, причем диапазон концентраций нитрата тория составлял 0–2.5 моль/кг, а азотной кислоты – 0–25 моль/кг. Дополнительно в работе [12] пред-

ставлены данные по давлению насыщенного пара воды в бинарной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Данные о равновесиях кристаллическая фаза–раствор в тройной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ представлены в работах [13, 14]. В указанных работах приведены почти полные изотермические сечения фазовой диаграммы исследуемой системы при 25°C (в работе [14] также при 50°C). Разночтения связаны с составом твердой фазы, сосуществующей с раствором. Авторы [14] сами указали на эти разночтения и привели разумные аргументы, подтверждающие надежность полученных ими данных. Согласно [14], в диапазоне концентраций 0–4 моль/кг $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и 0–50 моль/кг HNO_3 стабильными твердыми фазами должны быть гекса- и тетрагидрат нитрата тория.

В работе [15] представлены теплоты разбавления растворов нитрата тория. В ходе эксперимента к исследуемым растворам добавляли небольшое количество азотной кислоты для подавления гидролиза иона Th^{4+} , поэтому, строго говоря, полученные данные следует относить к тройной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. Верхняя граница диапазона исследованных концентраций нитрата тория составила ~ 0.01 моль/кг, температура – 25°C . В статье [16] приведены теплоты разбавления раствора нитрата тория при 30°C .

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. Набор кривых растворимости для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при 25°C получен в работе [17]. Согласно [17], в указанной системе при комнатной температуре есть область сосуществования раствора и твердого тригидрата нитрата уранила, которая не наблюдалась в тройной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$. Этот факт косвенно свидетельствует о сильном взаимном влиянии ионов UO_2^{2+} и Th^{4+} . Также в работе приведены составы газовой фазы, находящейся в равновесии с жидким раствором при температуре его кипения.

Данные, не использованные при параметризации. При параметризации модели в рамках настоящей работы использовали все указанные выше данные, за исключением температуры замерзания разбавленных водных растворов нитрата тория [10]; значений pH водных растворов нитрата тория [10]; теплот разбавления азотнокислых растворов нитрата тория [15, 16]; данных о составе газовой фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ [17].

Отказ от включения в параметризацию данных о температуре замерзания растворов нитрата тория объясняется тем, что взятая за основу модель системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ в настоящей работе параметризована для температур выше 15°C . Модель Питцера является полиномиальной, поэтому нельзя гарантировать ее корректное поведение за

пределами области определения параметров. Кроме того, в настоящей работе изначально не ставилась задача описать поведение систем при низких температурах.

Данные о pH были исключены из рассмотрения по причинам, аналогичным описанным в работе [2]; введение гидролитических равновесий сильно осложняет модель, но не приводит к выигрышу в точности предсказания термодинамических свойств.

Учет теплоты разбавления, представленные в работе [15], в рамках настоящего исследования невозможно, так как отсутствуют сведения о плотности жидкой фазы. Без этого нельзя корректно перейти от шкалы молярных концентраций к шкале моляльностей, используемой в модели Питцера. Отсутствие полной информации об условиях проведения эксперимента стало причиной исключения данных о составе газовой фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ [17]. В этой работе приведены составы газовой смеси, образующейся при кипении раствора при атмосферном давлении, но при этом температуры кипения не указаны.

Параметры модели Питцера для растворов нитратов урана и тория. Как отмечалось ранее, в литературе отсутствуют полноценные модели системы $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$, однако в литературе можно найти три набора параметров модели Питцера для пары ионов $\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-$ при комнатной температуре. Все они определены в рамках исследования применимости модели Питцера при решении различных практических задач. Первый набор параметров получен научной группой самого Питцера [18], второй – Кимом с соавторами [19], третий – авторами [20]. Все три набора параметров определены с использованием данных [6], поэтому их можно применять только для предсказания термодинамических свойств водных растворов нитрата тория при комнатной температуре при концентрациях раствора, не превышающих 5.2 моль/кг.

Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ в работах [14, 17] предложены эмпирические уравнения, связывающие концентрации компонентов жидкого раствора вдоль поверхностей растворимости той или иной твердой фазы. Эти уравнения не являются термодинамическими моделями, они представляют собой формально-математическое описание равновесий раствор–осадок в указанных системах.

