

УДК 544.35

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$

А.С. Малютин\*, Н.А. Коваленко, И.А. Успенская

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория химической термодинамики; \*e-mail: maliutin@td.chem.msu.ru)

Предложен набор параметров модели Питцера для описания термодинамических свойств раствора  $H_2O - UO_2(NO_3)_2 - HNO_3$  в температурном диапазоне 15–50 °С и диапазоне концентраций 0–40 и 0–8 моль/кг по  $HNO_3$  и  $UO_2(NO_3)_2$  соответственно. Для расчета параметров использованы экспериментальные данные о давлении пара летучих компонентов системы, степени диссоциации азотной кислоты и равновесии жидкость – твердая фаза.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, модель Питцера, азотная кислота, нитрат уранила, термодинамические свойства, равновесие жидкость – пар, равновесие жидкость – твердая фаза.

Водные растворы солей урана используют во многих технологических процессах. В основном это извлечение урана из отработанного ядерного топлива и процессы, связанные с уменьшением содержания урана в объектах потребительского назначения (сточных водах, строительных материалах и т.д.). Из солей урана наибольший интерес представляет уранилнитрат, поскольку многие промышленные процессы проводятся в азотнокислой среде.

Для оптимизации условий проведения процессов выделения и очистки солей необходимо иметь сведения о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в реальных многокомпонентных системах. Для расчетов любых равновесий необходимо знать температурно-концентрационные зависимости термодинамических функций, т.е. термодинамические модели интересующих систем. Обычно построение термодинамической модели сложной системы начинается с построения моделей более простых подсистем, составляющих ее. К одной из таких базовых подсистем относится система  $H_2O - UO_2(NO_3)_2 - HNO_3$ .

Цель настоящей работы – получение набора параметров модели Питцера, пригодных для расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе  $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$  в температурном интервале 15–50 °С при атмосферном давлении.

### Расчетная часть

**Модель Питцера.** В ходе данной работы для описания термодинамических свойств водных растворов использована модель Питцера, со-

гласно которой избыточную энергию Гиббса раствора можно записать следующим образом [1]:

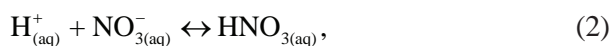
$$\begin{aligned} \frac{G^{EX}}{m_w RT} = & -\frac{4IA_\phi}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + \\ & + 2\sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca} + (\sum_c m_c z_c) C_{ca}) + \\ & + \sum_{c'} \sum_{c''} m_c m_{c''} (2\Phi_{cc''} + \sum_a m_a \Psi_{cc''a}) + \\ & + \sum_{a'} \sum_{a''} m_a m_{a''} (2\Phi_{aa''} + \sum_c m_c \Psi_{aa''c}) + \\ & + \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nn} + 2\sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + \\ & + 3\sum_{n'} \sum_{n''} m_n^2 m_{n''} \mu_{nn''} + 6\sum_{n'} \sum_{n''} m_n m_{n''} \mu_{nn''} + \\ & + 2\sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3\sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nc} + \\ & + 2\sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3\sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{na} + \\ & + \sum_{n'} \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} + \sum_{n'} \sum_c \sum_{c'} m_n m_c m_{c'} \eta_{ncc'} + \\ & + \sum_{n'} \sum_a \sum_{a'} m_n m_a m_{a'} \eta_{naa'} + 6\sum_{c'} \sum_n \sum_{n'} m_c m_n m_{n'} \mu_{cnn'} + \\ & + 6\sum_{a'} \sum_n \sum_{n'} m_a m_n m_{n'} \mu_{ann'} \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $A_\phi$  – параметр Дебая–Хюккеля;  $I$  – ионная сила;  $b$  – постоянная, равная 1,2;  $m_i$  – моляльность  $i$ -й частицы раствора;  $z_i$  – зарядовое число  $i$ -й частицы раствора;  $m_w$  – масса воды;  $B$ ,  $C$ ,  $\Phi$ ,  $\Psi$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  – параметры модели.

Модель Питцера позволяет рассчитывать термодинамические свойства растворов, содержащих как заряженные, так и незаряженные частицы. Используя стандартные преобразования с помощью (1), можно получить концентрационные

зависимости коэффициентов активности компонентов раствора.

