

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
АГЕНТСТВО ПО ХИМИЧЕСКОЙ, БИОЛОГИЧЕСКОЙ,  
РАДИАЦИОННОЙ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

*На правах рукописи*

**ЭШОВ ДЖУРАМУРОД НУРМУРОДОВИЧ**

**СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТОРИЙ-УРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**1.4.4 - Физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:**  
доктор технических наук, доцент  
**Исозода Диловар Тарик**

Душанбе – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧИЙ.....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	9
<b>ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ.....</b>	<b>15</b>
1.1. Общие сведения о химических соединениях лантанидов и актинидов.....	15
1.2. Электронное строение, физико-химические свойства и получение лантанидов и актинидов.....	18
1.3. Термическая устойчивость некоторых соединений семейства f-элементов.....	28
<i>1.3.1. Термическая устойчивость и термическое разложение комплексных борогидридов лантанидов по данным ДТА.....</i>	<i>28</i>
<i>1.3.2. Термическая устойчивость и термическое разложение комплексных борогидридов лантанидов по данным тензиметрического метода.....</i>	<i>36</i>
1.4. Термическое разложение и термическая устойчивость некоторых соединений актинидов .....	44
<i>1.4.1. Термическая устойчивость оксидов и борогидридов некоторых актинидов.....</i>	<i>44</i>
<i>1.4.2. Термическая устойчивость и термическое разложение кристаллогидрата нитрата тория (IV).....</i>	<i>46</i>
<i>1.4.3. Термическое разложение кристаллогидрата уранилнитрата.....</i>	<i>46</i>
1.5. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов.....	51
1.6. Термодинамические характеристики соединений актинидов .....	58
1.7. Заключение по литобзору и задачи настоящей работы.....	69
<b>ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>71</b>
2.1. Техника работы с урансодержащими материалами.....	71
2.2. Химический анализ урансодержащих отходов и урансодержащих вод.....	72
2.3. Приборы для изучения физико-химических свойств уран-ториевых соединений.....	77

2.3.1. Автоматизированный многоцелевой порошковый рентгеновский дифрактометр "XRDynamic500".....	77
2.3.2. Дериватограф "Labsys Evo-C1600" фирмы "Setaram".....	79
2.3.3. Калориметр "C600 Calvet".....	82
2.3.4. Статический метод с мембранным нуль-манометром.....	82
2.4. Выделение урановых концентратов из рассолов, дренажных и технических вод.....	84
2.5. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов горнорудной промышленности.....	87
2.6. Получение уранильных соединений.....	91
2.7. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении урансодержащих материалов серной кислотой.....	91
2.8. Заключение по второй главе.....	96
<b>ГЛАВА III. ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРАТА ТОРИЯ И УРАНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>99</b>
3.1. Термические и термодинамические свойства нитрата тория.....	99
3.1.1. Особенности термического разложения кристаллогидрата нитрата тория - $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ и $Th(NO_3)_4$ .....	101
3.1.2. Термодинамические характеристики дегидратации кристаллогидратов нитрата тория (IV) $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ .....	104
3.1.3. Термодинамические характеристики процесса термического разложения индивидуального нитрата тория (IV).....	105
3.2. Термическая стабильность и термодинамические характеристики сульфата уранила.....	116
3.2.1. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидрата уранилсульфата состава $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ .....	120
3.2.2. Дегидратация и термическое разложение кристаллогидрата уранилсульфата состава $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ .....	124
3.2.3. Термодинамические характеристики дегидратации и термического разложения $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ .....	129
3.3. Заключение по третьей главе.....	130
<b>4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>131</b>
ВЫВОДЫ.....	145
Рекомендации по практическому использованию результатов.....	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НАНТ - Национальная академия наук Таджикистана;

РТ – Республика Таджикистан;

ДТА – дифференциально–термический анализ;

Ln – лантаниды;

An – актиниды;

ТГФ – тетрагидрофуран;

Np, Pu и Am – символы химических элементов;

ЭN - нитриды;

ЭС<sub>2</sub> - карбиды;

ЭН<sub>2</sub> – гидриды.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В ряду актинидов наибольшую распространённость имеют уран (U) и торий (Th), кларковые атомные числа которых, соответственно составляют  $2 \times 10^{-5}\%$  и  $3 \times 10^{-4}\%$ . Уран в составе земной коры представлен в нескольких минеральных формах, основными и чаще всего встречающимися являются 3 минерала - уранинит (урановая смолка, смоляная руда) -  $U_3O_8$ , отенит  $(Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O)$  и карнотит  $(KUO_2VO_4 \cdot 3H_2O)$ , кроме того, в незначительных содержаниях представлены и другие минеральные формы урана. Минералы отенит и карнотит имеют насыщенную жёлтую окраску. Кроме того, во многих минералах редкоземельных минералов (эвксените, самарските, фергюсоните и др.) также присутствует уран в незначительных количествах.

Известны три вида природных изотопа урана –  $^{234}U$  с содержанием его в земной коре всего 0,0057%,  $^{235}U$  с содержанием 0,7204% и изотоп  $^{238}U$ , его содержание составляет 99.2739%. Кроме того, у изотопа  $^{238}U$  период полураспада ( $T_{1/2}$ ) самый большой среди других изотопов и равен  $4.51 \times 10^9$  лет.

Уран относится к редким и рассеянным элементам. В составе земной коры содержание урана около  $2.0 \times 10^{-4}\%$ . В целом запасы урана в мировом масштабе значительны, это миллионы тонн. В настоящее время известны около 200 минеральных форм урана, которые в основном являются оксидами переменных составов (отенит, карнотит и др.).

Минералов, в которых присутствует торий, достаточно много, среди них самыми распространёнными и с большими содержаниями тория являются торогумит  $(Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x})$ , монацит, шералит  $((Th, Ca, Ce)(PO_4, SiO_4))$ , торит  $(ThSiO_4)$ , торианит  $(ThO_2)$ . Аналогично урану, торий присутствует практически во всех минеральных формах большинства редкоземельных элементов.

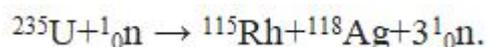
Актиний является мало распространённым в составе земной коры, его кларковое атомное число составляет  $5 \times 10^{-10}\%$ . В целом распространение в земной коре актиния оценивается в 2600 тонн, тогда как, например,

содержание радия оценивается в 40 миллионов тонн. В природе актиний в основном присутствует в кислородсодержащих, силикатных, сульфидных минералах; в природных водах его содержание ещё меньше, чем в урановых рудах. В основном в природных объектах содержания актиния равны изотопным равновесиям родительских изотопов U-235. Такие минералы, как пиролюзит, кварц, халькопирит, касситерит, молибденит и другие имеют высокие содержания актиния. Характерной особенностью актиния является его невысокая способность к перемещению и низкая миграционная способность, то есть по сравнению с ураном у актиния меньшее распространение.

Практически все известные актиниды, вплоть до америция, широко применяются в различных сферах народнохозяйственного комплекса, в частности, в космических технологиях, приборостроении (в антидымовых датчиках). Однако наиболее значимым и распространённым является использование элементов актинидного ряда в ядерных установках и ядерных реакторах (в виде ядерного топлива), а также как одного из компонентов ядерного оружия. Данное использование основано на способности элементов актинидов и их соединений выделять в ядерных реакциях колоссальные количества энергии при ядерном делении, которые могут являться цепными или самоподдерживающимися в определённых условиях.

Основополагающим химическим элементом для атомной энергетики является уран, в основном используется его изотоп –  $^{235}\text{U}$  в работе тепловых нейтронных реакторах. Но содержание изотопа  $^{235}\text{U}$  в составе природного урана очень мало, не более 0.72%. Для урана-235 поперечное сечение захвата тепловых нейтронов очень высокое, при поглощении ураном-235 этих тепловых нейтронов происходит расщепление и выделение колоссальных количеств энергии. Энергия, переходящая в тепло, в течение одного акта деления (200 МэВ), выделяет около 1.0 МВт·сутки в пересчёте на 1.0 грамм прореагировавшего урана-235. Очень важной характеристикой урана-235 является то, что при его делении происходит выделение нейтронов больше,

чем их затрачивается. Критическая масса урана-235, при которой начинается процесс самоподдерживающейся цепной ядерной реакции, составляет 0.8 килограмма. В основном при этом происходит деление ядра урана на 2 осколка и высвобождается 2-3 нейтрона, по следующей схеме:



Также в ядерной энергетике используется ядерный цикл, который основан на использовании  ${}^{232}\text{Th}$  и образующегося при его делении полезного продукта –  ${}^{233}\text{U}$ , что является перспективным направлением ядерной энергетике. Высвобождение нейтронов, происходящее при вынужденном делении урана, является важным для поддержания ядерной цепной реакции с получением значительных количеств энергии, а также используется в синтезе более тяжёлых актиноидов. После распада урана-239, осуществляемого через  $\beta$ -распад происходит образование плутония-239 ( ${}^{239}\text{Pu}$ ), который, как и уран-235 имеет способность делиться спонтанно. Ядерные реакторы, которые были построены первыми, не были использованы для мирных целей и нужд энергетике, они были предназначены для получения  ${}^{239}\text{Pu}$ , который использовался для создания ядерной бомбы.

Торий широко применяется во многих отраслях, например, его используют как легирующую добавку в магний-цинковые сплавы. Многокомпонентные магниевые сплавы с добавками тория являются лёгкими и прочными, пластичными, имеют высокие температуры плавления, поэтому они широко применяются в авиационной отрасли, их используют для производства снарядов. Высокой способностью к электронной эмиссии обладает металлический торий. Электроды на основе ториевых электродов имеют низкие начальные потенциалы и работают длительное время. По относительному содержанию изотопов урана и тория определяют возраст звёзд.

В настоящее время химия уран-ториевых соединений является перспективной отраслью химии как с практической, так и с познавательной точек зрения.

Торий и уранильные соединения, занимая особое место среди актинидов, обладают уникальными химическими свойствами – высокой реакционной способностью, кроме того, они эффективные энергоёмкие вещества. Торий и уранильные соединения – занимают особое место в жизни человека. Они являются главными элементами атомной энергетики и сырьём для получения другого главного энергетического элемента – плутония.

К настоящему времени из ряда актинидных соединений особое место занимают торий-урановые соединения. Разработан ряд эффективных методов синтеза этих соединений.

Уранил-сульфат, -нитрит и -нитрат тория являются эффективными соединениями для синтеза других актинидов.

Выше отмеченные особенности урана и ториевых соединений и значение этих соединений в современной химии, развитие методов получения актинидов и исследование их физико-химических свойств определяют актуальность данной работы.

**Степень изученности научной проблемы** в области торий-урановых соединений недостаточна, в связи с тем, что процесс синтеза полученных ранее нитратных, сульфатных, ацетатных соединений тория и урана представляет собой сложный и трудоёмкий процесс, в котором используются дорогостоящие исходные соединения.

Имеющаяся информация о термодинамических характеристиках основных комплексных соединений уран-ториевого ряда недостаточна для проведения их системного анализа и определения закономерностей их изменений, особенно это касается соединений ториевого ряда.

**Связь работы с научными программами (проектами), темами.** Диссертационное исследование выполнялось в рамках научной программы Агентства по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана на тему: «Физико-химические основы выделения урановых концентратов из руд и отходов». Государственная регистрация 0120 TJ 01030.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Цель исследований** – разработать эффективный метод получения соединений тория и урана из местных сырьевых материалов, изучить их физические и химические свойства и определить термодинамические характеристики. Установить закономерности, согласно которым изменяются термодинамические характеристики актинидов внутри группы.

### **Задачи исследования:**

- получение энергоёмких соединений уран-ториевого ряда на основе урансодержащих руд и урансодержащих отходов Таджикистана, разработка усреднённых схем по переработке указанных руд и отходов и термодинамическое обоснование данных процессов;

- определение термодинамических характеристик термического распада соединений уранилнитрата и нитрата тория, синтезированных нами в качестве индивидуальных соединений;

- системный анализ полученных термодинамических характеристик для соединений актинидного ряда элементов. Определение закономерностей их изменения внутри группы;

- моделирование закономерностей изменений термодинамических характеристик соединений актинидов в зависимости от природы актинидов.

### **Научная новизна исследования:**

- из отходов уранового производства и урансодержащих вод синтезированы уранильные соединения;

- установлены условия протекания процессов получения уранильных соединений и нитрата тория;

- разработана принципиальная технологическая схема процессов и её термодинамическое обоснование;

- установлены химические схемы термического разложения уранильных соединений и нитрата тория. Проведено определение значений термодинамических характеристик термического разложения этих соединений;

- для соединений актинидного ряда проведён системный анализ. Для рассматриваемых элементов актинидного ряда и их соединений определены/уточнены более точные и полные данные по их термодинамическим характеристикам. Определены закономерности, согласно которым изменяются термодинамические характеристики соединений актинидов.

**Теоретическая ценность исследования.** Выявлены условия выделения урановых соединений из отходов и урансодержащих руд и проведено их термодинамическое обоснование. Определены и уточнены термодинамические характеристики соединений актинидов. Эти сведения имеют фундаментальное значение и способствуют углублению знаний в теории химической связи в соединениях актинидов. Установлены закономерности изменения термодинамических свойств актинидов.

