

ПОДХОДЫ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КАЖУЩЕМСЯ МОЛЬНОМ ОБЪЕМЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГИДРО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

© 2020 г. Е. А. Пузиков^{а,*}, Б. Я. Зильберман^а, И. В. Блажева^а,
Е. В. Андреева^а, Н. Д. Голецкий^а, А. С. Кудинов^а

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

* e-mail: egor_puzikov@mail.ru

Получена 28.08.2019; после доработки 23.09.2019; принята к публикации 23.09.2019

Предложен метод расчета плотности однокомпонентных водных растворов азотной кислоты и нитратных солей, содержащихся в растворах гидрометаллургических процессов ядерного топливного цикла, с использованием кажущихся мольных объемов соли и концентрации воды. Метод позволяет рассчитать плотность растворов азотной кислоты до 17 моль/л (дигидрат HNO_3) и солей вплоть до образования насыщенных растворов с погрешностью не выше 0.2%. При этом значения кажущихся мольных объемов линейно зависят от концентрации воды, а аппроксимированные на бесконечное разбавление значения кажущихся мольных объемов соответствуют значениям Питцера.

Ключевые слова: вода, азотная кислота, молярные концентрации, плотность, кажущийся молярный объем

DOI: 10.31857/S0033831120010049

В химико-технологических процессах ядерного топливного цикла, как правило, используются гидрометаллургические процессы экстракции и выпарки, реализуемые в азотнокислых средах, причем растворы имеют сложный солевой состав как по целевым компонентам, так и по сопутствующим элементам или вводимым высаливателям. Для проведения расчетов технологических процессов, включая их математическое моделирование, а также гидростатических расчетов оборудования необходимо знать плотности этих растворов с точностью около 1 кг/м³.

Обычные подходы к расчету плотности растворов основаны на составлении эмпирических корреляционных уравнений, связывающих в явном виде плотность раствора с концентрацией компонентов, выраженных в моль/л. Примером

такого подхода являются известные эмпирические уравнения $\rho_{\text{U}} = 998 + 32.6X_{\text{H}} + 318X_{\text{U}}$, $\rho_{\text{Pu}} = 998 + 31X_{\text{H}} + 349X_{\text{Pu}}$ для расчета плотности азотнокислых растворов с умеренной концентрацией уранилнитрата или нитрата плутония соответственно [1–3] при 25°C. Хорошо известен также подход [4], основанный на расчете кажущегося молярного объема (AMV - Apparent molar volume) соли в растворе в его привязке к молярной концентрации этой соли. Основу таких расчетов составляют справочные данные [5–8] по плотности растворов известного состава в воде в мас%, пересчитанные в молярные или молярные концентрации компонентов. При этом возникают трудности при пересчете данных для кристаллогидратов в случаях, когда растворимости даны в граммах на 100 г воды без указания, сделан ли пересчет на сухую соль.

Дополнительно использованы также литературные данные по плотности растворов лантанидов и четырехвалентных актинидов [9–12] со ссылкой на них в табл. 1 и 2.

Считается, что в этих случаях молярные объемы остаются неизменными в многокомпонентных системах, а свойства – аддитивными [13, 14] (в соот-

ветствии с правилом Здановского). Во многих случаях данные используются с поправками в виде коэффициентов активности, например по Питцеру [15]. Однако в последнем случае довольно трудно предложить метод расчета плотностей многокомпонентных растворов переменного состава, особенно при высоких концентрациях компонентов. К

Таблица 1. Примеры расчета плотности растворов (ρ , г/л) и молярного объема (V_M , мл/моль) нитратных солей