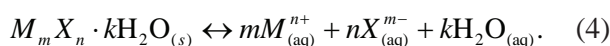
**Диссоциация азотной кислоты.** Согласно литературным данным [2], азотная кислота в водных растворах подвержена частичной диссоциации. Для того чтобы учесть неполную диссоциацию кислоты, в модель в качестве составляющего была введена недиссоциированная азотная кислота, т.е. учтено равновесие



которое характеризуется соответствующей константой равновесия  $K_d$

$$K_d = \frac{m(\text{HNO}_{3(\text{aq})}) \cdot \gamma(\text{HNO}_{3(\text{aq})})}{m(\text{H}^+) \cdot m(\text{NO}_3^-) \cdot \gamma_{\pm}(\text{HNO}_3)^2}. \quad (3)$$

**Фазовые равновесия.** Равновесие между раствором и осадком, который представляет собой кристаллогидрат соли, содержащий  $m$  катионов,  $n$  анионов и  $k$  молекул воды, описано с помощью реакций типа (4) и соответствующих им констант равновесия  $K_r$ :



$$K_r = (m_M)^m (m_X)^n \gamma_{\pm} (M_m X_n)^{m+n} a_w^k. \quad (5)$$

Для расчета парциального давления азотной кислоты над раствором было рассмотрено равновесие



и соответствующая ему константа равновесия  $K_H$ :

$$K_H = \frac{p(\text{HNO}_3)}{m(\text{HNO}_{3(\text{aq})}) \cdot \gamma(\text{HNO}_{3(\text{aq})})}. \quad (7)$$

Для описания паровой фазы использовали уравнение состояния идеального газа.

**Процедура параметризации.** Параметры модели Питцера искали в виде линейной функции температуры. Для натуральных логарифмов констант  $K_d$ ,  $K_r$ , и  $K_H$  потребовалась более сложная зависимость от температуры, включающая квадратичные и обратные члены, так что каждый варьируемый параметр  $Q$  был представлен в виде функции от температуры:

$$Q = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3/T, \quad (8)$$

где  $a_i$  – коэффициент, который варьировали в процессе оптимизации так, чтобы рассчитанное значение какого-либо свойства как можно меньше отличалось от экспериментального (в пределах погрешностей экспериментального определения);

для параметров Питцера коэффициенты  $a_2$  и  $a_3$  принимали равными нулю. В качестве экспериментальных данных при моделировании использовали следующие свойства:

1) парциальное давление пара воды над водным раствором азотной кислоты при температуре, равной 20, 25, 35, 50 и 75 °С;

2) парциальное давление пара азотной кислоты над ее водным раствором при температуре, равной 20, 25, 35, 50 и 75 °С;

3) степень диссоциации азотной кислоты в водном растворе при 25 °С;

4) активность воды в водных растворах уранилнитрата при 25 °С;

5) растворимость уранилнитрата в воде при разных значениях температуры;

6) активность воды в тройной системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  при 25 °С;

7) растворимость гексагидрата уранилнитрата в растворе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  при температуре, равной 15, 25 и 35 °С.

Более подробная информация об условиях соответствующих экспериментов приведена в табл. 1.

Параметризацию модели проводили методом наименьших квадратов, реализованным в среде программирования MATLAB. Необходимое программное обеспечение расчетов разработано ранее сотрудниками лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ. О качестве описания экспериментальных данных моделью Питцера можно судить по результатам, представленным в табл. 1.