**Практическая ценность исследования** заключается в новом подходе синтеза уранильных соединений с использованием отходов урана и технических вод. Приведённые в работе сведения о термодинамических свойствах актинидов имеют справочный характер и дополняют банк термодинамических величин новыми данными.

Выявленные закономерности изменения свойств актинидных соединений позволяют подобрать соответствующий актинид с заранее заданными, “запрограммированными” характеристиками, отвечающими прикладным условиям применения.

**Объектом исследования** являются урансодержащие руды и отходы урановых предприятий, из которых выделены урановые соединения и нитрат тория.

**Предмет исследования** – разработка методов извлечения урана из урансодержащих технических вод и отходов с целью получения исходных веществ – уранильных соединений и изучение их термической устойчивости, определение термодинамических характеристик соединений актинидов.

Определение закономерности изменения термодинамических свойств актинидных соединений в пределах группы.

**Личный вклад** соискателя охватывает постановку задач исследования, сбор, обработку и анализ литературных источников, определение методов, с помощью которых будут решены поставленные задачи, сборку экспериментальных установок, проведение экспериментов на всех этапах исследования, обработку полученных экспериментальных и расчётных данных.

**Методы исследования.** На всех этапах исследования физических и химических характеристик исходных продуктов, полупродуктов и конечных продуктов использован комплекс современных прецизионных экспериментальных методов. Применены полуэмпирические и расчётные методы, с помощью которых определялись термодинамические характеристики энергоёмких веществ. Характеристики приборов описаны в главе 2.

**Отрасль исследования** – неорганическая химия актинидов с решением технических задач.

**Этапы исследования.** Исследование по диссертационной теме проведено в течение 2021-2024 гг. и включает следующие этапы:

- проведение исследования литературных источников по комплексным гидридам и актинидам, термической устойчивости 4f- и 5f-элементов;
- разработка методики выделения соединений урана из отходов урановых производств и урансодержащих веществ и разработка обобщённых технологических схем по получению уранильных соединений;
- изучение термической устойчивости уранильных соединений и нитрата тория;
- изучение термодинамических свойств актинидов и проведение их системного анализа;
- установление закономерности изменения термодинамических свойств актинидов.

## **Основная информационная и экспериментальная база.**

**Информационная база** охватывает поиск работ по диссертационной теме через научные журналы с использованием международных информационных систем. Исследованы электронные научные материалы и компьютерные статьи системы ИНИС (база Международной системы ядерной информации – INIS – International Nuclear Information System).

Экспериментальную базу составили оборудование и приборы Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ (Агентство по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана) и Института химии им. В.И. Никитина НАНТ.

**Достоверность диссертационных материалов** подтверждена проведением параллельных экспериментов и химическим анализом нескольких образцов исходных веществ, полученных из местного сырья. Обработка данных и экспериментальных материалов обеспечивается применением современных независимых прецизионных методов исследования, согласованностью полученных данных, использованием в комплексе расчётных и полуэмпирических методов. Выводы и рекомендации сформулированы на основании научного анализа и обработки экспериментальных и теоретических материалов, с использованием компьютерных технологий и цифровизации.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- оптимальные условия выделения урановых соединений из отходов и урансодержащих вод;
- механизмы процессов извлечения соединений уранила из местных сырьевых ресурсов и их термодинамическое обоснование;
- характеристики процессов термического разложения и дегидратации кристаллогидратов нитрата тория (IV) и уранилсульфата;
- закономерности изменения термодинамических свойств соединений актинидов.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности (с обзором и областью исследований).** Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (химический науки) по следующим пунктам:

- пункт 1 – фундаментальные основы получения объектов исследования и материалов на их основе;

- пункт 2 – синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

- пункт 3 – природа химической связи и строение неорганических соединений;

- пункт 4 – реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях;

- пункт 5 – взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;

- пункт 7 – процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

**Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.** Основные материалы диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах и широко обсуждались на научных конференциях различных уровней. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, симпозиумах и семинарах:

- *международных* научно-практических конференциях: «Современные проблемы металлургической промышленности» (г. Душанбе, Таджикистан, 2021); 2-ая «Современные проблемы химии, применение и их перспективы» (г. Душанбе, Таджикистан, 2021); «Современные проблемы металлургической промышленности» (г. Душанбе, Таджикистан, 2021); «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» (г. Гулистан, Таджикистан, 2023);

- *республиканских*: научно-практической конференции «Нумановские чтения» (г. Душанбе, Таджикистан, 2021, 2022); научно-практической конференции, посвященной 30-летию Государственной независимости РТ и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» с участием СНГ (г. Бохтар, Таджикистан, 2021).

**Опубликованные результаты диссертации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в 19 научных публикациях, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах из перечня рекомендуемых ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации, а также 14 статей и тезисов в материалах научных конференций различного уровня.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация включает введение, три главы, выводы, список использованных литературных источников, включающий 154 наименований. Изложена на 164 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 59 рисунками, 39 таблицами.

# ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

## 1.1. Общие сведения о химических соединениях лантанидов и актинидов

Лантанидами являются химические элементы периодической системы, которые имеют валентные электроны, расположенные на 4f-орбиталях, соответственно, актиниды – это химические элементы, которые имеют валентные электроны, расположенные на 5f-орбиталях. Кроме того, химические элементы, имеющие валентные электроны, расположенные на f- и d-орбиталях, являются переходными химическими элементами [1-3].

Для всех химических элементов группы лантанидов характерно образование ионов  $M^{3+}$ . Близкие к лантану элементы лантанидной группы в водном растворе взаимосвязываются с девятью молекулами воды, а лантаниды на дальнем конце лантанидной группы взаимосвязываются с восемью молекулами воды. Но отдельные представители элементов лантанидного ряда могут образовывать ионы вида  $M^{4+}$ , к ним относится, в частности, химический элемент церий (Ce). В состоянии  $Ce^{4+}$  церий является достаточно стабильным и является электронной конфигурацией химического элемента ксенона (Xe) – инертного газа. Ион церия ( $Ce^{4+}$ ), проявляющий степень окисления, равную (+4), является очень сильным окислителем с проявлением сильных окислительных свойств. Ион европия, как и ион ксенона (Xe) при проявлении степени окисления (+2) имеют похожие электронные конфигурации, их орбитали представляют собой  $4f^7$ -орбиталии являются сильными восстановителями с проявлением мощных восстановительных свойств. Ион европия при степени окисления, равной (+2) в виде иона  $Eu^{2+}$  имеет устойчивую f-оболочку, которая является полузаполненной [4].

Легкие актиниды, которые располагаются в актинидном ряду между торием и америцием, могут проявлять различные степени окисления, в частности, для тория (Th) характерны степени окисления как (+3), так и (+4), для протактиния (Pa) степень окисления равна (+5), для урана (U) – составляет

(+6), а для америция (Am), плутония (Pu) и нептуния (Np) степени окисления являются равными (+7). Однако, поскольку соединениям америция, плутония и нептуния характерны высокие степени окисления, эти соединения очень нестабильны, так как очень медленно могут самовосстанавливаться после их радиоактивного полураспада [3, 4]. Все другие химические элементы актинидного ряда, как и элементы лантанидного ряда в реакциях имеют основную степень окисления, равную (+3) [5].

Среди большого числа соединений элементов 4f- и 5f-конфигураций имеются химические элементы, являющиеся энергоёмкими веществами; они используются при разработке топливно-энергетических циклов, а также в качестве компонентов твёрдого ракетного топлива (ТРТ) [6]. К таким соединениям относятся борогидриды лантанидов общей формулой  $Ln(BH_4)_3$ , которые нашли применение в водородной энергетике [7, 8]. В данной диссертации в основном рассматриваются вопросы, касающиеся химии и технологии урана, а также рассмотрены некоторые аспекты, относящиеся к элементам 4f- и 5f-конфигураций.

В настоящее время широко рассматриваются в научных исследованиях комплексная переработка урансодержащих руд как с теоретической, так и с практической точек зрения, так как при переработке указанных руд возможно параллельное извлечение наряду с ураном других ценных соединений, например, лантанидов (f-элементов) [1-10].

Известно большое число урановых месторождений, месторождений редких металлов, комплексных редкометалльно-порфирово-молибденовых месторождений в Узбекистане, Казахстане, Российской Федерации (Сибири), в Монголии, в которых имеются кроме основных урановых и редкометалльных элементов также имеется значительный спектр драгоценных (благородных) металлов и их соединений. В частности, в работе [9] авторами подробно исследован минералогический состав руд, которые находятся в Калтутинском месторождении, авторы выявили, что геологические образования данного месторождения содержат различные

благородные металлы, при переработке этих руд методом обогащения авторами показана возможность получения из этих руд концентратов. Также авторы показали возможность переработки руд указанного месторождения комплексным методом, при котором в качестве попутных продуктов извлекаются также редкие элементы f-конфигурации. Таким образом, изучение химических элементов 4f- и 5f-конфигураций, выявление их свойств и характеристик позволяет расширить понимание характерных особенностей этих металлов и их соединений.

Природный уран содержит в своём составе три изотопа: это  $^{238}\text{U}$ , его максимальное содержание в составе урана самое большое и равно около 99,2739%, второй изотоп – это  $^{235}\text{U}$ , его содержание низкое и равно около 0,7024%, третий изотоп –  $^{234}\text{U}$  – его содержание очень мало, составляет около 0,0057%. Период полураспада изотопа  $^{238}\text{U}$  равен  $4,51 \times 10^9$  лет; для изотопа  $^{235}\text{U}$  период полураспада равен 7,1 лет и для  $3 \times 10^8$  и для изотопа  $^{234}\text{U}$  эта величина равна  $2,48 \times 10^5$  лет. Два из изотопов урана – U-238 и U-235 при радиоактивном распаде образовали два ряда радиоактивных элементов – это уран-радиевые элементы и уран-актиниевые элементы. В результате в этих двух радиоактивных рядах конечными продуктами распада являются стабильные радиоактивные изотопы –  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ , кроме того, происходит образование гелия. В процессе радиоактивного распада указанных радиоактивных элементов происходит образование различных промежуточных продуктов, самыми известными среди которых можно назвать  $^{226}\text{Ra}$  – радий-226 и  $^{222}\text{Rn}$  – радон-222. Спустя некоторое время, примерно равное десяти периодам полураспада самого долгоживущего дочернего элемента, для элементов радиоактивного уранового ряда наступает устойчивое радиоактивное равновесие, когда число атомов всех элементов уранового ряда, распадающихся в течение одной единицы времени, становится одинаковым [11].

Поэтому для радиоактивных элементов важным и актуальным аспектом представляется анализ и учёт их энергетических и термодинамических

характеристик с целью разработки уран-лантанидного, а конкретно уран-эрбиевого топлива, которое является безопасным топливом для функционирования ядерных реакторов [12-16].

## **1.2. Электронное строение, физико-химические свойства и получение лантанидов и актинидов**

Химические элементы лантанидной и актинидной группы находятся в Периодической таблице Д. И. Менделеева в III группе, лантаниды – в шестом периоде и начинаются с химического элемента лантана (*La*), соответственно, актиниды – в седьмом периоде и начинаются с актиния (*Ac*), в соответствии с которыми эти ряды элементов получили свои названия. Расположение этих элементов в таблице химических элементов находится сразу после элементов лантана и актиния, соответственно, они получили название лантаниды и актиниды. В сокращённом формате Таблице химических элементов элементы лантанидов и актинидов занимают две последние строки. Согласно [1-5], все элементы лантанидного и актинидного рядов относятся к f-элементам, соответственно, для этих элементов электронное заполнение осуществляется на подуровнях 4f- и 5f.

Химические элементы лантанидной группы, имеющие 4f-конфигурацию, являются похожими по своим химическим свойствам. Это сходство заключается в том, что для каждого представителя лантанидной группы сначала заполняется внутренний, третий снаружи слой 4f-оболочки атомов, что оказывает слабое влияние на валентные электроны. При взаимодействии элементов лантанидного ряда с другими химическими элементами в образовании химических связей 4f-электроны обычно не принимают участия [17-20]. Элементы 5f-семейства актинидов имеют большие различия по сравнению с элементами актинидного ряда. Операции по разделению и синтезу особо чистых лантанидов являются сложнейшими задачами химии и химической технологии, которые в настоящее время

находят успешные решения с использованием современных экстракционных и хроматографических методов анализа.

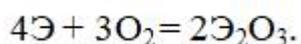
Происходит в первую очередь заполнение электронами 4f-подуровня, и только когда он заполнится, начинает заполняться 5d-подуровень, поскольку электроны при этом имеют более низкую энергию. Но между энергиями 4f- и 5d-подуровней разница незначительная. Поэтому возбуждается один из 4f-электронов (иногда возбуждаются два 4f-электрона, как в случае различных элементов лантанидного ряда, например, церия), при возбуждении электрон переходит на подуровень 5d и, соответственно, становится электроном валентным. Поэтому для соединений с элементами лантанидного ряда в основном характерны степени окисления не (+2), а (+3). Исходя из этого, элементы лантанидной группы в основном проявляют химические свойства, похожие со свойствами элементов подгруппы скандия [18-20].