Результаты параметризации. При описании раствора в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ и ее подсистемах в качестве составляющих выделены частицы H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , Th^{4+} , NO_3^- , HNO_3 . Такой набор означает, что модель учитывает не-

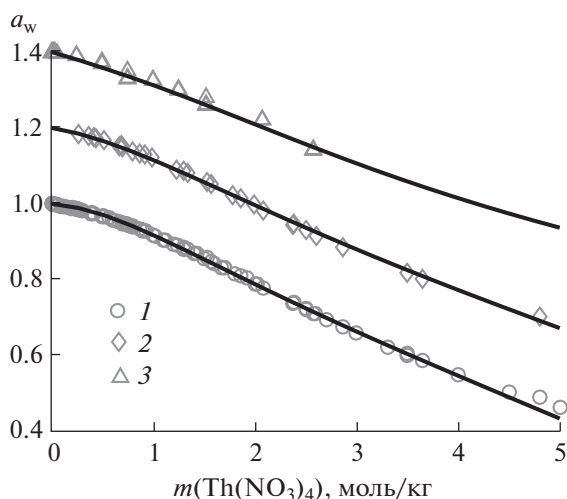


Рис. 1. Зависимость активности воды в водном растворе нитрата тория от концентрации при различных температурах. Символы – литературные данные (1 – 25 [6, 8], 2 – 35 [8], 3 – 50°C [7, 8, 12]), сплошная линия – расчет. Для наглядности каждый следующий график ($t \geq 35^\circ\text{C}$) поднят относительно предыдущего на 0.2 единицы.

Таблица 1. Параметры модели Питцера и параметры $\ln K_r$, определенные в ходе настоящей работы

Параметр P_{sol}	a	b
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$		
$\beta_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	-4.9514×10^0	1.4405×10^{-2}
$\beta_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	-1.3074×10^2	4.3318×10^{-1}
$\beta_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(2)}$	1.0959×10^1	-2.9596×10^{-2}
$C_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	6.3624×10^{-2}	-1.9096×10^{-4}
$\Phi_{\text{Th}^{4+}/\text{H}^+}$	4.6062×10^0	-1.3548×10^{-2}
$\Psi_{\text{Th}^{4+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-}$	-6.7207×10^{-1}	2.0716×10^{-3}
$\lambda_{\text{Th}^{4+}/\text{HNO}_3}$	1.6560×10^0	-6.6172×10^{-4}
α_1	1.3	0
α_2	0.17	0
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$		
$\Phi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}}$	3.2643×10^{-1}	0
$\Psi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	1.3715×10^{-1}	0
Параметр $\ln K_r$		
Твердая фаза	c	d
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.78452×10^1	-2.34241×10^4
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.61067×10^1 (для $t = 25^\circ\text{C}$)	

полноту диссоциации азотной кислоты, но не учитывает гидратацию ионов Th^{4+} и UO_2^{2+} . Параметры взаимодействия Питцера для подсистем $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ взяты непосредственно из работы [2]. Параметры модели, полученные в рамках настоящей работы, представлены в табл. 1.

Полученное нами термодинамическое описание системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ показывает хорошее согласие с литературными данными в температурном интервале $25-50^\circ\text{C}$ и диапазоне концентраций $0-5$ моль/кг $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $0-40$ моль/кг HNO_3 (рис. 1–3). На рис. 1 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные активности воды в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при 25, 35 и 50°C ; на рис. 2 сравниваются литературные данные и рассчитанная растворимость гексагидрата нитрата тория в воде при различных температурах; на рис. 3 показаны фрагменты изотермических сечений фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. Активность воды в азотнокислых растворах нитрата тория также воспроизводится достаточно хорошо. При 25°C среднее отклонение рассчитанных значений $a(\text{H}_2\text{O})$ от приведенных в работе [11] составило 0.0106, максимальное – 0.0364 (86 точек). При температуре 50°C эти величины равны 0.0085 и 0.0261 (48 точек, источник данных – работа [12]).