## Обсуждение и результаты

**Система  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ .** Классическая модель Питцера плохо подходит для описания свойств высококонцентрированных растворов электролитов [23]. В общем случае это связано с используемой концентрационной шкалой: моляльность растворенного вещества в пределе стремится к бесконечности. Применение модели Питцера для описания системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  осложняется еще и тем, что допущение о полной диссоциации азотной кислоты в растворе не соответствует действительности, о чем свидетельствуют данные работ [10, 13, 14]. В литературе достаточно трудно найти удовлетворительное описание системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  в рамках модели Питцера. Наиболее успешной в этом плане можно считать работу [2], в которой авторам удалось описать указанную систему при температуре 25 °С в диапазоне концентраций 0–30 моль/кг. При этом авторы включали в модель нейтральную частицу  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ . В настоящей работе возможность образования недиссоциированной

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные, использованные в данной работе

Свойство <sup>a</sup>	Состав системы <sup>b</sup>	<i>N</i> <sup>c</sup>	<i>T</i> , К	$ D $ <sup>d</sup>	<i>D</i> <sub>макс</sub> <sup>e</sup>	Источник
<b>H<sub>2</sub>O – HNO<sub>3</sub></b>						
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 15,9\text{--}36,4$ моль/кг	4	293,15	0,071 0,025	0,085 0,042	[3]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 49,4$ моль/кг	1	293,15	0,091 0,009	0,091 0,009	[4]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 6,0\text{--}36,5$ моль/кг	9	298,15	0,054 0,010	0,142 0,062	[5]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 4,0\text{--}34,0$ моль/кг	7	298,15	0,040 0,005	0,073 0,015	[6]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 5,0\text{--}36,8$ моль/кг	4	298,15	0,057 0,010	0,082 0,034	[7]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 5,0\text{--}28,0$ моль/кг	13	298,15	0,023 0,005	0,070 0,040	[8]
$p(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{HNO}_3) = 1,1\text{--}13,8$ моль/кг	18	298,15	0,018	0,073	[9]
$p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 2,3\text{--}38,2$ моль/кг	21	298,15	0,006	0,031	[10]
$p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 0,3\text{--}6,7$ моль/кг	22	298,15	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,001	[11]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 4,2\text{--}32,1$ моль/кг	10	308,15	0,046 0,007	0,169 0,028	[5]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 4,6\text{--}35,6$ моль/кг	8	323,15	0,066 0,014	0,095 0,033	[5]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 0,5\text{--}20,1$ моль/кг	28	323,15	0,050 0,003	0,145 0,017	[12]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 5,0\text{--}36,8$ моль/кг	6	323,15	0,180 0,020	0,567 0,078	[7]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 2,0\text{--}28,0$ моль/кг	16	323,15	0,112 0,017	0,199 0,048	[8]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 10,7\text{--}36,8$ моль/кг	4	348,15	0,201 0,130	0,329 0,270	[7]
$p(\text{H}_2\text{O})$ $p(\text{HNO}_3)$	$m(\text{HNO}_3) = 2,0\text{--}28,0$ моль/кг	16	348,15	0,400 0,060	0,734 0,389	[8]
$\alpha$	$m(\text{HNO}_3) = 0\text{--}24,3$ моль/кг	46	298,15	0,027	0,082	[10,13,14]
<b>H<sub>2</sub>O – UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>						
$a_w$	$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2) = 0\text{--}5,51$ моль/кг	47	298,15	0,002	0,007	[15]
SLE	$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2) = 2,6\text{--}7,9$ моль/кг	15	278– 331	0,080	0,546	[16–18]
<b>H<sub>2</sub>O – UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – HNO<sub>3</sub></b>						
$a_w$	[0,5–1]–[12,7–1,6] моль/кг	43	298,15	0,012	0,046	[19]
SLE	[0,143; 3,295] – [15; 3,002] моль/кг	31	298,15	0,053 <sup>f</sup>	0,330 <sup>f</sup>	[20]
SLE	[4,782; 1,614] – [15,11; 1,389] моль/кг	7	288,15	0,048 <sup>f</sup>	0,089 <sup>f</sup>	[21]
SLE	[1,076; 3,394] – [12,6; 3,378] моль/кг	8	303,15	0,121 <sup>f</sup>	0,385 <sup>f</sup>	[22]