Выявлена закономерность, что в рамках одного периода с увеличением порядкового номера элемента уменьшается их размер атома. Такая закономерность отмечается для элементов главных подгрупп, но за небольшим исключением, также для элементов, являющихся представителями побочных подгрупп. Сходное уменьшение в атомах элементов их атомных радиусов отмечено и для элементов лантанидной группы (данный процесс получил название лантанидное сжатие или лантанидная контракция) [18, 19].

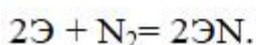
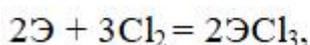
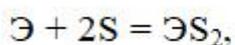
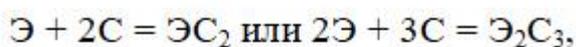
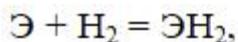
Для элементов, являющихся представителями группы актинидов, как и в случае с элементами лантанидной группы, в первую очередь заполняется электронами третья внешняя электронная оболочка, т.е. заполняются 5f-подуровни; однако после заполнения новыми электронами не изменяются структуры внешних и находящихся под ними электронных оболочек. Поэтому все представители химических элементов группы актинидов по своим химическим свойствам являются похожими. Но представители актинидной группы также имеют и отличия от группы лантанидов, для актинидов имеется более выраженные различия в энергетических состояниях электронов 5f- и 6d-подуровней, которые значительно меньше по сравнению с

аналогичными различиями энергетических состояний электронов элементов лантанидной группы. Так, у начальных элементов актинидов 5f-электроны перемещаются на подуровень с 6d-электронами, поэтому актиниды достаточно легко образуют химические связи с другими химическими элементами. Исходя из чего выявлена закономерность в изменении степеней окисления при переходе от тория к урану, которая увеличивается от (+4) для тория до (+6) для урана. Следует отметить, что энергии электронов в 5f-состоянии стабилизируются для следующих актинидов, при этом необходимо большее количество энергии для возбуждения электронов на 6d-подуровне. Таким образом, для элементов актинидной группы от урана к кюрию (уран → кюрий) степени окисления имеют тенденцию снижаться от (+6) до (+3), но в данной зависимости имеются исключения – для нептуния степень окисления составляет (+6), для плутония составляет (+7). В ряду элементов актинидов: берклий (*Bk*) → калифорний (*Cf*) → эйнштейний (*Es*) → фермий (*Fm*) → менделевий (*Md*) → нобелий (*No*) → лоуренсий (*Lr*) этим элементам в соединениях характерна степень окисления, равная (+3) [18-20].

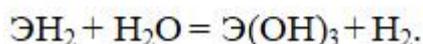
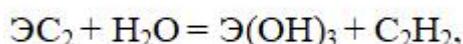
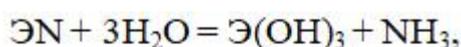
Как и лантан, начальный элемент лантанидной группы, остальные элементы группы являются сильно реакционноспособными, по своей реакционной способности они идут в ряду сразу после щелочных и щёлочноземельных металлов [18-20]. Известна способность элементов лантанидной группы во влажной среде на поверхности быстро образовывать оксидные плёнки, в результате чего поверхности металлов-лантанидов быстро тускнеют. Известно также, что при нагревании до 200-400°C в воздушной среде лантанидов они быстро воспламеняются и в процессе горения образуются смеси нитридов (*ЭN*) + оксидов (*Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*). Например, порошок церия в воздушной среде воспламеняется даже в обычных условиях, благодаря этому свойству церия его используют как кремль в зажигалках, при этом происходит реакция:



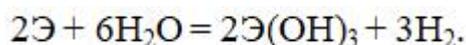
Элементы группы лантанидов могут легко взаимодействовать с галогенами, кроме того, при нагревании лантаниды могут легко взаимодействовать со многими химическими элементами - водородом, азотом, хлором, углеродом, серой, кремнием, фосфором и др. по реакциям:



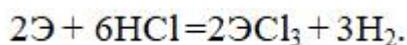
Также известным фактом является способность карбидов, нитридов и гидридов лантанидов достаточно быстро взаимодействовать с водой с образованием гидроксидов лантанидов и, соответственно, ацетилена, водорода, аммиака или различных углеводородов, по реакциям:



Элементы лантанидной группы в ряду напряжений располагаются значительно левее водорода, поэтому их электродные потенциалы находятся в отрицательном диапазоне от (-2.4) до (-2.1) В, в связи с чем элементы лантанидной группы могут легко окисляться при реакции с горячей водой, согласно реакции:



Также известно свойство элементов лантанидной группы легко вступать во взаимодействие с растворами минеральных кислот низких концентраций - с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по следующей общей реакции:



Лантаниды характеризуются своей устойчивостью при взаимодействии с плавиковой и фосфорной кислотами, так как на поверхностях лантанидов сразу происходит образование слаборастворимых солей, которые являются защитными плёнками. Известно, что лантаниды в водных и щелочных

растворах практически не растворяются. Для элементов лантанидов в ряду Ce → Lu отмечается снижение химической активности, что связано с уменьшением их атомарного и ионного радиуса.

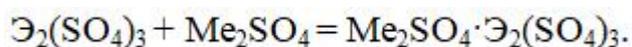
Оксиды всех лантанидов характеризуются высокой тугоплавкостью и высокой химической прочностью. Например, для оксида лантана ( $La_2O_3$ ) температура плавления составляет более  $2000^{\circ}C$ , а для оксида церия ( $CeO_2$ ) температура плавления более высокая и составляет  $2500^{\circ}C$ .

Лантаниды в воде практически не растворимы, однако возможны реакции некоторых лантанидов с водой, при этом выделяются значительные количества тепловой энергии и образуются соответствующие гидроксиды с общей формулой -  $\mathcal{E}(OH)_3$ , в которой  $\mathcal{E}$  – лантаниды. Аналогично оксидам лантанидов, гидроксиды лантанидов также в воде растворяются очень незначительно. Для элементов лантанидной группы сопротивление их гидроксидов постепенно ослабевает с уменьшением радиусов ионов лантанидов, что характерно для лантанидного сжатия. В лантанидном ряду при уменьшении ионных радиусов лантанидов происходит увеличение прочности их химических связей с кислородом, поэтому наиболее слабые амфотерные свойства проявляют гидроксиды с лантаноидами, находящимися последними в лантаноидном ряду – это иттербий ( $Yb$ ) и лютеций ( $Lu$ ).

Гидроксиды и оксиды с элементами лантанидного ряда хорошо растворяются в во всех минеральных кислотах, кроме плавиковой и фосфорной кислоты, в которых не растворяются вообще.

Соли лантанидов, характеризующиеся степенями окисления (+3), не вступают в реакции гидролиза, поскольку соли с лантанидами с общей формулой  $\mathcal{E}(OH)_3$  проявляют сильные основные свойства, являются сильными основаниями. Сульфаты лантанидов, а также нитраты и хлориды лантанидов хорошо растворяются в воде с образованием соответствующих кристаллогидратов. Трудно растворяются в воде фосфатные, карбонатные, оксалатные, фторидные соли лантанидов. Многие соли лантанидов в степени окисления (+3) образуют двойные соли, вступая в реакции с аналогичными

солями щелочных металлов, с дальнейшей их кристаллизацией. Это свойство солей лантанидов используется при разделении смесей с редкоземельными элементами, когда разделение осуществляется методом кристаллизации:

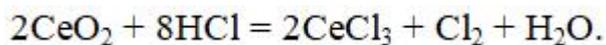


В водных средах лантаниды, имеющие степень окисления, равную (+3), способны образовывать сложные гидратные комплексы, имеющие общую формулу  $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ , при  $n=8$ . Гидратированные ионы каждого лантанида, соответственно, имеют различную окраску: церий в степени окисления (+4) ( $\text{Ce}^{4+}$ ) имеет ярко-жёлтую окраску, церий в степени окисления (+3) ( $\text{Ce}^{3+}$ ) имеет окраску бесцветную, празеодим в степени окисления (+3) ( $\text{Pr}^{3+}$ ) имеет окраску жёлто-зелёную, неодим в степени окисления (+3) ( $\text{Nd}^{3+}$ ) окраску красно-фиолетовую, прометий ( $\text{Pm}^{3+}$ ) и самарий ( $\text{Sm}^{3+}$ ) в степенях окисления (+3) имеют, соответственно, розовую и жёлтую окраску, элементы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  - имеют окраску бесцветную,  $\text{Dy}^{3+}$  - светло-жёлто-зелёную окраску,  $\text{Ho}^{3+}$  - коричнево-жёлтую окраску,  $\text{Er}^{3+}$  - розовую,  $\text{Tm}^{3+}$  - светло-зелёную,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  - бесцветную окраску.

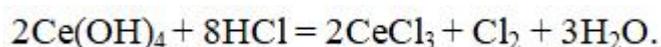
Отдельные лантаниды могут в реакциях проявлять как характерную для них степень окисления (+3), так и более низкие или высокие степени окисления - (+2) или (+4). В частности, для церия (Ce) возможно проявление не только степени окисления (+3), но и (+4), а например европий (Eu) при степени окисления (+2) может образовывать достаточно устойчивые соединения.

Диоксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) получен при проведении прямой реакции между кислородом и церием, температура плавления  $\text{CeO}_2$  равна  $2600^\circ\text{C}$ ; удаление кислорода при высоком давлении возможно только при достижении температуры процесса свыше  $2300^\circ\text{C}$ . Диоксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) может восстановиться до оксида церия (III) -  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  при достижении температуры процесса, равной  $1250^\circ\text{C}$ . Диоксид церия не растворяется в воде, но растворяется при совместном прокаливании в кислотах или щелочах. Диоксид

церия ( $CeO_2$ ) обладает ярко выраженными окислительными свойствами, он вытесняет хлор-ионы из соляной кислоты, согласно уравнению:



Что касается гидроксида церия ( $Ce(OH)_4$ ), то известны его способности взаимодействовать с кислотами, проявляющими восстановительные свойства, в частности, с соляной кислотой ( $HCl$ ), в результате данной химической реакции происходит образование хлорида церия, где церий проявляет степень окисления, равную (+3), также образуется газообразный хлор и молекулы воды по реакции:



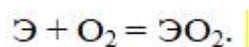
Соли кислородсодержащих кислот с представителями лантанидов в степени окисления, равной (+4), могут образовываться только с участием церия. Например, известна реакция получения сульфата церия  $Ce(SO_4)_2$  через нагревание диоксида церия ( $CeO_2$ ) с  $H_2SO_4$  высокой концентрации. При этом сульфат церия, полученный в водной среде, при растворении в воде может хорошо гидролизаться с получением порошкообразного сульфата церия  $Ce(SO_4)_2$  жёлтого цвета. Кроме того, из водных растворов сульфата церия методом кристаллизации получают кристаллический сульфат церия -  $Ce(SO_4)_2$ , кристаллы которого имеют ярко-розовую окраску, эти кристаллы представляют собой кристаллогидраты с различным количеством молекул воды, чаще всего количество молекул воды в этих кристаллогидратах равно восьми. В чистом виде до настоящего времени являются выделенными только основные нитраты церия -  $Ce(OH)(NO_3)_3$  и карбонаты церия -  $Ce_2(OH)_2(CO_3)_3$ . Кроме того, ионы церия, имея степень окисления (+4), могут образовать стабильные ацетаты церия -  $Ce(CH_3COO)_4$  и перхлораты церия -  $Ce(ClO_4)_4$ .

Также для церия при степени окисления (+4) имеется способность к образованию стабильных сложных комплексных ионов  $[Ce(NO_3)_6]^{-2}$  и  $[Ce(C_2O_4)_3]^{2-}$ . Также церий может вступать в химические реакции с галогенидами с образованием комплексных соединений, самыми устойчивыми среди галогенидов лантанидов являются соединения фторидов церия.

Среди лантанидов также степени окисления, равные (+2), могут проявлять европий (*Eu*), самарий и иттербий при образовании их оксидов или галогенидов. Например, после получения оксида европия (III) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  дальнейшим его нагреванием в атмосфере воздуха до  $1700^\circ\text{C}$  с графитом образуется оксид европия (II) –  $\text{EuO}$ , который представляет собой кристаллы тёмно-красной окраски. Кристаллы оксид европия (II) имеют кубическую структуру, этот оксид плавится при высокой температуре – от  $1700$  до  $1980^\circ\text{C}$ , слабо разлагается водой, при гидролизе выделяет водород, проявляет сильные восстановительные свойства. Моноксиды также получены для самария и иттербия. Также получено соединение - дифторид европия ( $\text{EuF}_2$ ), которое получено через фторида европия ( $\text{EuF}_3$ ) восстановлением водородом при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Известно получение галогенидов различных лантанидов, в частности, дихлоридов, дибромидов, диiodидов иттербия (*Yb*), тулия (*Tm*), европия (*Eu*) и самария (*Sm*). В ряду этих галогенидов лантанидов их стабильность уменьшается справа налево, а также в ряду: дихлориды  $\rightarrow$  дибромиды  $\rightarrow$  диiodиды.