Согласно литературным данным, в тройной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при температуре $25-50^\circ\text{C}$ в диапазоне концентраций $0-5$ моль/кг $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $0-40$ моль/кг HNO_3 с раствором может стабильно сосуществовать только одна твердая фаза – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Появление других гидратов нитрата тория в данном температурном интервале следует ожидать в областях с более высокой концентрацией азотной кислоты – за пределами границ применимости параметров Питцера для бинарной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$. В связи с этим для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ был определен только один параметр стабильности, соответствующий гексагидрату нитрата тория.

Четырехкомпонентная система $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ исследована только при комнатной температуре, поэтому ее описание также получено для одной температуры (25°C). Первоначальная попытка описать систему с помощью наборов параметров только тройных подсистем $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ оказалась неудачной, поэтому потребовалось ввести дополнительные параметры взаимодействия: $\Phi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}}$ и $\Psi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$. Насколько улучшилось описание системы после их введения, можно увидеть из данных табл. 2. Полученный результат можно рассматривать как одно из подтверждений высказанной ранее гипо-

Таблица 2. Общие характеристики результатов расчета равновесий кристаллическая фаза–раствор в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при 25°C

Поверхность кристаллизации фазы $A \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Отклонение экспериментально измеренной растворимости кристаллогидрата от расчетного значения			
	вариант ^a		вариант ^b	
	среднее значение δ^c , моль/кг	наибольшее значение δ , моль/кг	среднее значение δ , моль/кг	наибольшее значение δ , моль/кг
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^d$	1.54	6.09	0.24	0.66
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^d$	6.79	8.68	0.35	0.75
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^e$	0.56	1.31	0.18	0.53

^aДля расчета фазовых равновесий использовали только параметры модели, полученные при обработке экспериментальных данных систем с меньшим числом компонентов, параметры $\varphi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}}$ и $\psi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$ не использовали.

^bДля расчета фазовых равновесий использованы также параметры $\varphi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}}$ и $\psi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$.

^c δ – абсолютные отклонения экспериментальных и расчетных значений растворимости. При расчете растворимости находили равновесную концентрацию одного из компонентов при фиксированных значениях двух других. В случае ^d варьировали концентрацию нитрата тория, в случае ^e – нитрата уранила.

тезы о сильном взаимном влиянии ионов UO_2^{2+} и Th^{4+} .

Выше отмечалось, что при увеличении концентрации азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ появляется область устойчивости тригидрата нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, поэтому при построении модели четырехкомпонентной системы потребовалось оптимизировать соответствующий параметр стабильности. Указанная твердая фаза присутствует также в трехкомпонентной системе

$\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$. В связи с этим для определения значения $\ln K_f$ были использованы параметры модели Питцера из работы [2]. При последующей оптимизации параметров $\varphi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}}$ и $\psi_{\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$ значение $\ln K_f$ для реакции (1) с участием $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было зафиксировано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящей работы обобщены литературные данные по термодинамическим

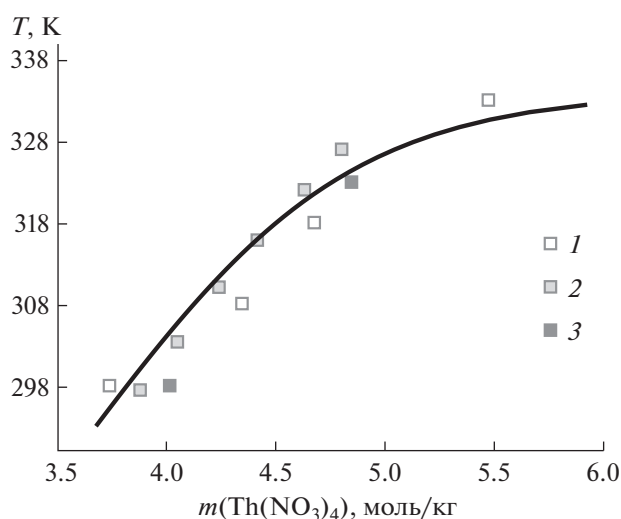


Рис. 2. Зависимость растворимости $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде от температуры. Символы – литературные данные: 1 – [10], 2 – [9], 3 – [14]; сплошная линия – расчет.