Пр и м е ч а н и я. <sup>a</sup> Условные обозначения свойств:  $p(\text{HNO}_3)$  – парциальное давление насыщенного пара азотной кислоты,  $p(\text{H}_2\text{O})$  – парциальное давление насыщенного пара воды,  $\alpha$  – степень диссоциации азотной кислоты,  $a_w$  – активность воды, SLE – данные по растворимости  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>b</sup> для бинарных систем указана моляльность растворенного вещества, для тройной системы указаны координаты точек на изотермических сечениях фазовой диаграммы в формате  $[m(\text{HNO}_3), m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)]$ , где  $m$  – моляльность компонента; <sup>c</sup> число экспериментальных точек; <sup>d</sup> среднее абсолютное отклонение расчетной величины от экспериментальной (единицы измерения: для  $p(\text{HNO}_3)$  и  $p(\text{H}_2\text{O})$  – кПа; для SLE – моль/кг;  $\alpha$  и  $a_w$  – безразмерные величины); <sup>e</sup> модуль максимального отклонения расчетной величины от экспериментальной (единицы измерения соответствуют таковым для среднего линейного отклонения); <sup>f</sup> приведены отклонения расчетной величины –  $m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$  (при заданном значении концентрации  $\text{HNO}_3$ ).

азотной кислоты в растворе также была учтена. Для определения параметров модели системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  использовали такие экспериментальные данные, как парциальное давление воды и азотной кислоты над раствором в температурном интервале 20–75 °С, а также степень диссоциации азотной кислоты. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными приведено на рис. 1, 2.

**Система  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .** Для этой системы найдены два основных источника данных, где приведены термодинамические свойства раствора [15, 18]. Первый представляет собой критический обзор, в котором систематизирована информация об активности воды в водном растворе уранилнитрата в зависимости от концентрации при 25 °С. Авторы второй работы определяли давление пара воды над насыщенными растворами уранилнитрата при разных значениях температуры. Следует отметить, что это единственное исследование термодинамических свойств растворов уранилнитрата с момента выхода работы [15]. Данные указанных статей не согласуются между собой. Согласно работе [15], растворимость уранилнитрата в воде составляет 5,511 моль/кг, а в работе [18] приведено значение 3,323 моль/кг. Это несоответствие не стало проблемой, поскольку удалось найти указания [19] на то, что приведенные в статье [15] данные относятся к пересыщенному раствору. Более серьезным несоответствием оказалось различие в значениях активности воды при температуре 25 °С и концентрации раствора уранилнитрата, рав-

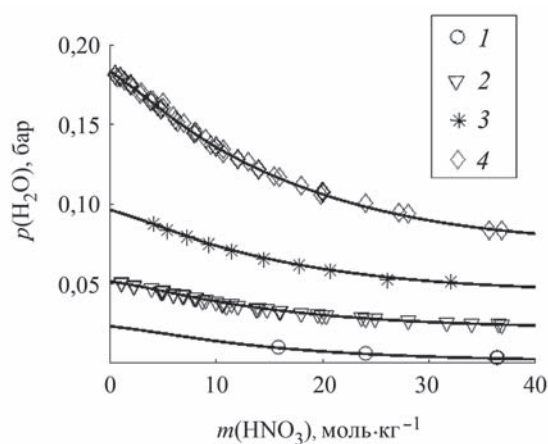


Рис. 1. Парциальное давление пара воды над раствором  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ . Сплошные линии – результаты расчета, символы – экспериментальные литературные данные [3–12], полученные при температуре, °С: 1 – 20, 2 – 25, 3 – 35, 4 – 50. Каждый последующий график ( $T \geq 25$  °С) поднят относительно предыдущего на 0,02 ед.

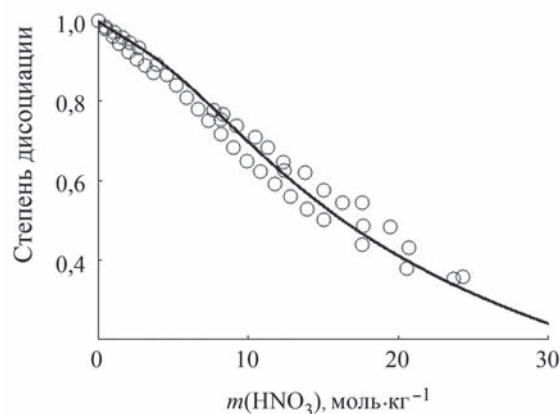
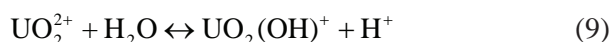


Рис. 2. Степень диссоциации азотной кислоты при температуре 25 °С. Сплошная линия – результаты расчета, кружками обозначены экспериментальные литературные данные [10, 13, 14]

ной 3,323 моль/кг – 0,731 [15] против 0,698 [18]. После тщательного анализа обеих статей данные работы [18] были исключены из рассмотрения как сомнительные.