Химические элементы актинидной группы, также как и лантанидной группы, характеризуются высокой химической активностью. Например, в актинидной группе элементы торий (*Th*), уран (*U*) и плутоний (*Pu*) способны в высокодисперсных состояниях к поглощению кислорода с образованием нестехиометрических металлоподобных соединений, характеризующихся общей формулой  $\text{ЭН}_3$ . В процессе термического разложения тригидрида урана ( $\text{UH}_3$ ) возможно получение водорода высокой чистоты.

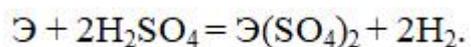
Металлические торий (*Th*), уран (*U*) и плутоний (*Pu*) при нагревании в среде кислорода могут образовывать одноимённые оксиды, например, оксид тория (IV) ( $\text{ThO}_2$ ), имеющий бесцветную окраску; диоксид урана ( $\text{UO}_2$ ), имеющий тёмно-коричневую окраску; диоксид плутония ( $\text{PuO}_2$ ), имеющий коричнево-жёлтую окраску:



Оксиды указанных актинидов имеют высокие температуры плавления, являются тугоплавкими, особенно это относится к оксиду тория, температура которого составляет 3220°C. Для диоксида урана его температура плавления составляет 2865°C, при дальнейшем увеличении температуры до красного каления происходит образование оксида урана -  $U_3O_8$ , имеющего более точную химическую формулу  $U_2^{+4}U^{+6}O_8$ , данный оксид имеет тёмно-зелёную окраску за счёт кристаллической структуры тёмно-зелёного цвета.

Химические элементы группы актинидов могут также образовывать гидроксиды, общая формула которых для всех актинидов представляет собой -  $\text{Э}(\text{OH})_3$ , эти гидроксиды являются основными, в воде растворяются плохо.

Также металлические торий (Th), уран (U) и плутоний (Pu) вступают во взаимодействие с минеральными кислотами с получением соответствующих солей, в которых актиниды проявляют степень окисления (+4):

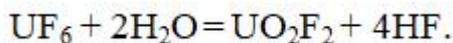


Соли актинидов, проявляющие степень окисления актинида (+4), по своим характеристикам являются близкими с солям церия, проявляющим степень окисления (+4). Соли актинидов, проявляющие степень окисления актинида (+3), по своим характеристикам являются близкими с солям лантанидов.

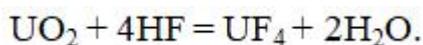
Взаимодействие урана с фтором, взятом в избытке способствуют образованию галогеновой соли урана - гексафторида урана ( $UF_6$ ). Синтезированный таким образом гексафторид урана является кристаллами белого цвета, он легко сублимируется, давление его пара при температуре 56.5°C составляет 101.0 кПа. Гексафторид урана представляет собой уникальное, единственное соединение урана, которое может существовать при низких температурах в газообразном состоянии. Это свойство гексафторида урана широко применяется в практике, в основном используется при разделении изотопов урана –  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , которое осуществляется в два этапа – сначала газовая диффузия гексафторида урана с дальнейшим центрифугированием, причём оба этих процесса можно осуществить

преимущественно в газовой фазе, этот процесс является одним из важных процессов получения атомной энергии.

При гидролизе гексафторида урана происходит его растворение в воде, по реакции:



Известно соединение урана -  $UF_4$  (тетрафторид урана), синтез которого был осуществлён по реакции взаимодействия между  $HF$  и  $UO_2$ , по следующей реакции:



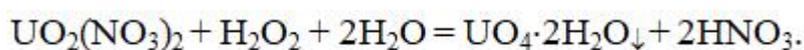
Также известно получение гексафторида нептуния и гексафторида плутония, которые были получены аналогичными методами и имеют сходные свойства с гексафторидом урана.

Синтез ещё одного галогенидного соединения урана -  $UCl_4$  (тетрахлорида урана) осуществлялся через реакцию взаимодействием урана и газообразного хлора, полученный тетрахлорид урана имеет свойство хорошо растворяться в воде. Если в реакцию по получению тетрахлорида урана вводится избыточное количество хлора, то происходит образование неустойчивого соединения - пентахлорида урана ( $UCl_5$ ), которое при разложении образует два соединения -  $UCl_4$  и  $UCl_6$ .

Также уран может вступать в активное взаимодействие с азотом, серой и другими химическими элементами, в этом случае температура реакции играет решающее значение, реакции протекают значительно быстрее при увеличении температуры.

В соединениях уран, при проявлении степени окисления (+4), может легко окисляться с повышением степени окисления до (+6), это происходит в случаях, когда для окисления уранового соединения используют подкисленные водные растворы, с образованием уранильных солей, в основном в виде кристаллов ярко-жёлтой окраски. При гидролизе элементов актинидного ряда заряды ионов увеличиваются, соответственно, лучше взаимодействуют с молекулами воды, исходя из чего в водных растворах

ионы актинидов в степенях (+5) и (+6) не могут существовать, потому что образуются более сложные ионы -  $\text{ЭO}_2^+$  и  $\text{ЭO}_2^{2+}$ . Между ионами актинидов в степени окисления (+5) и (+6) и кислородом происходит формирование достаточно прочных связей, эти связи при протекании различных химических реакций сохраняют ионы актинидов без изменения. При нагревании гидроксид уранила может разлагаться и образовывать оксид урана происходит его разложение с образованием триоксида урана -  $\text{UO}_3$ . Кроме того, проведены реакции взаимодействия между пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и уранилнитратом с образованием пероксида урана, кристаллического соединения ярко-жёлтой окраски [1, 2, 17]:



### **1.3. Термическая устойчивость некоторых соединений семейства f-элементов**

Данная диссертационная работа является продолжением серии исследований, в которых изучались термодинамические свойства и термическая устойчивость некоторых соединений f-элементов, а именно, оксидов актинидов, кристаллогидратов сульфата уранила и нитрата тория, комплексных бинарных борогидридов лантанидов.

Исходя из цели и задачи диссертационной работы, нами проведён анализ имеющихся в литературе сведений по термодинамическим свойствам, термическому разложению и термической устойчивости рассматриваемых соединений f-элементов.

#### ***1.3.1. Термическая устойчивость и термическое разложение комплексных борогидридов лантанидов по данным ДТА***

Для комплексных гидридов элементов лантанидной группы их термическая устойчивость исследовалась методом ДТА – дифференциального термического анализа [21-24], кроме того, авторы [25-27]

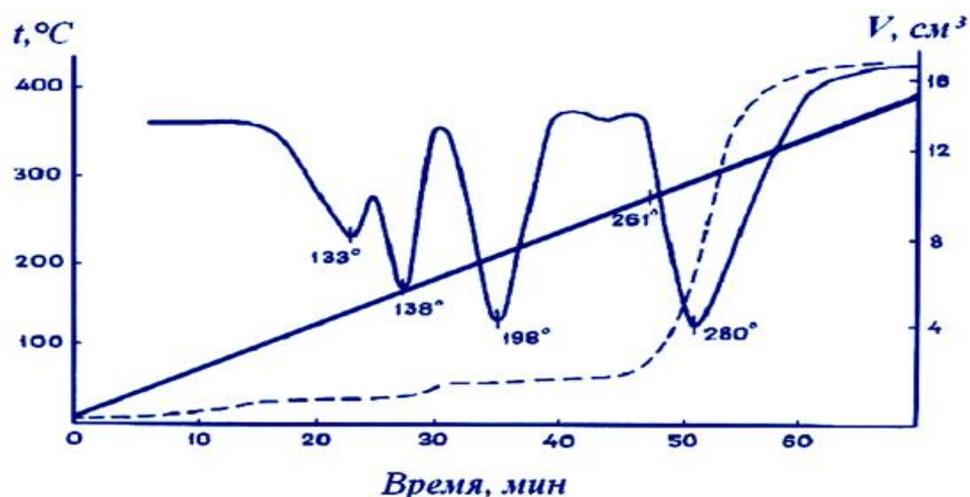
исследовали термическую устойчивость указанных соединений тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром

В данном разделе представлена доступная информация, касающаяся термической устойчивости термическому разложению сложных соединений - борогидридов лантанидов.

В [28-30] приводятся результаты изучения термической устойчивости борогидридов для всех элементов лантанидного ряда, комплексные сольватированные борогидриды лантанидов изучались методом ДТА.

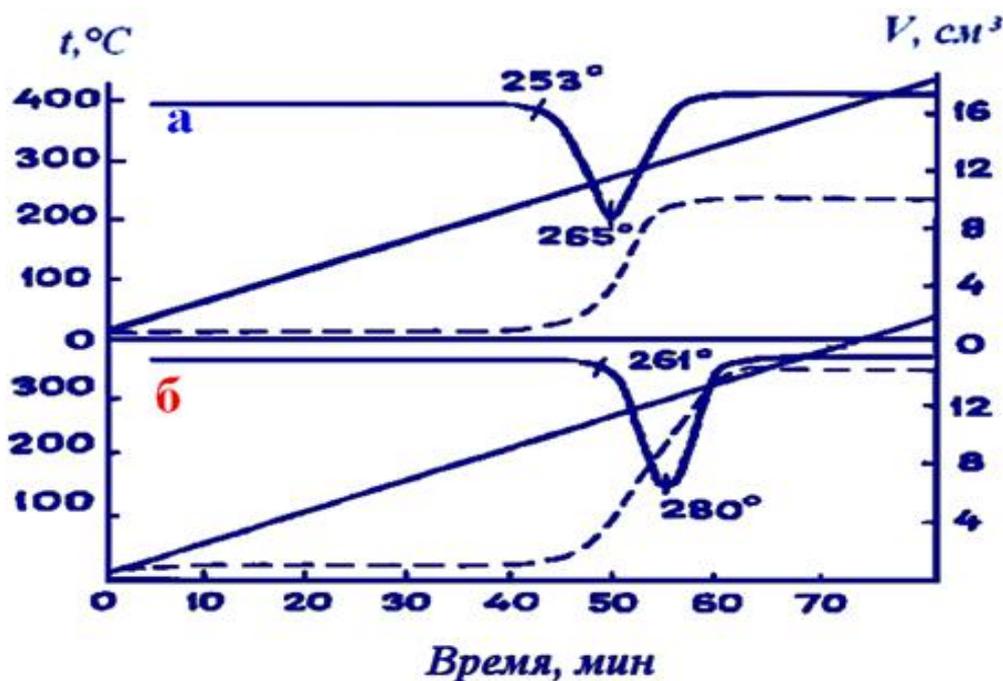
На рисунке 1.1 показана термограмма тристетрагидрофураната борогидрида лантана, в соответствии с которой сделано заключение, то отщепление из этого соединения ТГФ происходит в несколько ступеней, поэтому тристетрагидрофуранат борогидрида лантана может быть десольватирован. Образец тристетрагидрофуранат борогидрида лантана при десольватации взвешивался и установлено, что после нагревания образца до 250°C происходит полная конденсация всех молекул ТГФ, которые содержались в образце, конденсация осуществляется в потоке газа в охлаждающей л. При увеличении температуры более 260°C происходит выделение из образа чистого водорода и показано, что после процесса барботирования водорода через водный слой или слой органического растворителя – ацетона объёмы газа остаются неизменными, соответственно, в реакции не участвует поглощённый бор [30-32].

ТГФ-сольваты борогидридов элементов лантанидной группы, таких, как церия (*Ce*), неодима (*Nd*) и празеодима (*Pr*) в процессе нагревания подвергаются десольватации аналогично десольватации борогидрида первого представителя лантанидной группы – лантана и процесс полной десольватации осуществляется в нескольких стадиях [30-32].



**Рисунок.1.1.** Термограмма сольватированного тристетрагидрофураната борогидрида лантана ( $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ ).

На рисунке 1.2 приводятся термограммы несольватированных борогидридов лантанидной группы – борогидрида лантана ( $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ ) и борогидрида церия ( $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ ). Согласно рисунку 1.2 сделано заключение о высокой термической стабильности несольватированных борогидридов лантана и церия, разложение борогидрида лантана протекает в одной стадии при  $261^\circ\text{C}$ , соответственно, разложение борогидрида церия протекает аналогично в той же стадии при температуре, равной  $253^\circ\text{C}$ . Выраженные на термограмме эффекты несольватированных борогидридов лантана и церия близки к температурам аналогичных эффектов, которые имеют место проявляться на термограммах указанных борогидридов конкретно в сольватированном состоянии. Существует необходимость учитывать тот факт, что при долговременном хранении образцов (один-два года и более) в образцах начинаются процессы сложного пиролиза, в ходе которого из образцов начинает выделяться водород уже при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Тем не менее в целом уровень выделения водорода остаётся близким к уже известному уровню.