Соль, ссылка	Температура, °C	Концентрация соли			ρ , г/л	Концентрация H ₂ O		Объем соли, мл	V_M , мл/моль	Оптимизационный расчет			
		мас%	г/л	моль/л		г/л	моль/л			По V_M		По ρ	
										V_M	ρ	V_M	ρ
HNO ₃ [5, 65, 6]	20	1	10.04	0.16	1003.6	993.6	55.2	4.65	29.2	28.8	1003.7	28.9	1003.6
		4	40.8	0.65	1020.1	979.3	54.4	18.9	29.2	29.0	1020.2	29.1	1020.2
		6	61.87	0.98	1031.2	969.3	53.9	28.9	29.5	29.2	1031.5	29.2	1031.5
		17	186.4	2.96	1096.4	910.0	50.6	88.4	29.9	29.9	1096.2	30.0	1096.1
		27	313.2	4.97	1160.0	846.8	47.0	151.7	30.5	30.8	1158.7	30.8	1158.5
		36	439.4	6.97	1220.5	781.1	43.4	217.5	31.2	31.6	1217.3	31.7	1217.0
		45	575.2	9.13	1278.3	703.1	39.1	295.6	32.4	32.7	1275.6	32.7	1275.3
		49	639.0	10.14	1304.0	665.0	36.9	333.8	32.9	33.2	1301.2	33.2	1300.9
		53	703.7	11.17	1327.8	624.1	34.7	374.8	33.6	33.7	1325.9	33.8	1325.5
		56	756.0	12.00	1346	590.0	32.8	408.9	34.1	34.2	1344.8	34.2	1344.4
		60	820.0	13.02	1366.7	546.7	30.4	452.3	34.8	34.7	1366.7	34.8	1366.3
		68	955.3	15.16	1404.8	449.5	25.0	549.7	36.3	36.0	1408.1	36.1	1407.6
		75	1075.0	17.06	1433.7	358.7	19.9	640.7	37.5	37.2	1439.0	37.3	1438.4
		82	1196.0	18.98	1458.9	262.9	14.6	736.6	38.8	38.5	1464.6	38.5	1463.9
		86	1266.0	20.10	1471.6	205.6	11.4	794.0	39.5	39.3	1476.6	39.3	1476.0
		93	1385.0	21.98	1489.2	104.2	5.8	895.6	40.7	40.6	1492.2	40.6	1491.4
		97	1452.0	23.05	1497.4	45.4	2.5	954.5	41.4	41.4	1498.2	41.4	1497.4
100	1513.0	24.02	1512.9	0.0	0.0	1000.0	41.6	42.0	1504.8	42.0	1504.0		
LiNO ₃ [5, 65, 6]	20	1	10.0	0.15	1004.1	994.1	55.23	4.18	28.7	29.1	1004.0	29.5	1003.9
		2	20.2	0.29	1010.0	989.8	54.99	8.44	28.8	29.2	1009.9	29.6	1009.8
		4	40.9	0.59	1022.0	981.1	54.51	17.14	28.9	29.2	1021.8	29.6	1021.6
		6	61.9	0.90	1034.0	969.2	54.01	26.14	29.1	29.3	1033.8	29.6	1033.5
		8	83.7	1.21	1046.5	962.8	53.49	35.51	29.2	29.4	1046.3	29.7	1045.9
		10	105.9	1.53	1059.0	953.1	52.95	45.21	29.4	29.5	1058.9	29.8	1058.5
		12	128.6	1.86	1071.8	943.2	52.40	55.14	29.6	29.5	1071.8	29.8	1071.3
		14	151.9	2.20	1084.8	932.9	51.83	65.42	29.7	29.6	1085.0	29.9	1084.4
		16	175.7	2.55	1098.1	922.4	51.24	75.96	29.8	29.7	1098.4	29.9	1097.8
		18	200.1	2.90	1111.6	911.5	50.64	86.87	29.9	29.8	1112.0	30.0	1111.5
		20	225.1	3.26	1125.4	900.3	50.02	98.08	30.0	29.9	1125.9	30.0	1125.4
		22	250.7	3.63	1139.5	888.8	49.38	109.6	30.1	30.0	1140.1	30.1	1139.7
		26	303.8	4.40	1168.5	864.8	48.04	133.8	30.4	30.2	1169.4	30.2	1169.1
		30	359.6	5.21	1198.8	839.2	46.62	159.4	30.6	30.4	1199.8	30.4	1199.7
		35	433.7	6.29	1239.2	805.5	44.75	193.1	30.7	30.6	1239.6	30.5	1240.1
40	513.5	7.44	1283.7	770.2	42.79	228.4	30.7	30.9	1281.9	30.7	1283.2		
42	546.6	7.93	1301.5	754.9	41.94	243.8	30.8	31.0	1299.3	30.8	1300.9		

Таблица 1. (продолжение)