Уранил-ион в водных растворах подвержен гидролизу [24]. Модель, предложенная в данной работе, гидролиз не учитывает. Такой подход можно считать обоснованным по ряду причин. Во-первых, изучаемая тройная система содержит азотную кислоту, которая в реальности должна эффективно подавлять гидролиз уранил-иона. Во-вторых, доступные данные по гидролизу выражены через концентрационные, а не термодинамические константы равновесия реакций гидролиза [24], а экспериментальные данные не представлены в полной мере, что делает невозможным учет их при оптимизации параметров модели. В-третьих, в ходе данной работы было показано, что введение в модель дополнительного составляющего  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ , образующегося в ходе реакции



не приводит к улучшению описания существующих экспериментальных данных, но увеличивает время расчетов.

На основании данных работы [15] авторы [25] рассчитали бинарные параметры Питцера:

$$B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(0)}, B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}, C_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(\phi)}$$

Предложенный набор параметров позволяет хорошо описывать активность воды в растворе уранилнитрата в диапазоне концентраций 0–5,511 моль/кг, однако дает нефизичное поведение активности воды за его пределами.

Поэтому в ходе настоящей работы указанные параметры были определены заново.

Из-за ограниченного количества экспериментальных данных, а также вследствие необходимости учета неполноты диссоциации азотной кислоты система  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  была описана не отдельно, а в составе системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ .

**Система  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ .** В литературе представлены сведения о термодинамических свойствах раствора этой системы, измеренных при комнатной температуре [19]. Эти результаты хорошо согласуются с данными об активности воды в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , и в ходе совместной оптимизации нам удалось получить набор параметров для описания тройной системы при 25 °С. Информация о равновесиях раствор – твердая фаза в тройной системе имеется для значений температуры 15, 20, 25, 30, 35 и 50 °С, причем эти данные не очень хорошо согласуются между собой. Поэтому при моделировании тройной системы некоторые наборы экспериментальных данных были исключены из оптимизации. Критерием корректности измеренных величин служило поведение растворимости  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при низком содержании азотной кислоты. В случае, когда растворимость стремилась к соответствующему значению для бинарной подсистемы  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , результаты считались достоверными. Указанному критерию удовлетворили данные работ [20] (25 °С), [22] (30 °С) и [21] (15 °С). По ним была определена температурная зависимость параметров тройного взаимодействия. В литературе есть данные о равновесии

раствор – твердая фаза для любого соотношения вода – азотная кислота при температуре 25 °С. Однако для целей настоящей работы интересны концентрации не более 40 моль/кг, поэтому при параметризации тройной системы в качестве граничной рассматривали область существования гексагидрата уранилнитрата. Сравнение результатов расчета с литературными данными представлено на рис. 3.

### Результаты оптимизации

В результате оптимизации были получены:

- 1) набор параметров бинарного взаимодействия, удовлетворительно описывающих термодинамические свойства раствора в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  в диапазоне концентраций 0–40 моль/кг при температурах 20–75 °С;
- 2) набор параметров бинарного и тройного взаимодействия, описывающих термодинамические свойства раствора в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$  в диапазоне концентраций уранилнитрата 0–8 моль/кг при температуре 15–35 °С с возможностью экстраполировать модельное описание до 50 °С;
- 3) параметр стабильности  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ;
- 4) термодинамическая константа диссоциации азотной кислоты;
- 5) константа парожидкостного равновесия для азотной кислоты.

Численные значения параметров  $Q$  (см. выражение (8)) представлены в табл. 2, 3.