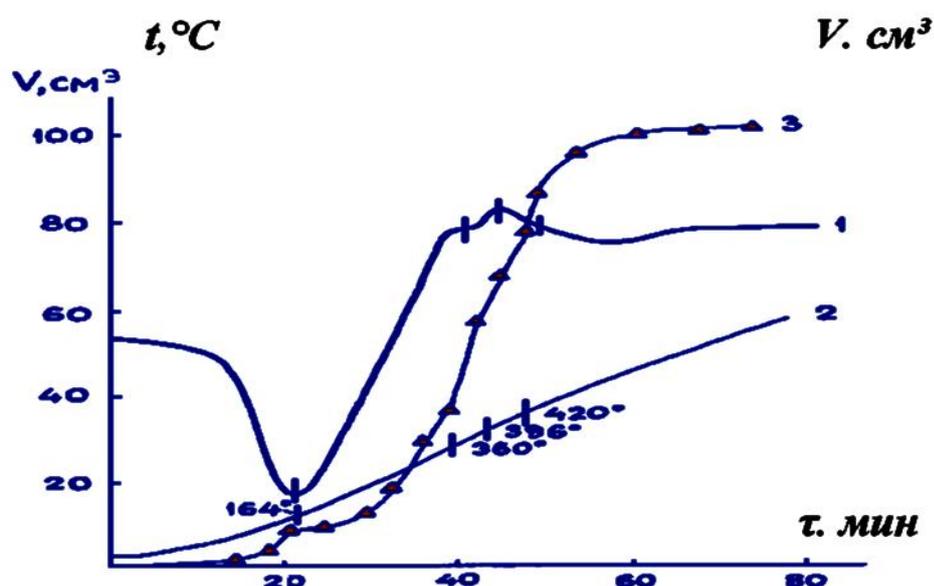


**Рисунок 1.2.** Термограммы несольватированных соединений борогидрида лантана -  $\text{La}(\text{BH}_4)_3$  и церия -  $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ .

Аналогичным образом была снята термограмма тристетрагидрофураната борогидрида гадолиния (рисунок 1.3). На рисунке 1.3 видно чёткое проявление двух эффектов. Первый эффект имеет место быть в более низком температурном интервале  $80\text{-}164^\circ\text{C}$ , этот эффект является очень глубоким эндотермическим эффектом, который осуществляется в результате отщепления большого числа молекул ТГФ. Этот процесс приводит ко второму эффекту, являющемуся экзотермическим и означающему полное разложение исходного соединения - тристетрагидрофураната борогидрида гадолиния. В рамках второго экзотермического эффекта происходит значительное распыление вещества, вследствие чего происходит значительное газообразование, и происходит глубокая деструкция вещества и его экзотермическое превращение, что, возможно, вызвано окислением комплексного гидрида кислородом ТГФ на молекулярном уровне [33, 34].

Рентгенограммы сняты для тристетрагидрофуранатов борогидридов гадолиния -  $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$  и эрбия -  $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ , которые приведены на рисунках 1.3-1.4. На основании рисунков 1.3-1.4 можно сделать заключение,

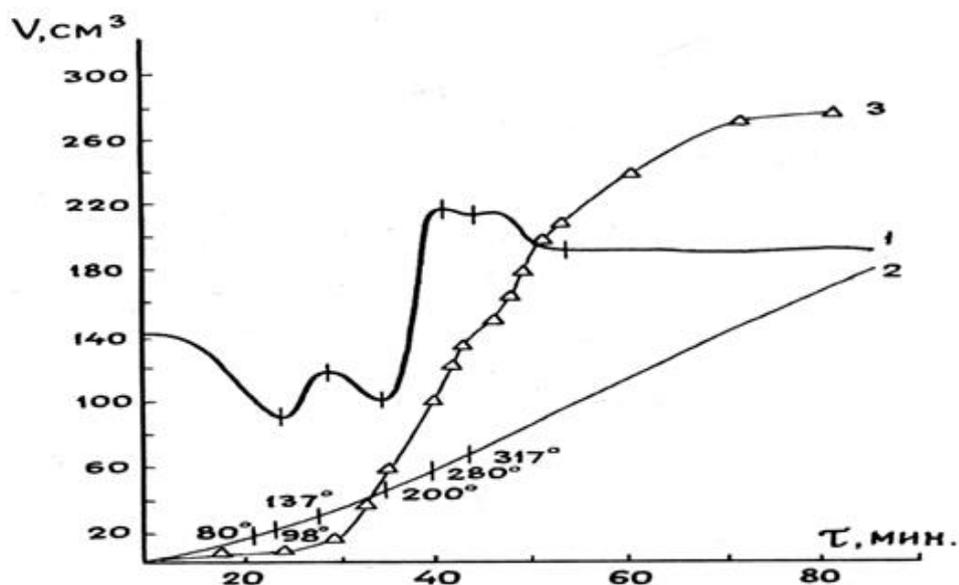
что на рентгенограммах чётко проявлены три эффекта, причём два первых эффекта проявляются как эндотермические эффекты в двух, соответственно, температурных диапазонах 80-88°C и 137-200°C, они характеризуют отщепление от основного соединения молекулы ТГФ. Третий эффект имеет место при температуре 280-317°C, он связан с проявлением экзотермического пика, характеризуется бурным выделением газа и полным разложением исходных соединений. После частичного пиролиза борогидрида эрбия исследованы образовавшиеся вещества - продукты пиролиза.



**Рисунок 1.3.** Термограмма тристетрагидрофуаната борогидрида адолия -  $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ .

В первой стадии газовыделения получали продукты пиролиза, выдерживая при температуре 135-140°C навеску исходного тристетрагидрофуаната борогидрида эрбия  $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ , затем полученное соединение быстро извлекали из нагреваемой зоны. Было получено соединение характерного розового цвета. Термограмма соединения после проведения частичного пиролиза аналогична термограмме  $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ , только в ней не проявляется первый эндотермический эффект; таким образом, было доказано, что получено соединение тристетрагидрофуаната борогидрида эрбия, согласно брутто-формуле -

$\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ . Разложение соединения  $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{TГФ}$  осуществляется в одну стадию по следующему уравнению:



**Рисунок 1.4.** Термограмма тристетрагидрофураната борогидрида эрбия -  $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ .

Разложение тристетрагидрофураната борогидрида диспрозия -  $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$  и бистетрагидрофураната борогидрида иттербия -  $\text{Yb}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$  начинается в температурном интервале  $50-80^\circ\text{C}$ , при этом отмечается газовыделение. В температурном диапазоне  $100-350^\circ\text{C}$  проявляется экзотермический эффект, свидетельствующий о бурном разложении  $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$  и  $\text{Yb}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{TГФ}$  [33, 34].

Для борогидридов остальных редкоземельных элементов также были получены термограммы, которые являются аналогичными термограммам, приведённым на рисунках 1.3 и 1.4. Для указанных соединений термический распад осуществляется в две стадии, аналогично распаду борогидрида диспрозия -  $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ , борогидрида гадолиния -  $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$  и борогидрида эрбия -  $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ . В таблице 1.1 обобщаются все проявляющиеся термограммах борогидридов РЗЭ эндотермические и экзотермические эффекты.

После окончания пиролиза остаются твёрдые остатки в виде чёрных порошков, эти порошки не растворимы в воде и органических растворителях, имеют низкую растворимость в минеральных кислотах. Авторами [35-38] после окончания пиролиза борогидрида лантана  $\text{La}(\text{BH}_4)_3$  получен твёрдый остаток, который подвергли рентгенографическому исследованию и показано, что в процессе пиролиза борогидрида лантана  $\text{La}(\text{BH}_4)_3$  образуется соединение гексаборид лантана ( $\text{LaB}_6$ ) (таблица 1.2). Авторами предложен возможный вариант разложения борогидрида лантана  $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ :



**Таблица 1.1**

Эндо- и экзотермические эффекты на термограммах борогидридов  
редкоземельных элементов

Соединения	Эндотермические эффекты °С	Экзотермические эффекты, °С
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	52 – 164	410 – 420
$\text{Tb}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	50 – 136	470 – 488
$\text{Dy}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	52 – 180	3600 – 400
$\text{Ho}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	100 – 125	350 – 360
$\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	30 – 137	420 – 430
$\text{Yb}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	89 – 120	360 – 400
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$	58 – 200	420 – 428

По результатам таблицы 1.2 сделано заключение, но на всех термограммах интенсивности рефлексов и их расположение являются аналогичными, в целом они сходны с рентгенограммой металлического лантана, который под воздействием высоких температур модифицируется. Проявление других рефлексов характеризует образование соединения, идентифицированного как  $\text{LaB}_6$ , имеющего кубическую ячейку с параметрами (пр.гр.  $\text{O}_m\text{Z}_m$ ). Для соединения  $\text{LaB}_6$  определён диаметр элементарной ячейки, который равен 4.16 Å, эта величина хорошо согласуется с данными, указанными в литературных источниках.

По результатам изучения термической стабильности сольватированных борогидридов редкоземельных металлов сделано заключение, что они имеют большую, по сравнению с ковалентными борогидридами гафния (Gf) и циркония (Zr), термическую устойчивость, которая проявляется до 160°C. Также многие сольватированные борогидриды редкоземельных металлов имеют прочные связи и ТГФ-молекулами. В ряду лантанидов только ТГФ-сольваты борогидридов первых 4-х элементов – лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr) и неодим (Nd) отщепляют молекулы ТГФ, не разрушая при этом сам борогидрид лантанида. Для несольватированных борогидридов лантанидов, представляющих 8 последних элементов лантанидного ряда – от гадолиния (Gd) до лютеция (Lu) известно, что их синтез невозможно осуществить через процесс термовакуумной сушки их сольватов [33-36].

**Таблица 1.2**

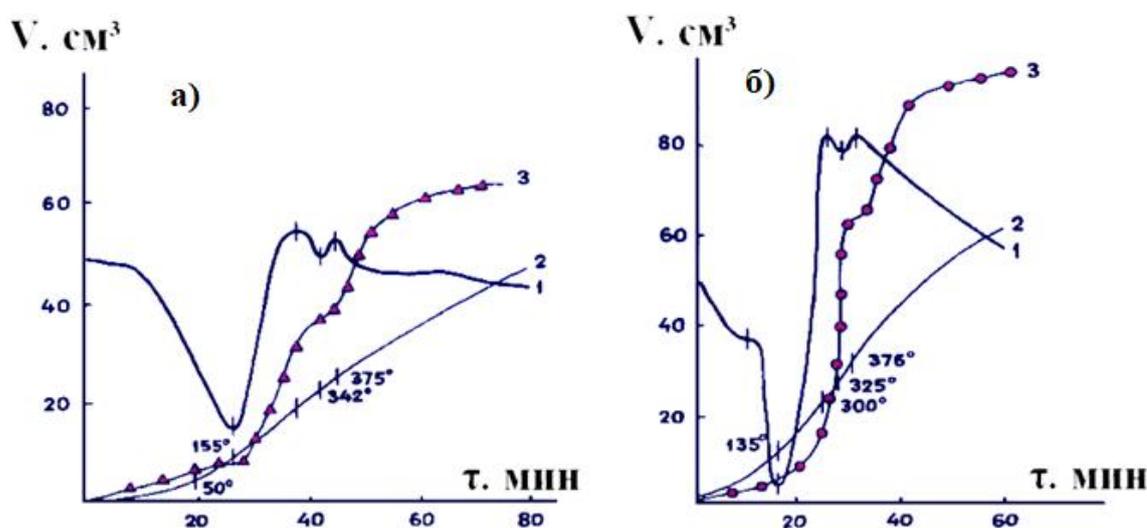
Рентгенограмма продуктов, полученных при разложении борогидрида лантана.

Фазы	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	$\frac{10^4}{d^2 \text{ эксп.}}$	<i>hkl</i>	$\frac{10^4}{d^2 \text{ вычисл.}}$
<i>La</i>	60	3.290	-	-	-
<i>La</i>	100	3.040	-	-	-
<i>LaB<sub>6</sub></i>	20	2.940	1157	111	1157
<i>LaB<sub>6</sub></i>	30	2.404	1730	111	1733
<i>LaB<sub>6</sub></i>	50	2.080	2311	200	2311
<i>La</i>	80	1.883	-	-	-
<i>LaB<sub>6</sub></i>	10	1.862	2884	211	2889
<i>La</i>	10	1.412	-	-	-

На рисунке 1.5 приведены термограммы, снятые для двойных гидридов  $\text{LiEr}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{TГФ}$  и  $\text{LiDy}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{TГФ}$ , как видно из рисунка 1.5, на термограммах этих двойных соединений имеются значительные эндотермические эффекты в двух температурных диапазона - 50-155°C и 70-135°C, которые, соответственно, происходят при потере двойными гидридами практически всех ТГФ-молекул. Кроме того, экзотермический эффект проявляется также в диапазоне температур 140-360°C, этот эффект характеризует полное разложение исходного соединения с выделением

молекул водорода. На сегодняшний день не имеется данных о полной десольватации двойных борогидридов с общей формулой  $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{TГФ}$  ( $n=6-8$ ). Из указанного соединения удаётся удалить только две ТГФ-молекулы, которое возможно только при термовакуумном высушивании, при этом происходит образование тетракистетрагидрофуранатов [33, 34].

