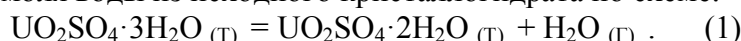


ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА УРАНИЛСУЛЬФАТА И НИТРАТА ТОРИЯ

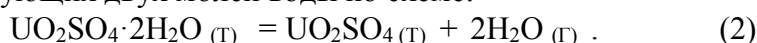
**Ф.А.Хамидов, А.Бадалов, И.У.Мирсаидов,
М.С.Пулатов, Д.Д.Камалов**
Агентство по ядерной и радиационной безопасности
АН Республики Таджикистан,
г.Душанбе, Республика Таджикистан

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.

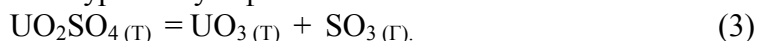
Первая ступень, протекающая в интервале 325-370 К, соответствует дегидратации одного моля воды из исходного кристаллогидрата по схеме:



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 ⁻¹ | $\Delta S_{T,}^0$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | $\Delta G_{T,}^0$ кДж·моль ⁻¹ |
| 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.

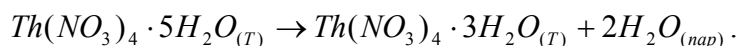
Таблица 2

Термодинамические характеристики уранилсульфата

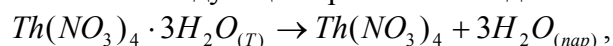
| Соединение | Схема процесса | Термодинамические характеристики | | | |
|------------------------|----------------|---|--------------|--|--------------|
| | | $-\Delta fH_T^0$, кДж·моль ⁻¹ | | S_T^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | |
| | | литера-тура | экспери-мент | литера-тура | экспери-мент |
| $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ | 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 $\Delta H_1 = 30,286 \text{ кДж / моль}$, $\Delta S_1 = 79,71 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$, $\Delta H_2 = 14,84 \text{ кДж / моль}$ и $\Delta S_2 = 33,57 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$.