Соль, ссылка	Температура, °C	Концентрация соли			ρ, г/л	Концентрация H ₂ O		Объем соли, мл	V _M , мл/моль	Оптимизационный расчет			
		мас%	г/л	моль/л		г/л	моль/л			По V _M		По ρ	
										V _M	ρ	V _M	ρ
Al(NO ₃) ₃ [5, 65, 6]	20	1.0	10.1	0.047	1006.5	996.4	55.36	1.77	37.4	47.0	1006.0	48.2	1006.0
		2.0	20.3	0.10	1014.4	994.1	55.23	4.10	43.0	47.3	1014.0	48.4	1013.9
		4.0	41.2	0.19	1030.5	989.3	54.96	8.94	46.2	47.7	1030.2	48.8	1030.0
		6.0	62.8	0.29	1046.9	984.1	54.67	14.14	47.9	48.3	1046.8	49.3	1046.5
		8.0	85.1	0.40	1063.8	978.7	54.37	19.54	48.9	48.8	1063.8	49.7	1063.5
		10.0	108.1	0.51	1081.1	973.0	54.06	25.26	49.8	49.4	1081.3	50.2	1080.9
		12.0	131.9	0.62	1098.9	967.0	53.72	31.22	50.4	50.0	1099.2	50.7	1098.7
		14.0	156.4	0.73	1117.1	960.7	53.37	37.56	51.2	50.6	1117.5	51.2	1117.1
		16.0	181.7	0.85	1135.7	954.0	53.00	44.29	51.9	51.3	1136.3	51.8	1135.8
		18.0	207.9	0.98	1154.9	947.0	52.61	51.27	52.5	52.0	1155.5	52.3	1155.1
		20.0	234.9	1.10	1174.5	939.6	52.20	58.71	53.2	52.7	1175.1	53.0	1174.8
		24.0	291.7	1.37	1215.3	923.6	51.31	74.71	54.6	54.3	1215.6	54.3	1215.7
		28.0	352.3	1.65	1258.2	905.9	50.33	92.46	55.9	56.1	1257.9	55.8	1258.4
		30.0	384.2	1.80	1280.5	896.4	49.80	102.0	56.6	57.0	1279.7	56.6	1280.5
32.0	417.2	1.96	1303.6	886.4	49.25	112.0	57.2	58.0	1301.9	57.4	1303.2		
UO ₂ (NO ₃) ₂ [66] + эксперимент	25	9.0	96.5	0.24	1077.2	979.5	54.40	16.40	66.9	70.2	1076.4	69.2	1076.7
		16.5	189.6	0.48	1152.3	962.7	53.50	34.40	71.5	70.7	1152.7	69.8	1153.1
		22.8	279.7	0.71	1226.1	946.5	52.60	50.70	71.4	71.2	1226.3	70.4	1226.8
		28.3	366.7	0.93	1297.4	930.7	51.70	66.50	71.5	71.6	1297.2	71.0	1297.8
		33.0	450.8	1.14	1366.0	915.2	50.80	82.00	71.7	72.0	1365.6	71.5	1366.2
		37.1	532.0	1.35	1432.1	900.1	50.00	97.20	72.0	72.5	1431.4	72.1	1431.9
		40.8	610.4	1.55	1495.6	885.2	49.20	112.10	72.4	72.9	1494.8	72.6	1495.2
		44.1	686.0	1.74	1556.5	870.5	48.40	126.90	72.9	73.3	1555.8	73.2	1555.9
		47.0	758.8	1.93	1614.8	856.0	47.60	141.40	73.4	73.7	1614.4	73.7	1614.3
		49.6	829.0	2.10	1670.6	841.6	46.80	155.90	74.1	74.1	1670.6	74.2	1670.3
		52.0	896.4	2.28	1723.8	827.3	46.00	170.20	74.8	74.5	1724.5	74.7	1723.9
		54.2	961.2	2.44	1774.4	813.2	45.20	184.40	75.6	74.8	1776.2	75.3	1775.1
		78.0	1923	4.90	2510.0	587.0	32.60	411.00	84.2	81.1	2525.3	83.5	2513.5

тому же такой подход представляется нам некорректным, так как неидеальность системы заключена в самом понятии кажущегося мольного объема, когда воду считают как бы идеальной и несжимаемой. На необходимость учета концентрации воды или, возможно, ее активности при расчете плотности высококонцентрированных растворов обращено внимание в работах [13, 16].

Данная работа является первым этапом в поиске возможности расчета плотности раствора исходя из кажущегося мольного объема компонентов как функции молярной концентрации воды в многокомпонентной системе при учтенной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении расчетов использовали упомянутые выше литературные экспериментальные данные, ссылки на которые даны в сводных таблицах. При наличии противоречий использовали более поздние данные, а «кочующая по справочникам» [5–7] плотность тригидрата нитрата магния Mg(NO₃)₂·3H₂O 1460 г/м³ исправлена на 1640 г/м³ как явная опечатка, легко выявляемая при сопоставлении мольных объемов солей в растворах нитратов кальция, меди, никеля и цинка.