Такие изменения в термической стабильности борогидридов редкоземельных металлов вызваны изменением свойств в группе лантанидов в зависимости от изменений их ионных радиусов, а также составами и природой координируемых лигандов.



**Рисунок 1.5.** Термограмма комплексов  $\text{LiEr}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{TГФ}$  (а) и  $\text{LiDy}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{TГФ}$  (б).

### ***1.3.2. Термическая устойчивость и термическое разложение комплексных борогидридов лантанидов по данным тензиметрического метода***

Термическую устойчивость и термическое разложение комплексных борогидридов лантанидов в основном исследуют с помощью экспериментального метода на основе статического метода с мембранным нуль-манометром [25-27].

Перед началом исследования был проведён синтез борогидридных ТГФ-комплексов общего состава  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ , в котором  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ . Требовалось выяснить возможности синтеза

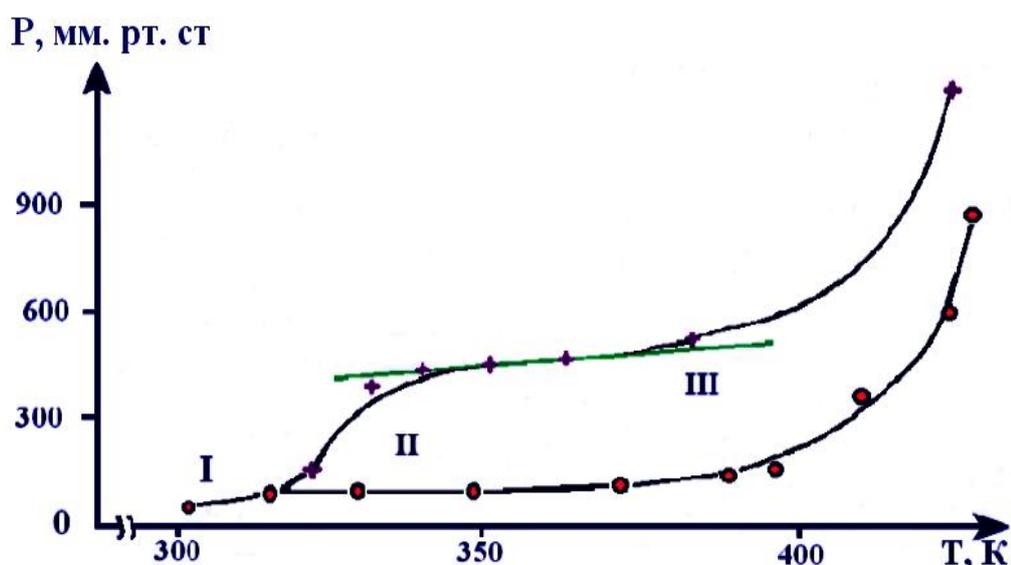
индивидуальных соединений, природу и условия, при которых из соединений удаляются молекулы тетрагидрофурана и изучить для исследуемых объектов возможность их термического разложения.

Для исследований были выбраны равновесные и неравновесные условия, с конденсацией и отщеплением координированного растворителя и без отщепления молекул ТГФ. С целью идентификации исходных соединений, продуктов их пиролиза проводился рентгенофазовый анализ [33-35].

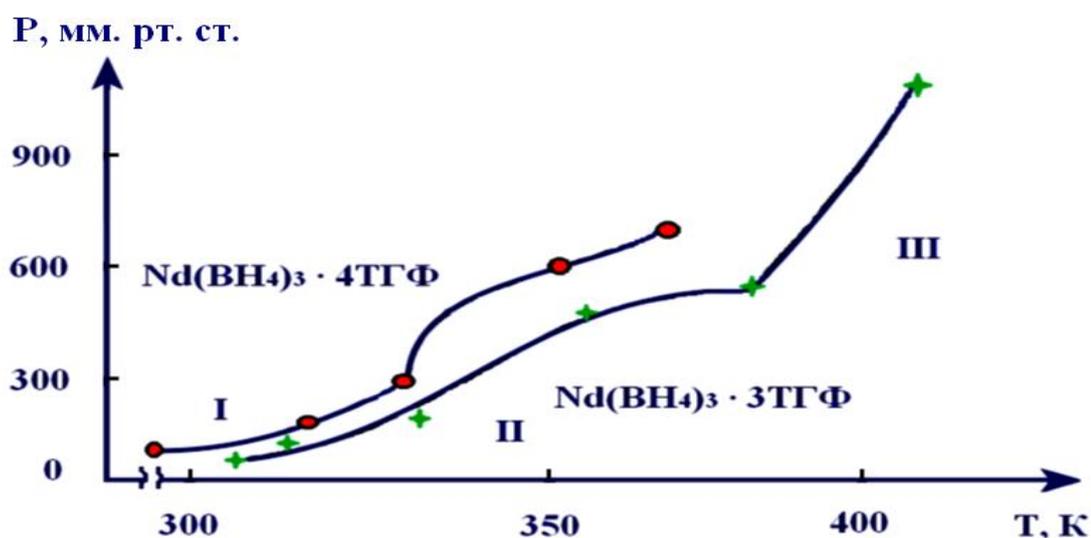
Прежде чем отдельно изучить процессы элиминирования и термического распада для борогидридов редкоземельных металлов [36-38], проводилось изучение этих соединений неравновесных условиях.

Результаты по термической стабильности тетрагидрофуранатов борогидридов лантана -  $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  и неодима -  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$ , которая была определена в неравновесных условиях обобщаются на рисунках 1.6 и 1.7, из барограмм которых видно, что процесс является ступенчатым. В первых двух ступенях происходит отщепление ТГФ из состава тетрагидрофуранатов борогидридов лантана и неодима, в третьей ступени происходит непосредственное разложение борогидридов. Прямая горизонтальная линия на барограммах свидетельствует о том, что ступени отщепления и разложения протекают раздельно.

Как показано авторами [31, 32], которые проводили исследования разложения  $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  и  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  в неравновесных условиях, при разложении этих соединений происходит конденсация ТГФ-молекул, которые также отщепляются двухступенчато - при температурах 395 и 410 К, то есть данный процесс является ступенчатым. ТГФ начинает конденсироваться в начале холодного участка отростка. На третьей ступени происходит непосредственное разложение чистых борогидридов La и Gd. Отщепление ТГФ-молекул из состава соединения  $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  происходит в течение только одной стадии, и ТГФ начинает конденсироваться при температуре процесса 395 К.



**Рисунок 1.6.** Барограмма, характеризующая отщепление ТГФ и разложение  $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  в неравновесных условиях.



**Рисунок 1.7.** Барограмма, характеризующая отщепление ТГФ и разложение  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$  в неравновесных условиях.

Для понимания протекания фазовых и химических превращений в различных соединениях необходимо определение для фаз и превращений их термодинамических характеристик, иметь данные по давлению в системе при равновесных условиях. Кроме того, для исследуемых систем необходимы знания о температурах переходных состояний соединений, полученных при установлении изотермических условий. Соответственно, необходимы

результаты, характеризующие время, при котором происходит достижение равновесного давления в равновесных системах. Данные о равновесном давлении получают путём определения точного времени через чётко обозначенный интервал времени (от 12 до 23 ч), до полного установления равновесия в исследуемой системе.

По мнению авторов [31, 32] равновесие достигалось тогда, когда при конкретно заданной температуре в системе давление оставалось постоянным в промежутки времени 8-10 ч. Для первых двух ступеней, которые характеризуются отщеплением молекул ТГФ, в основном равновесное давление устанавливается через 90-100 часов от начала процесса, для третьей ступени, характеризующей полное разложение борогидрида лантанида, время установления равновесного давления значительно больше и достигается только через 150-180 часов.

Как показали авторы работ [31, 32], они в исследуемых процессах устанавливали равновесное состояние одновременно по двум направлениям: 1 – прямое направление, когда повышали температуру процесса, 2 – обратное направление, когда температура процесса понижалась. Как показали исследования этих авторов, при снижении температуры процесса снижение давления газа в системе происходит очень медленно. При обратном направлении процесса снижение давления водорода в системе происходило быстро только в случае увеличения времени выдержки образцов от двух до трёх раз. Показано, что получить полное равновесие в условиях протекания возвратно-поступательных процессов практически невозможно, что видно из рисунков 1.6 и 1.7.

При противоположном направлении процесса мы видим, что кривые линии зависимости, характеризующие влияние температуры на давление водорода, по сравнению с линиями, характеризующими расширение газа, более крутые. Соответственно, в изучаемой системе между этими кривыми линиями лежит равновесное давление – между линиями температуры и давления водорода и равновесного давления.

Процесс отщепления в этом случае является аналогичным характеру протекания данного процесса в неравновесных условиях. При этом для равновесных условий отмечается, что начало ступеней, особенно второй ступени сдвигается в области с более низкими температурами, в сравнении с условиями неравновесными. Расчёты по результатам первой и второй ступеней, когда происходит отщепление ТГФ-молекул из ТГФ-комплексов борогидридов лантанидов, показывают, что на первой ступени происходит отщепление незначительного числа ТГФ, примерно 35-40%, а на второй ступени отщепляются остальные ТГФ-молекулы из состава ТГФ-комплексов борогидридов лантанидов.

Экспериментальные данные, характеризующие зависимость логарифма давления мм рт. ст. ( $LgP$ ) от ( $1/T$ ) при отщеплении ТГФ из  $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$  свидетельствуют о том, что зависимость представляет собой две пряморасположенные линии, первая из которых характеризует первую ступень отщепления ТГФ-молекул из ТГФ-комплексов борогидридов лантанидов, а вторая линия характеризует вторую ступень отщепления ТГФ-молекул (рисунки 1.8-1.12). Исходя из этого, необходимо методом наименьших квадратов обработать отдельно каждую из этих линий, чтобы получить уравнение прямой линии регрессии:

$$LgP, \text{ мм рт. ст., ТГФ} = B + A/T \cdot 10^3.$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  для каждой из ступеней двухступенчатого процесса по отщеплению ТГФ-молекул из исследуемых тетрагидрофуранатов борогидридов лантанидов сведены в таблицу 1.3.

На основании вышеизложенного получена информация, касающаяся возможностей и условий полного удаления ТГФ-молекул из борогидридов лантанидов. Определены границы окончания процесса отщепления ТГФ-молекул из различных комплексов, в составе которых имеются молекулы ТГФ, проведён синтез индивидуальных соединений – борогидридов лантанидов, а также индивидуальные характеристики каждого из синтезированных указанных индивидуальных соединений [30, 39-42].

Таблица 1.3

Коэффициенты уравнений, характеризующие барограммы отщепления ТГФ из состава тетрагидрофуранатов борогидридов лантанидов ( $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ ).

Соединение	$\text{LgP, мм рт. ст., ТГФ} = \text{B} + \text{A}/\text{T} \cdot 10^3$					
	I ступень			II ступень		
	Температурный диапазон	A	B	Температурный диапазон	A	B
$\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-380	-0,812	4,43	380-395	-3,29	10,66
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-370	-0,98	4,28	370-390	-4,58	14,03
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-373	-0,74	4,31	373-390	-2,66	9,43
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-369	-0,81	4,57	396-385	-2,13	8,12
$\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-360	-0,94	4,52	360-380	-3,37	11,30
$\text{Yb}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-363	-1,19	5,61	363-380	-3,48	11,64
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	300-340	-1,37	5,83	340-375	-1,88	7,33

Синтез каждого из индивидуальных борогидридов лантанидов осуществлялся в специальных ампулах, в которые одновременно добавлялись ТГФ и навески комплексных соединений лантанидов. Далее ампулы с навесками вносили в трубчатую печь. Каждый из образцов индивидуального борогидрида лантанидов был получен в соответствии со стандартными методиками [35, 36], которые были разработаны для синтеза индивидуальных борогидридов лантанидов.

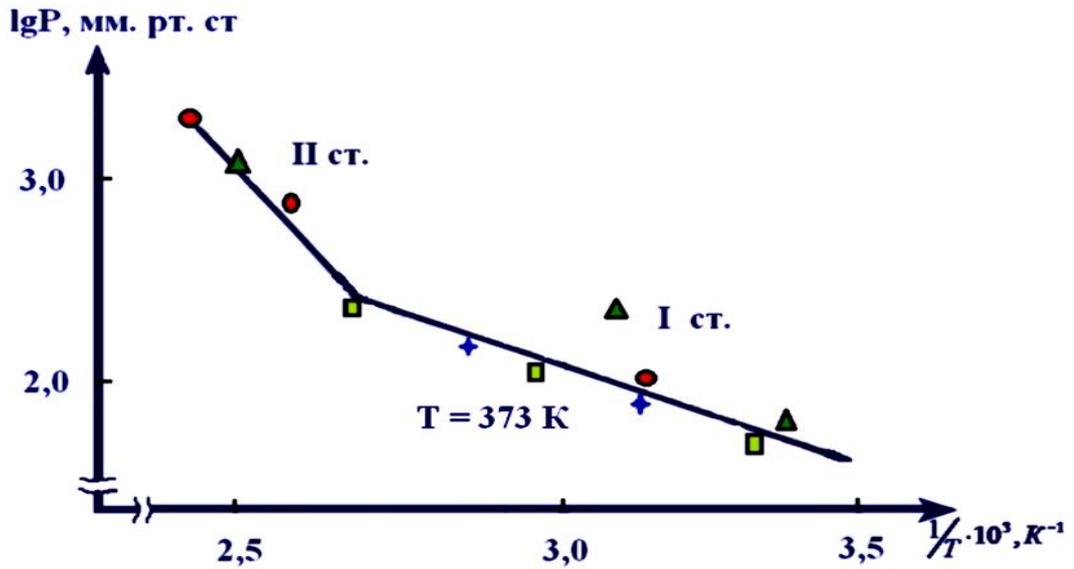


Рисунок 1.8. Зависимость  $LgP_{TGF} = f(1/T)$  отщепления ТГФ-молекулы из  $Sm(BH_4)_3 \cdot 3 TGF$  в условиях равновесия.