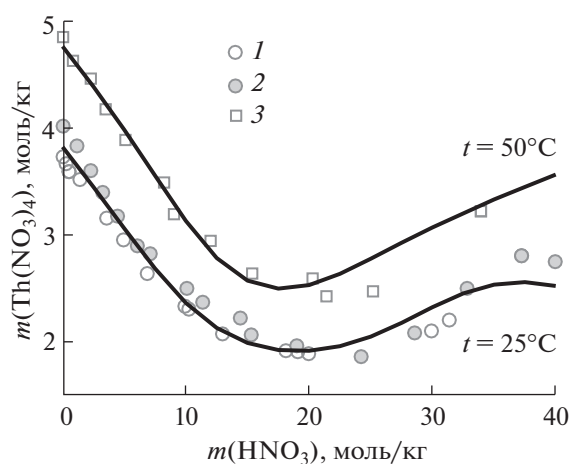


Рис. 3. Изотермы растворимости $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ при 25 и 50°C . Символы – литературные данные, относящиеся к разным температурам (1 – 25°C [13], 2 – 25°C [14]; 3 – 50°C [14]), сплошная линия – расчет.

свойствам и фазовым равновесиям в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{HNO}_3$. Впервые получены термодинамические модели жидкой и твердых фаз, адекватно описывающие имеющиеся данные. Полученные термодинамические модели могут быть использованы при разработке различных процессов выделения и очистки смесей природного или техногенного происхождения с участием азотнокислых растворов урана и тория.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24167).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nascimento R., Moreira J., Cardoso L.* // Rev. Saatinga. 2017. V. 30. № 1. P. 213.
<https://doi.org/10.1590/1983-21252017v30n123rc>
2. *Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // Вестник МГУ. Сер. 2, химия. 2020. Т. 61. № 2. С. 83.
3. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
<https://doi.org/10.1021/j100621a026>
4. *Pitzer K.S., Wang P., Rard J.* // J. Solution Chem. 1999. V. 28. № 4. P. 265.
<https://doi.org/10.1023/A:1022695525943>
5. *Voskov A.L., Kovalenko N.A., Kutsenok I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 10. P. 1849. [*Восков А.Л., Коваленко Н.А., Куценко И.Б.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1445.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024419100327>
6. *Robinson R.A., Levien B.J.* // Trans. Proc. R. Soc. New Zeal. 1946. V. 76. P. 295.
7. *Lemire R.J., Sagert N.H., Lau D.W.P.* // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. № 3. P. 329.
<https://doi.org/10.1021/je00037a031>
8. *Apelblat A., Azoulay D., Sahar A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases. 1973. V. 69. P. 1624.
<https://doi.org/10.1039/f19736901624>
9. *Marshall W.L., Gill J.S., Secoy C.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 10. P. 4991.
<https://doi.org/10.1021/ja01154a531>
10. *Apelblat A., Azoulay D., Sahar A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases. 1973. V. 69. P. 1618.
<https://doi.org/10.1039/f19736901618>
11. *Lemire R.J., Brown C.P.* // J. Solution Chem. 1982. V. 11. № 3. P. 203.
<https://doi.org/10.1007/BF00667602>
12. *Lemire R.J., Brown C.P., Campbell A.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. № 4. P. 421.
<https://doi.org/10.1021/je00042a015>
13. *Ferraro J.R., Katzin L.I., Gibson G.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 3. P. 909.
<https://doi.org/10.1021/ja01632a083>
14. *Volk V.I., Vakhrushin A.Yu., Mamaev S.L.* // Radiochemistry. 1999. V. 41. № 3. P. 222. [*Волк В.И., Вахрушин А.Ю., Мамаев С.Л.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 212.]
15. *Lange E., Miederer W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 3. P. 407.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19570610317>
16. *Apelblat A., Sahar A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases. 1975. V. 71. P. 1667.
<https://doi.org/10.1039/f19757101667>
17. *Volk V.I., Vakhrushin A.Yu., Mamaev S.L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 243. № 3. P. 703. [*Волк В.И., Вахрушин А.Ю., Мамаев С.Л.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 215.]
<https://doi.org/10.1023/A:1006764417407>
18. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 19. P. 2300.
<https://doi.org/10.1021/j100638a009>
19. *Kim H.T., Frederick W.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 2. P. 177.
<https://doi.org/10.1021/je00052a035>
20. *Simoës M., Hughes K., Ingham D.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 7. P. 2536.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00236>