Концентрационные зависимости плотности водных растворов уранилнитрата и нитрата алю-

Таблица 2. Сводная таблица мольных объемов нитратов металлов и коэффициентов уравнения $V_i = V_0 + a(C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - C_{\text{H}_2\text{O}})$ при 20–25°C

катиона +z	Вещество	Гидрат $n(\text{H}_2\text{O})$	Молекулярная масса, г/моль	T , °C	Связка для p	Вещество		Насыщенный раствор						Параметры уравнения						
						ρ	V_M , мл/моль	m^* , г/кг H_2O	C , моль/л	H_2O , моль/л	ρ		V_M , мл/моль		по V_0		по ρ			
								эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	V_{01}	a_1	V_{02}	a_2	V_M^0 [15]		
1	HNO ₃	0	63	20	5.6	1513	41.6	-	24.0	-	1513	1416	36.6	36.4						
		1.5 (азео- троп)	99	20		1413	36.5	1749	15.6	23.9	1413	1416	36.6	36.4						
	LiNO ₃ NaNO ₃ KNO ₃ RbNO ₃ CsNO ₃ NH ₄ NO ₃ AgNO ₃ H ₂ O Mg(NO ₃) ₂ Ca(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂ Ba(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	3	117	20			1331	33.6	1174	11.4	33.3	1331	1330	34.2	28.6	0.24	28.7	0.24	28.0	
		3	69	20	5.6		2380	29.0	728	7.93	41.8	1301	1301	30.8	29.1	0.14	29.5	0.10	28.0	
		0	85	20	5.6		2257	37.7	916	7.8	40.3	1389	1386	34.9	29.3	0.40	29.5	0.37	28.0	
		0	101	20	5.6		2109	48.4	360	2.8	49.1	1162	1162	41.7	41.9	0.55	38.7	0.47	38.3	
		0	147	20	5.6		3112	47.4	535	4.0	44.4	1389	1385	49.7	50.6	0.67	43.5	0.57	43.1	
		0	195	20	5.6		3685	52.9	230	1.32	51.5	1182	1184	54.7	52.9	0.49	50.6	0.70	50.7	
		0	80	20	5.6		1725	46.4	1900	10.9	24.4	1311	1307	51.4	51.8	0.13	48.2	0.10	47.4	
		0	170	20	5.6		4352	39	2225	6.8	42.2	1910	1893	35.2	37.8	0.72	29.9	0.40	27.6	
		0	18	20	5.6		998	18												
		0	148	20	5.6		2300	64.5												
		6	256	20	5.6		1640 ^a	48.3	733	3.8	45.4	1383	1370	47.4	50.7	38.8	1.19	39.1	1.09	38.2
0	164	18	5.6		2504	65.5														
2	Sr(NO ₃) ₂ Ba(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	4	236	20		1896	70.5	1212	5.2	39.2	1556	1540	56.7	59.8	43.0	1.12	44.2	0.96	40.9	
		0	212	20	5.6		3000	80.7	660	2.8	47.3	1419	1416	54.8	56.2	44.3	1.45	46.1	1.10	43.9
	0	261	20	5.6		3240	80.7	1000	0.42	54.3	1086	1086	50.1	51.1	43.8	6.27	46.1	3.68	45.5	
	6	183	18	5.6		2050 ^a	33.8		2.6	49.8	1378	1376	39.0	39.7	30.9	1.59	31.5	1.35	25.9	
	0	188	20	5.6		3050	61.5													
	3	242	20	5.6		2320 ^a	50.1													
	6	296	20	5.6		2074 ^a	34.5	1247	6.0	36.8	1790	1790	55.8	56.4	32.6	1.28	33.2	1.22		
	6	189	20	5.6		2067	91.4		5.0	41.4	1706	1688	50.1	52.4	35.2	1.22	36.6	1.03	33.3	
	0	236	18	5.6		3600	65.7	1280	4.6	39.7	1814	1817	61.1	60.4	42.5	1.23	43.1	1.10	43.9	
	4	308	20	5.6		2450	53.9	3270	4.6	50.9	1400	1399	56.4	57.4	44.2	3.16	45.7	2.77	39.7	
	0	331	18	6.0		4530	73.1	520	1.5	50.9										

