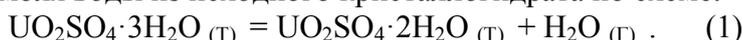


# ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА УРАНИЛСУЛЬФАТА И НИТРАТА ТОРИЯ

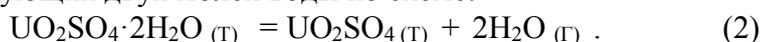
**Ф.А.Хамидов, А.Бадалов, И.У.Мирсаидов,  
М.С.Пулатов, Д.Д.Камалов**  
Агентство по ядерной и радиационной безопасности  
АН Республики Таджикистан,  
г.Душанбе, Республика Таджикистан

В настоящей работе изучена термическая устойчивость  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  и  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  тензиметрическим методом и вычислены термодинамические характеристики указанных соединений. Барограмма  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  состоит из трех ступеней.

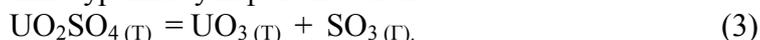
Первая ступень, протекающая в интервале 325-370 К, соответствует дегидратации одного моля воды из исходного кристаллогидрата по схеме:



Вторая ступень протекает в интервале 380-420 К и соответствует дегидратации последующих двух молей воды по схеме:



Третья ступень, протекающая в интервале 480-710 К, соответствует термическому разложению уранилсульфата по схеме:



По завершении процесса дегидратации исходного образца произведено полное удаление дегидратированной воды из мембранной камеры при 420-430 К. Отсутствие давления в системе при повторном нагреве мембраны в интервале 300-430 К свидетельствует об окончании процесса дегидратации и получении безводного  $UO_2SO_4$  в мембранной камере.

Экспериментальные данные, полученные в равновесных условиях для отдельных ступеней процессов дегидратации и термического разложения ураниловых соединений, обработаны методом наименьших квадратов при 90-95%-ном доверительном уровне с использованием t-значения коэффициента Стьюдента [85].

Данные, приведенные в виде зависимости  $\lg P = f(1/T)$ , позволили составить уравнения прямых линий барограмм отдельных ступеней дегидратации и термического разложения ураниловых соединений. На их основе рассчитаны термодинамические характеристики отдельных ступеней процессов.

Результаты исследования процессов дегидратации и термического разложения  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  тензиметрическим методом в равновесных условиях, приведенные в виде зависимости  $\lg P = f(1/T)$ , позволили составить уравнения прямых линий и по ним рассчитать термодинамические характеристики отдельных ступеней исследованных процессов, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений барограмм и термодинамические характеристики ступеней  
процессов дегидратации и разложения  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$

Схема процесса	$\Delta T, K$	$\lg P_{атм.} = B - A/T \cdot 10^3$		Термодинамические характеристики процесса*		
		$A \pm 0,05$	$B \pm 0,02$	$\Delta H_{T,}^0$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{T,}^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{T,}^0$ кДж·моль <sup>-1</sup>
а) процесс дегидратации						

1	325-370	2,92	7,39	13,34±0,3	33,81±0,5	2,3±0,3
2	380-420	4,45	10,84	20,36±0,3	49,59±0,5	1,5±0,3
б) процесс разложения						
3	480-710	1,42	1,86	6,49±0,3	8,50±0,5	2,4±0,3

\* - величины определены при условии протекания процесса.

Полученные по результатам экспериментов термодинамические характеристики изученных процессов дегидратации и термического разложения  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  и справочных данных для компонентов рассматриваемых систем позволили рассчитать термодинамические характеристики гидратов сульфата уранила. Результаты расчетов приведены в табл.2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики уранилсульфата

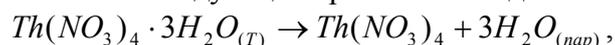
Соединение	Схема процесса	Термодинамические характеристики			
		$-\Delta fH^0_T, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$S^0_T, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	
		литера-тура	экспери-мент	литера-тура	экспери-мент
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	1	2791,8	2383,1±25	264	637,3±42
$UO_2SO_4 \cdot 2H_2O$	2	-	2128±25	-	482±42
$UO_2SO_4$	3	1889,1	1624±25	155	347±42

Барограмма кристаллогидрата нитрата тория также состоит из трех ступеней.

Первая ступень процесса дегидратации, протекающая в интервале температур 345-373 К, соответствует отщеплению двух молей воды из исходного кристаллогидрата по схеме:



Вторая ступень, протекающая в интервале температур 373-423 К, соответствует отщеплению последующих трех молей воды по схеме:



где Т – твердое состояние.

Третья ступень, протекающая в интервале температур 432-463 К, соответствует процессу термического разложения нитрата тория (IV) по схеме:



По завершению процесса дегидратации исходного кристаллогидрата (после второй ступени) произведено полное удаление дегидратированных молей воды из мембранной камеры при температурах 420-425 К. Отсутствие давления пара в системе при повторном нагреве мембраны в интервале 300-425 К указывает на окончание процесса дегидратации и получение индивидуального нитрата тория (IV) в мембранной камере.

Экспериментальные данные барограммы отдельных ступеней, приведенные в виде  $LgP_{H_2O}$  от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов с использованием t-значения коэффициента Стьюдента при 90-95% доверительном уровне. Полученные зависимости выражаются уравнениями:

$$LgP_{H_2O}, \text{мм.рт.ст.} = 20,31 - \frac{6,62}{T} \cdot 10^3 \text{ для первой стадии процесса дегидратации и}$$

$$LgP_{H_2O}, \text{мм.рт.ст.} = 10,22 - \frac{3,24}{T} \cdot 10^3 \text{ для второй ступени дегидратации.}$$

На их основе рассчитаны термодинамические характеристики обеих ступеней процесса дегидратации исходного кристаллогидрата, равные  $\Delta H_1 = 30,286 \text{кДж} / \text{моль}$ ,  $\Delta S_1 = 79,71 \text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$ ,  $\Delta H_2 = 14,84 \text{кДж} / \text{моль}$  и  $\Delta S_2 = 33,57 \text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$ .