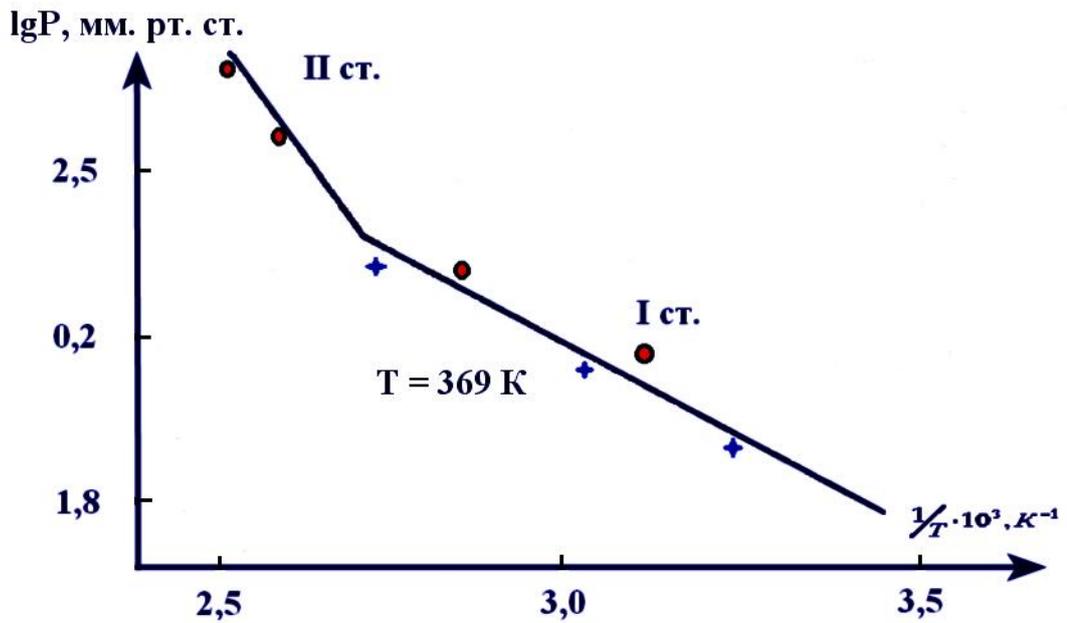


Рисунок 1.9. Зависимость  $LgP_{TGF} = f(1/T)$  отщепления ТГФ-молекулы из  $Gd(BH_4)_3 \cdot 3 TGF$  в условиях равновесия.

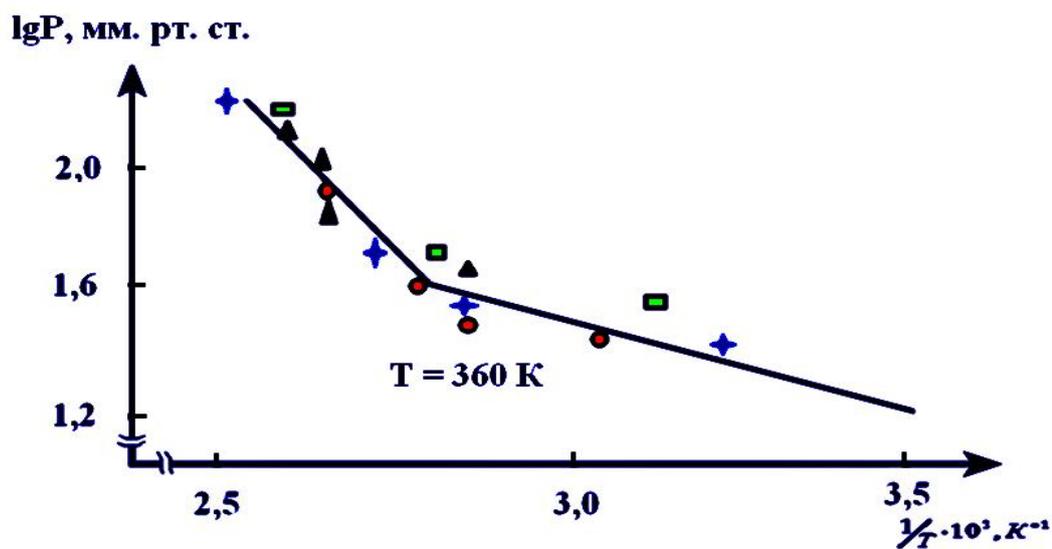


Рисунок 1.10. Зависимость  $LgP_{TlF} = f(1/T)$  отщепления TlF-молекулы из  $Er(BH_4)_3 \cdot 3TlF$  в условиях равновесия.

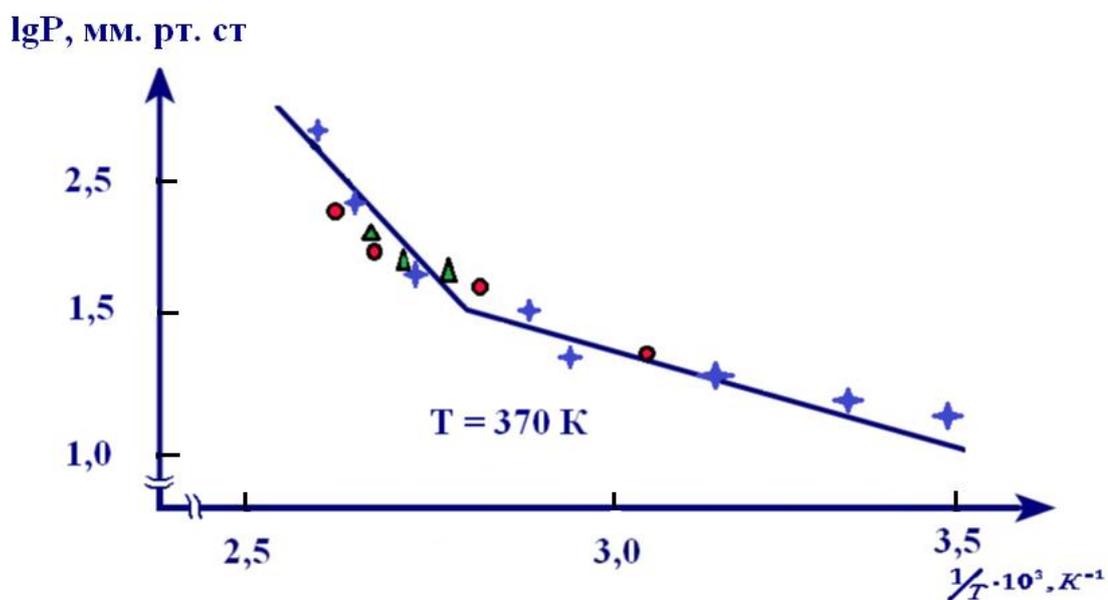
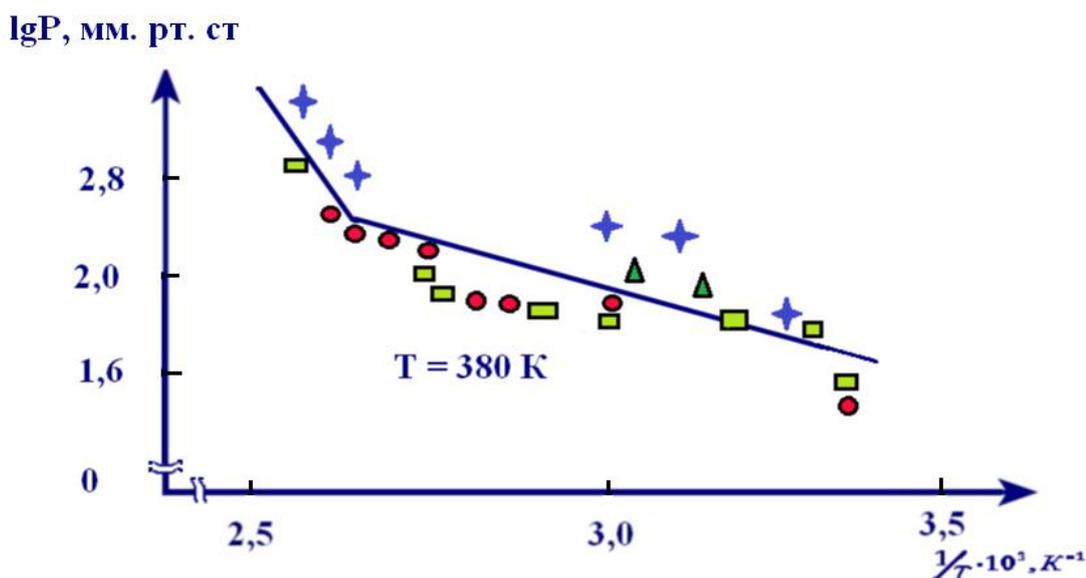


Рисунок 1.11. Зависимость  $LgP_{TlF} = f(1/T)$  отщепления TlF-молекулы из  $Nd(BH_4)_3 \cdot 3TlF$  в условиях равновесия.



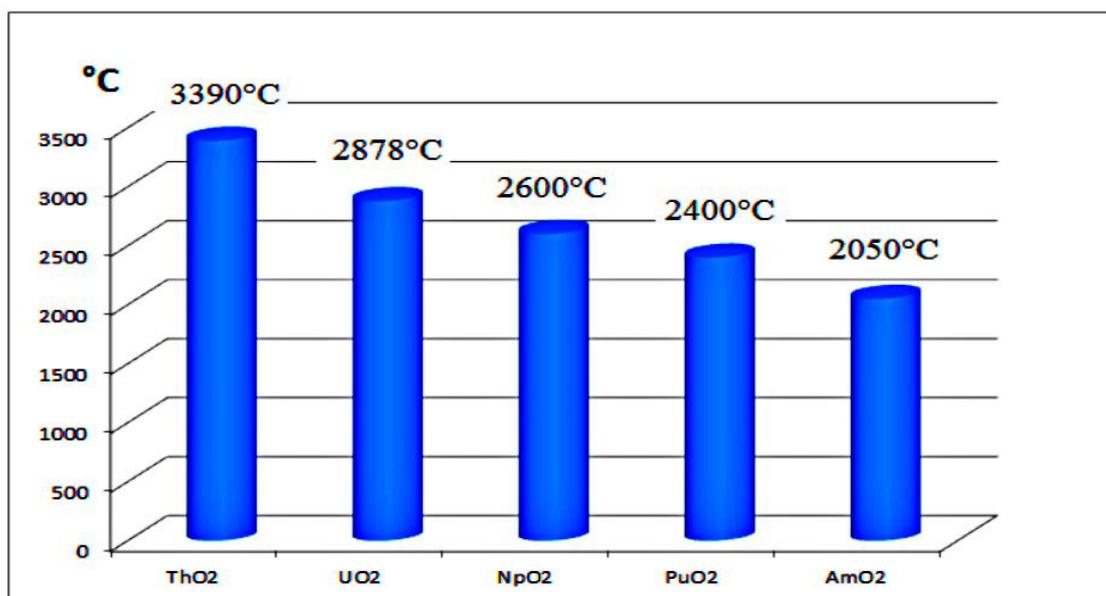
**Рисунок 1.12.** Зависимость  $LgP_{TGF} = f(1/T)$  отщепления ТГФ-молекулы из  $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$  в условиях равновесия.

#### **1.4. Термическое разложение и термическая устойчивость некоторых соединений актинидов**

Известно значительное число актинидных соединений, в данном разделе диссертационного исследования рассматриваются термические характеристики оксидов, комплексных борогидридов и кристаллогидратов, в составе которых присутствуют химические элементы ряда актинидов.

##### ***1.4.1. Термическая устойчивость оксидов и борогидридов некоторых актинидов***

Термическая стабильность оксидов некоторых актинидов (IV) приведена в работах [43-45]. На рисунке 1.13 представлена диаграмма изменения температуры плавления в зависимости от природы актинидов. Из рисунка 1.13 можно сделать заключение, что температура плавления оксидов актинидов (IV) монотонно уменьшается с ростом порядкового номера актинидов.



**Рисунок 1.13.** Термическая устойчивость диоксидов актинилов.

Данные о свойствах комплексных борогидридов актинилов приведены в работах [46-61]. В этих работах описано многообразие молекулярной и кристаллической структуры борогидридов актинилов с общей формулой  $Ac(BH_4)_n$ .