Таблица 2. (продолжение)

z	Катиона	Вещество	Гидрат (H ₂ O)	Молекулярная масса, г/моль	T, °C	Ссылка для ρ	Вещество		Насыщенный раствор				Параметры уравнения оптимизации		V _M ⁰ [15]
							ρ	V _M , мл/моль	С, моль/л	H ₂ O, моль/л	ρ	V _M , мл/моль	оптимизация по V ₀	оптимизация по ρ	
3	Al(NO ₃) ₃	213	0	5.6	20	5.6	1890	113	739	1379	46.8	1.80	48.1	1.50	
		375	9	5.6	20	5.6	1720	56	810	1473	48.7	1.90	49.8	1.59	
		400	9	5.6	20	5.6	1850	54.2	810	1480	48.7	1.90	49.8	1.59	
3	Cr(NO ₃) ₃	350	6	5.6	18	5.6	1680 ^a	100	825	1495	56.3	1.06	57.3	1.08	
		404	9	9.0	25	9.0	1810	61	825	1495	56.3	1.06	57.3	1.08	
		329	3	9.0	25	9.0	1810	61	825	1495	56.3	1.06	57.3	1.08	
3	Y(NO ₃) ₃	383	6	9.0	25	9.0	2682 ^a	76.4	1416	1745	50.5	3.94	51.8	2.84	
		325	6	9.0	20	9.0	2347	76.4	1134	1783	59.6	1.47	60.4	1.40	
		428	5	5.6	20	5.6	2375	76.4	1134	1783	59.6	1.47	60.4	1.40	
4	Eu(NO ₃) ₃	446	6	9.0	20	9.0	2375	114	1450	1782	55.1	3.0	55.5	2.50	
		441	5	4.0	20	4.0	2375	114	1450	1782	55.1	3.0	55.5	2.50	
		480	5	5.6	15	5.6	2800	92	1236	1915	97.0	0.90	97.0	0.980	
2(VI)	Th(NO ₃) ₄	430	2	6.0	20	6.0	3350	92	1907	1940	69.8	0.50	68.6	0.66	
		448	3	6.0	20	6.0	2930	99	1907	1940	69.8	0.50	68.6	0.66	
		502	6	6.0	25	6.0	2742	75	1190	2510	83.5	0.50	68.6	0.66	

а В расчете на сухую соль.

миния были проверены экспериментально при различных температурах классическим методом с использованием калиброванных пикнометров и солей, состав которых был проверен весовым методом путем аммиачного осаждения и прокаливания осадка.

Расчет мольного объема и плотности соли в однокомпонентных изотермических водных растворах. Расчет плотности по предлагаемому методу базируется на изложенном выше представлении о характерности кажущегося мольного объема простого соединения известного состава в относительно широком диапазоне составов раствора, но в привязке к молярной концентрации воды при данной температуре. Это формально описывается системой уравнений

$$\rho = m_{\text{H}_2\text{O}} + \sum m_i = V_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum C_i M_i, \quad (1)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды в 1 литре раствора, m_i – масса i -го компонента в 1 л раствора, C_i – число молей i -компонента в растворе, M_i – его молярная масса. Объем воды в растворе может быть рассчитан как

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 - \sum C_i V_i, \quad (2),$$

где V_i – кажущийся мольный объем i -го компонента в растворе. Таким образом, зная мольные объемы компонентов, можно рассчитать плотность по уравнению

$$\rho = (1000 - \sum C_i V_i) \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum C_i M_i, \quad (3)$$

пользуясь методом итераций.

Некоторую неопределенность вносит аппроксимация данных по величине начального мольного объема соли (V_M^0) в области сильноразбавленных растворов, поскольку данные по сравнению плотности растворов и воды в области сильного разбавления неизбежно содержат большую систематическую ошибку, в том числе даже при точности измерений плотности 0.1% (или же 1 г/л), вследствие отклонения температуры от заявленной более 0.2°C. При этом возможны различные подходы к аппроксимации данных в области разбавленных растворов [14]. Мы предпочли опираться на значения плотности при концентрации компонента более 0.5 моль/л, а значение V_M^0 определять методом экстраполяции на молярную концентрацию чистой воды при данной температуре по уравнению

$$V_M = V_M^0 + a(C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - C_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

где V_M – мольный объем соли в бесконечно разбавленном растворе, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды в