### Заключение

В результате проведенных нами исследований были собраны и проанализированы

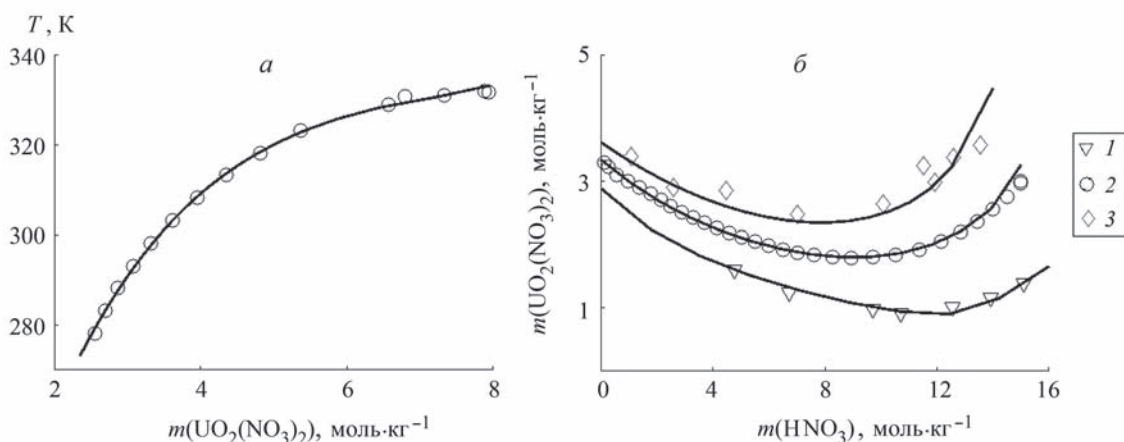


Рис. 3. Растворимость  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : а – в воде; б – в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ ; символы – экспериментальные данные [20–22], полученные при температуре, °С: 1 – 15, 2 – 25, 3 – 30; сплошные линии – результаты расчета

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты температурной зависимости параметров модели Питцера<sup>a</sup>

Параметр $Q$	$a_0$	$a_1$	Параметр $Q$	$a_0$	$a_1$
$B_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(0)}$ $B_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	$-5,13 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$	$B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	$-1,13 \cdot 10^0$	0
$B_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	$-5,96 \cdot 10^0$	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	$2,22 \cdot 10^0$	0
$C_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	$-1,25 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$C_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$	0
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_3}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$-2,26 \cdot 10^{-4}$	$\phi_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$-5,84 \cdot 10^0$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
$\mu_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_3/\text{HNO}_3}$	$-1,75 \cdot 10^{-4}$	$-2,28 \cdot 10^{-7}$	$\psi_{\text{UO}_2^{2+}/\text{H}^+/\text{NO}_3^-}$	$1,58 \cdot 10^0$	$-5,07 \cdot 10^{-3}$
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-}$	$-3,13 \cdot 10^{-1}$	0	$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{UO}_2^{2+}}$	$5,07 \cdot 10^{-1}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{H}^+}$	$3,99 \cdot 10^{-1}$	0	–	–	–

П р и м е ч а н и е. <sup>a</sup> Для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  принимали  $\alpha = 2$ ; для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$  принимали  $\alpha = 0,17$ , где  $\alpha$  – дополнительный параметр модели Питцера, входящий в выражение параметра бинарного взаимодействия  $B$  наряду с параметрами  $B^{(0)}$  и  $B^{(1)}$ .

Т а б л и ц а 3

## Коэффициенты температурной зависимости натуральных логарифмов констант равновесия реакций (2), (5) и (7)

$Q$	$a_0$	$a_1$	$a_0$	$a_1$
$\ln K_d$	$-7,11 \cdot 10^{-1}$	$-7,84 \cdot 10^{-3}$	0	0
$\ln K_H$	$-5,35 \cdot 10^1$	$1,97 \cdot 10^{-1}$	$-1,92 \cdot 10^{-4}$	0
$\ln K_r(\text{У6w})^a$	$1,867 \cdot 10^1$	0	0	$-3,843 \cdot 10^3$

П р и м е ч а н и е. <sup>a</sup> Параметр стабильности  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ .