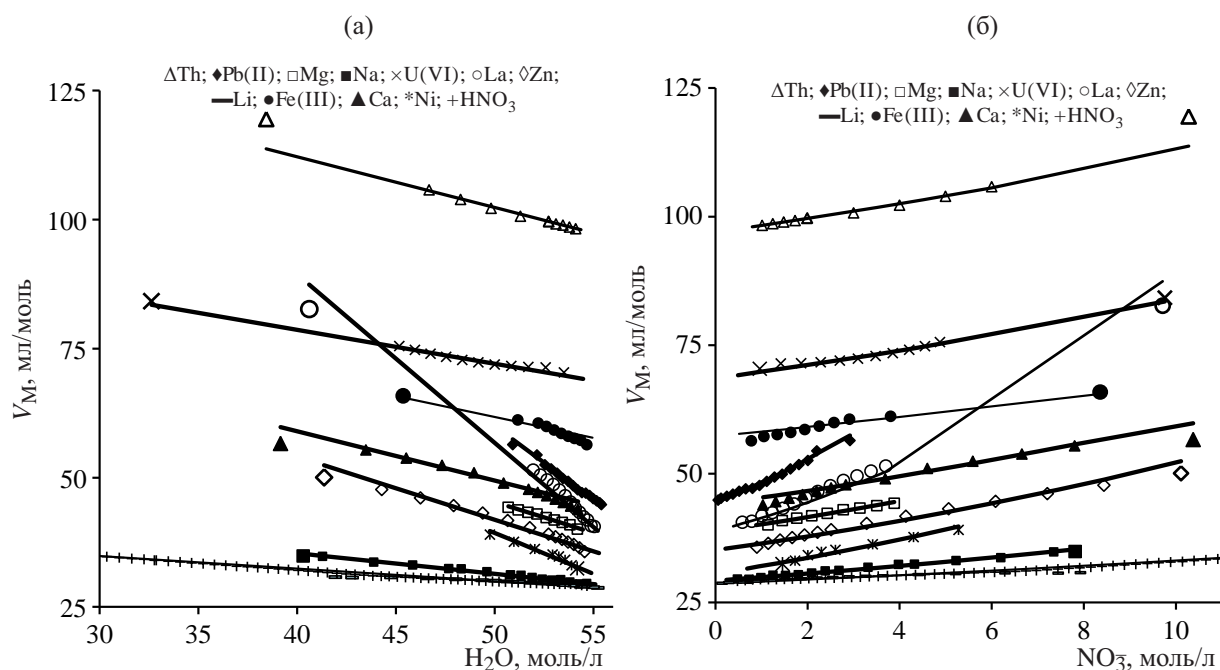


Рис. 1. Зависимости мольного объема от концентрации воды (а) и нитрат-иона соли (б). Линии – расчет, точки – литературные экспериментальные данные (собственные данные для уранилнитрата). Крупные значки с выделенным контуром – данные для насыщенных растворов.

растворе при данной температуре, a – коэффициент пропорциональности. Значения параметра a подбирали с помощью оптимизационного пакета Solver («Поиск решения») в программе MS Excel.

При этом были рассмотрены два подхода к линейной аппроксимации, в которых в качестве критерия оптимизации выбрана либо погрешность определения мольного объема соли, либо погрешность плотности раствора (табл. 1). С учетом конечного прикладного характера задачи (расчет плотности) более точный результат по всей кривой дает оптимизация по плотности, тогда как в области низких ее значений ошибка расчета по любому из вариантов остается в пределах точности экспериментальных данных (то есть 0.1%). Однако в таком случае появляется небольшая область с постоянным значением мольного объема, что, возможно, реально соответствует понятию «бесконечно разбавленный раствор». Следует также отметить, что предлагаемый результат расчета мольного объема простых солей в большинстве случаев достаточно близок к расчетам Питцера [15]. Причины расхождения для нитратов никеля и свинца неясны, поскольку база указана одинаковой [5, 6].

Результаты расчета мольного объема и плотности соли в однокомпонентных водных растворах нитратов при температуре 20–25°C. Были проведены расчеты для двухкомпонентных систем, а именно водных растворов нитратов типичных одно-, двух- и трехвалентных элементов с разной атомной массой (точнее - для элементов, образующих в растворе одно-, двух- или трехзарядные катионы, при этом шестивалентный уран существует в виде двухзарядного катиона уранила). Все эти нитраты существуют в твердом состоянии в виде сухих солей или кристаллогидратов. Из четырехвалентных элементов рассмотрен только нитрат тория, поскольку другие такие элементы легко гидролизуются и выпадают в осадок в виде гидроксидов, так что в водном растворе без избытка азотной кислоты они не существуют. Поэтому такие нитраты будут рассмотрены позже при анализе соответствующих трехкомпонентных систем. Образцы расчета на примерах нитратов лития, алюминия и уранила даны в табл. 1. Графическое отображение таких расчетов дано на рис. 1 и 2, сводные показатели - в табл. 2.

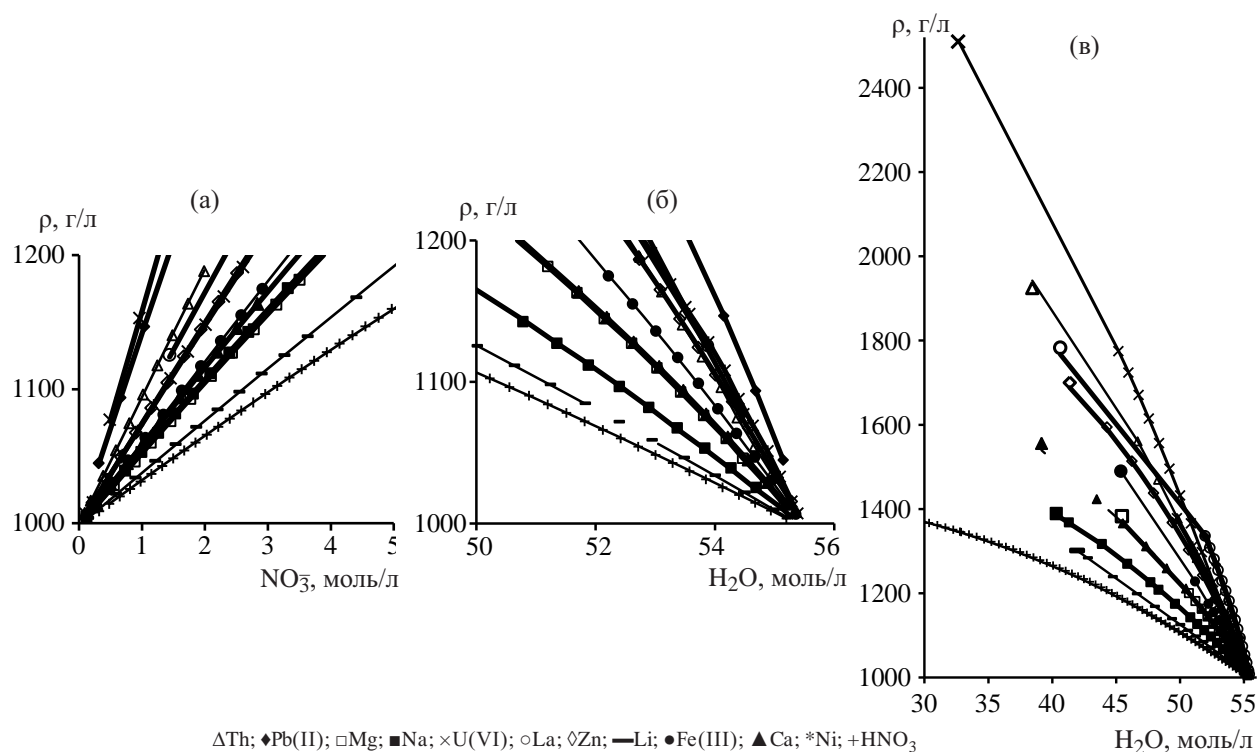


Рис. 2. Зависимости плотности от концентрации соли (а) и воды (б, в) в различном масштабе.

Расчеты охватывают область составов от разбавленных растворов вплоть до полного насыщения, причем все насыщенные солевые растворы содержат не менее половинного количества воды по сравнению с чистой водой. Крайние точки помечены на рис. 1 увеличенными обведенными значками. Они демонстрируют, что система уравнений (1)–(4) при температуре 20°C справедлива во всем диапазоне составов вплоть до насыщенных растворов (табл. 2).

Несколько хуже результат для азотной кислоты, где в области концентраций 7–10 и выше 15.6 моль/л точность снижается до 0.2%. Следует отметить, что линия зависимости мольного объема нитрата лития от концентрации воды (рис. 1а) полностью сливается с таковой для азотной кислоты.

Более тщательный анализ показывает, что имеется две области линейной зависимости кажущегося мольного объема азотной кислоты от концентрации воды (рис. 2б), пересекающиеся при концентрации воды около 47 моль/л H_2O , что соответствует ~ 5 моль/л HNO_3 .