литературные данные о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$  и ее бинарных подсистемах  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в температурном интервале 15–75 °С. Часть данных была использована для построения термодинамической модели системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ , адекватно описывающей данные, полученные при температуре 15–50 °С. Эти резуль-

таты могут найти применение при моделировании различных процессов, предполагающих работу с азотнокислыми растворами нитрата уранила.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24167).

Конфликта интересов нет.

Дополнительной информации нет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clegg S.L.* Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. Boca Raton, 2018. P. 279.
2. *Lach A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. Vol. 63. N 3. P. 787–800.
3. *Wilson G.L., Miles F.D.* // Trans. Faraday Soc. 1940. Vol. 35. N 356. P. 356.
4. *Филиппов В.К., Ку Т., Якимов М.А.* // Журнал прикладной химии. 1969. Т. 42. № 4. P. 937.
5. *Якимов М.А., Мишин В.Я.* // Радиохимия. 1964. Т. 6. P. 543.
6. *Flatt R., Benguerel F.* // Helv. Chim. Acta. 1962. Vol. 45. N 6. P. 1765.
7. *Burdick C.L., Freed E.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1921. Vol. 43. P. 518.
8. *Haase R., Dücker K.H., Küppers H.A.* // Berichte der Bunsen-Gesellschaft. 1965. Vol. 69. N 2. P. 97.
9. *Moiseev A.E. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. Vol. 61. N 9. P. 3295.
10. *Davis W., De Bruin H.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26. N 6. P. 1069.
11. *Tang I.N., Munkelwitz H.R., Lee J.H.* // Atmos. Environ. 1988. Vol. 22. N 11. P. 2579.
12. *Lemire R.J., Brown C.P., Campbell A.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. Vol. 30. N 4. P. 421.
13. *Hood G.C., Redlich O., Reilly C.A.* // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. N 12. P. 2067.
14. *Redlich O., Nielsen L.E.* // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1943. Vol. 65. N 4. P. 654.
15. *Goldberg R.N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. Vol. 8. N 4. P. 1005.
16. *Benrath A.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1942. Vol. 249. N 3. P. 245.
17. *Marshall W.L., Gill J.S., Secoy C.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 4. P. 1867–1869.
18. *Apelblat A., Korin E.* // J. Chem. Thermodyn. 1998. Vol. 30. N 4. P. 459.
19. *Davis W. et al.* // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. N 6. P. 1904.
20. *Leclaire N.P. et al.* // Nucl. Technol. 2003. Vol. 144. N 3. P. 303.
21. *Volk V.I. et al.* // At. Energy. 2018. Vol. 124. N 5. P. 315.
22. *Gaunt J., Bastien I.J., Adelman M.* // Can. J. Chem. 1963. Vol. 41. N 2. P. 527.
23. *Pitzer K.S., Simonson J.M.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. N 13. P. 3005.
24. *Gianguzza A. et al.* // Mar. Chem. 2004. Vol. 85. № 3–4. P. 103.
25. *Kim H.T., Frederick W.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. Vol. 33. N 2. P. 177.

Поступила в редакцию 10.09.2019

Получена после доработки 12.10.2019

Принята к публикации 14.11.2019

## THERMODYNAMIC PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ SYSTEM

A.S. Maliutin\*, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya

(Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Laboratory of Chemical Thermodynamics; \*e-mail: maliutin@td.chem.msu.ru)

**A set of Pitzer interaction parameters is proposed to describe the thermodynamic properties of the  $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$  solution. This set is reliable at temperatures varying from 15 to 50 °C in concentration range of 0 to 40m  $\text{HNO}_3$  and 0 to 8m  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . To evaluate these parameters, the following experimental data were used: vapor pressures of the volatile components, dissociation fraction of  $\text{HNO}_3$ , and data on solid–liquid equilibria.**

**Key words:** thermodynamic modeling, Pitzer model, nitric acid, uranyl nitrate, thermodynamic properties, vapor–liquid equilibria, solid–liquid equilibria.

**Сведения об авторах:** *Малютин Алексей Сергеевич* – аспирант кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (maliutin@td.chem.msu.ru); *Коваленко Никита Андреевич* – доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (kovalenko@td.chem.msu.ru); *Успенская Ирина Александровна* – зав. лабораторией химической термодинамики кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ira@td.chem.msu.ru).