В низкокислотной области коэффициенты уравнения (4) V_0 и a равны соответственно 29.1

и 0.168, а в диапазоне 46–18 моль/л H_2O (5–18 моль/л HNO_3) $V_0 = 27.9$ и $a = 0.271$. Излом на этих зависимостях ассоциируется с выявленным нами [17] переходом от постоянного коэффициента распределения азотной кислоты между жидкостью и паром от концентрации азотной кислоты к его квадратичной зависимости при кипении при 100 кПа.

Выше 18 моль/л HNO_3 (моногидрат азотной кислоты) расчетные значения мольного объема и плотности оказываются выше фактических вследствие коренного изменения свойств системы, которая превращается в раствор воды в азотной кислоте.

Линейная зависимость мольного объема соли от концентрации воды коррелирует с линейной зависимостью плотности раствора от концентрации воды лишь на начальном этапе. При приближении к области насыщенных растворов кривые плотности для кристаллогидратов (а также для азотной кислоты) в той или иной мере самопроизвольно искривляются при сохранении точности расчета.

В табл. 2 для сравнения приведены также кажущиеся мольные объемы сухих солей и таковые в кристаллогидратах. Однако экспериментальные

данные для обезвоженных кристаллогидратов известны лишь для небольшого числа солей (в частности, нитраты магния, кальция, алюминия, меди и кадмия). Они приведены для сравнения при оценке эффекта гидратации, рассматриваемого ниже в плане изменения кажущегося мольного объема. При этом коэффициенты концентрационных зависимостей к уравнению (4) даны в привязке к наиболее гидратированной соли, в равновесии с которой находится насыщенный водный раствор.

Выбор концентрации воды вместо концентрации растворенного вещества в качестве аргумента функции для расчета мольного объема обусловлен не только линеаризацией зависимостей в указанных координатах, но как основа для расчета плотности многокомпонентных систем, так как концентрация воды в них может быть выбрана в качестве обобщенного параметра для расчета плотности через мольные объемы компонентов с последующим проведением итераций.

Данный вопрос нуждается в более глубокой проработке. Для этого необходимо провести обработку литературных данных для многокомпонентных систем, включая системы с солями компонентов, не являющихся делящимися нуклидами и продуктами их деления, с последующей наработкой необходимой экспериментальной базы данных.

При этом, как указывалось выше, представляется ошибочным относить кажущийся мольный объем вещества в водном растворе к его активности, поскольку в этом случае неидеальность системы как бы учитывается дважды, поскольку само понятие кажущегося мольного объема учитывает влияние гидратации вещества.

В дальнейшем предполагается распространить метод на расчет плотности многокомпонентных растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reactor Handbook. Fuel Reprocessing / Eds. S. M. Stoller, R. B. Richards. New York: Interscience, 1961. 2nd ed. Vol. 2. P. 107.
2. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1. С. 407.
3. Maimoni A. Density and Radiolytic Decomposition of Plutonium Nitrate Solutions: Report UCRL-52727. Livermore (USA): Lawrence Livermore Laboratory, 1979. P. 20.
4. Hakin A.H., Lui J., Erickson K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. Vol. 37, N 2. P. 153.
5. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1965. 2-е изд. Т. 3. С. 496.
6. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry, and Technology. Section 2: Physical and Chemical Data / Eds C.J. West, C. Hull. New York: McGraw-Hill, 1933. P. 2.99–2.109.
7. Sohnel O., Novotný P. Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Amsterdam: Elsevier, 1985. 335 p.
8. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.
9. Hu Y.-F., Jin Ch.-W., Ling Sh., Zhang J.-Zh. // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56, N 3. P. 472.
10. Min D.K., Choi B.H., Ro S.G. et al. // J. Radiat. Protect. 1986. Vol. 11, N 1. P. 22.
11. Apelblat A., Azoulay D., Sahar A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1973. Vol. 69, N 1. P. 1618.
12. Charrin N., Moisy Ph., Blanc P. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 8. P. 445.
13. Leclaire N., Anno J., Courtois G. et al. // Nucl. Technol. 2003. Vol. 144, N 3. P. 303.
14. Kodejs Z., Pacak P. // Chem. Papers. 1986. Vol. 40, N 4. P. 523.
15. Krumgalz B.S., Pogorelsky R., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25, N 2. P. 663.
16. Leclaire N., Anno J., Courtois G. et al. // Proc. 7th Int. Conf. on Nuclear Critical Safety Tokai-mura: JAERI, Oct. 20–24, 2003. Vol. I. P. 37.
17. Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Рябков Д.В. и др. // Хим. технология. 2009. N 12. С. 755.