Многие комплексные гидриды актинилов всё ещё малодоступны, а способы их синтеза не совершенны. Борогидриды тория, урана, протактиния, нептуния и плутония получены в индивидуальном состоянии и изучены их свойства наряду с термической стабильностью [46, 49, 50, 56, 58].

Наиболее стабильным комплексом является борогидрид тория, который плавится при 204°C [46], борогидрид протактиния -  $Pa(BH_4)_4$  сублимируется при 55°C [50], борогидрид урана -  $U(BH_4)$  плавится с разложением при 126°C [48, 49, 52], борогидрид нептуния  $Np(BH_4)_4$  неустойчивое соединение и сублимируется при 10°C [50], борогидрид плутония получен при низких температурах (-0°C) [50].

#### ***1.4.2. Термическая устойчивость и термическое разложение кристаллогидрата нитрата тория (IV)***

Сведения, приведённые в литературных источниках, касательно характера и термодинамических характеристик, характеризующих термическое разложение кристаллогидратов тория, являются неполными [2, 17, 62, 63]. Для кристаллогидрата состава  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  эти сведения имеют отрывочный характер [40, 41]. В работе [64] методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показано получение ультрадисперсных нанокристаллов  $\text{ThO}_2$  при термолизе  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и его сольвата с толуолом. Термолиз кристаллогидрата осуществлён при температурах 473 К в течение 5 ч и его сольвата при 453 К – 24 ч, соответственно. Однако сведения о характеристиках протекания процессов дегидратации и терморазложения прекурсоров отсутствуют. Авторами работы [65] нанокристаллические частицы  $\text{ThO}_2$  получены путём термолиза продуктов, полученных из растворов: 0,1М  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 3М  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0,1М  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 3М  $\text{NaOH}$ . Термолиз осуществлён в интервалах температур 673-1073 К в течение от одного до восьми часов. Кривые ТГ процесса термолиза состоят из 1-3 ступеней в зависимости от размера наночастиц  $\text{ThO}_2$  и скорости нагрева образца. Для частиц с размером 2,5 нм установлено, что первая ступень протекает в интервале 300-380 К, вторая – 435–680 К и третья – 680–930 К.

#### ***1.4.3. Термическое разложение кристаллогидрата уранилнитрата***

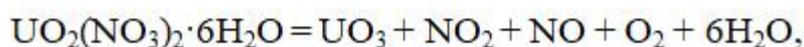
В [66, 67] получены фториды урана и металлический уран следующим способом. Вначале проводилось термическое разложение уранилнитрата и после его разложения получены оксиды урана, из которых затем были получены конечные продукты - фторид урана ( $\text{UF}_6$ ) и металлический уран. При разложении уранилнитрата получено также промежуточное соединение - диоксид урана ( $\text{UO}_2$ ), которое используют в тепловыделяющих элементах (ТВЭЛах) для современных ядерных реакторов, диоксид урана устойчив к

коррозии, проявляет радиационную устойчивость и достаточно высокие показатели теплостойкости [66-67].

В работах [68, 69] изучена термическая устойчивость и особенности термического разложения уранилнитрата вида  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тензиметрическим методом с использованием мембранного нуль-манометра.

По сведениям из литературных источников известно, что гексагидратуранилнитрат подвергается термическому разложению, в широком диапазоне технологических условий, это разложение описывается уравнениями:

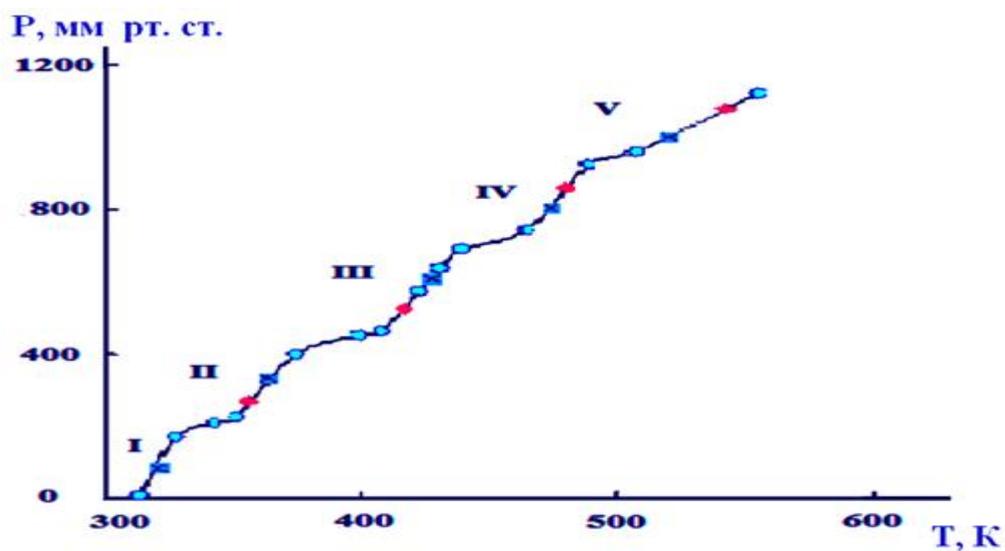
а) при температурах от 470 до 720 К:



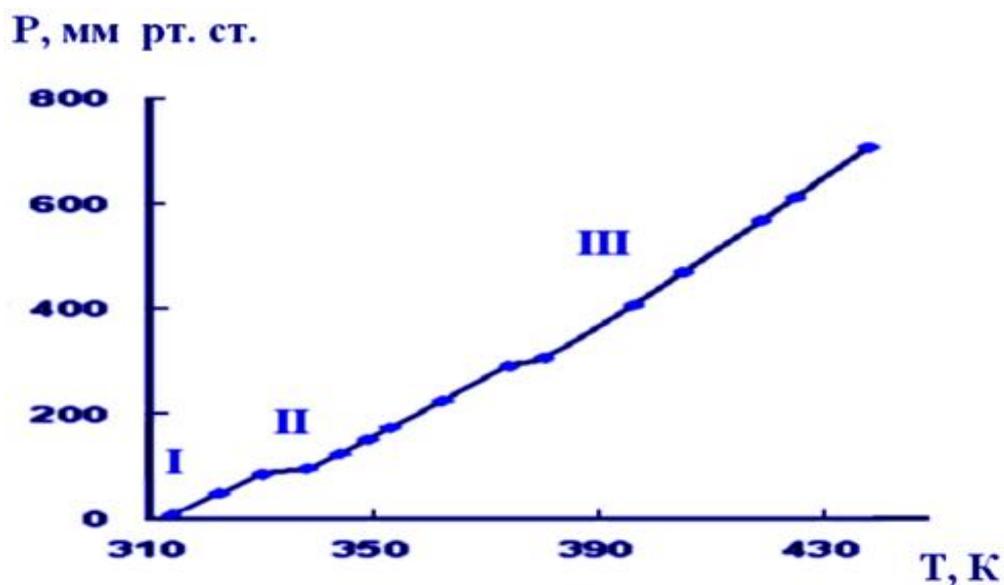
б) при температурах от 870 до 1170 К:



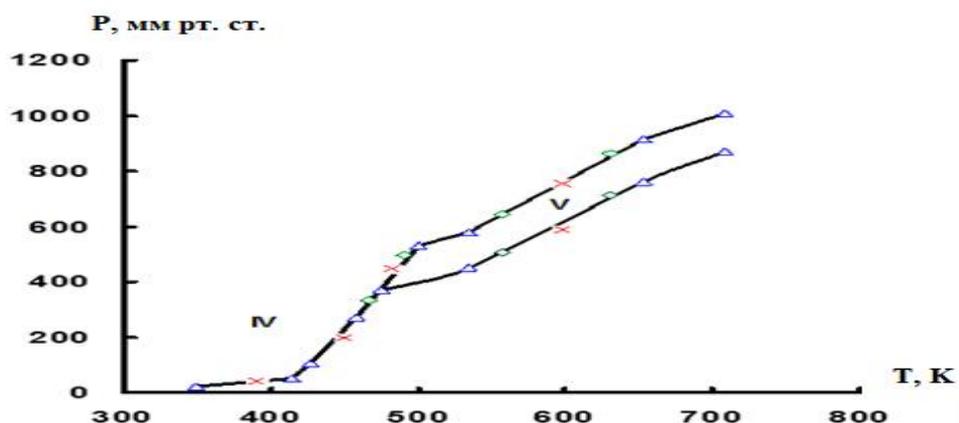
В [68, 69] исследована термическая стабильность нитрата уранила, имеющего строение  $3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и по результатам предварительных экспериментов в изученном температурном диапазоне показано, что зависимость давления пара и температуры (барограмма) нитрата уранила строения  $3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет пять ступеней, которые чётко проявляются на кривой линии барограммы (рисунок 1.14). Учитывая данные из литературных источников и результаты количественных тензиметрических опытов (таблица 1.4), сделан вывод, что дегидратация кристаллогидрата осуществляется в I, II и III ступенях, как видно из рисунка 1.15, а в следующих IV-V ступенях уранилнитрат термически разлагается, что видно из представленной барограммы (рисунок 1.16) [68, 69].



**Рисунок 1.14.** Барограмма дегидратации (ступени I-II-II) и термического разложения (IV - V ступени) гексагидрата уранилнитрата, протекающих в условиях равновесия.



**Рисунок 1.15.** Барограмма дегидратации (I-III ступени) гексагидрата уранилнитрата в условиях равновесия.



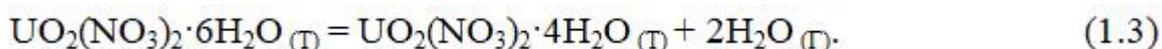
**Рисунок 1.16.** Барограмма термического разложения (IV-V ступени) гексагидратоуранилнитрата в условиях равновесия.

**Таблица 1.4**

Параметры и результаты количественных тензиметрических измерений разложения гексагидратоуранилнитрата.

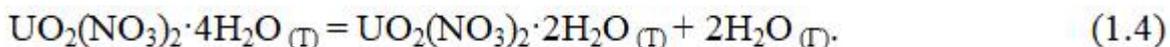
Исходная навеска, $\Delta m = \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ г}$	Объем мембранной камеры, $\Delta V = \pm 10^{-1} \text{ см}^3$	Схема процесса	Число молей продуктов, $\mu_{\text{практ.}} / \mu_{\text{теорет.}}$	Давление в системе при н.у, мм рт. ст.
0.042	<i>а) дегидратация</i>		6,12 / 6,00	445,0
		(1.3)	1,83 / 2,00	77,0
		(1.4)	2,11 / 2,00	142,0
		(1.5)	2,18 / 2,00	226,0
	<i>б) разложение</i>			
		(1.6)	2,96 / 2,50	302,0
		(1.7) и (1.7а)	2,12 / 1,00	171,0

Как утверждают авторы работ [68, 69], из состава исходного кристаллогидрата на первой ступени дегидратируются два моля воды, для этого необходим очень узкий температурный интервал, составляющий 316-333 К, таким образом, на первой ступени происходит следующая реакция:

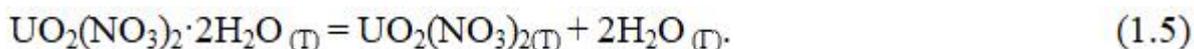


Далее во второй ступени осуществляется вскипание полученных насыщенных растворов, здесь температурный диапазон более широкий и составляет 333-374 К, на этой ступени из процесса происходит удаление ещё

двух молей воды с образованием твёрдого кристаллогидрата, соответственно, вторая ступень характеризуется протеканием следующей реакции:

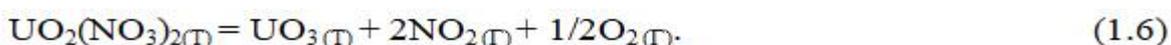


Третья ступень характеризуется температурным диапазоном, равным 374-420 К, на этой ступени удаляются следующие ещё два моля  $\text{H}_2\text{O}$  и образуется дегидратированный уранилнитрата, таким образом, на третьей ступени происходит следующая реакция:

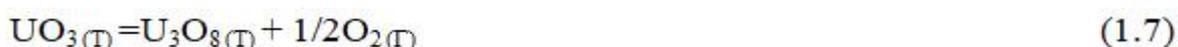


После полной дегидратации исходного кристаллогидрата необходимо удалить из объёма мембранной камеры дегидратированную воду, что осуществляется при нагревании мембранной камеры с образцом до температуры 410-420 К. Затем мембранную камеру охлаждают, и производят повторное её нагревание до температуры, составляющей 300-420 К, данная процедура проводится с целью подтверждения того, что в системе отсутствует давление, а также подтверждает окончание процесса дегидратации и синтеза в мембранной камере нового соединения -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  – азотнокислого уранила.

Таким образом, на основе литературного источника [69], других научных работ, в которых исследованы оксиды азота и их термодинамические свойства, авторы работ [68, 69] провели разработку и лабораторные испытания схемы, по которой происходит термическое разложение уранилнитрата -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , данное разложение возможно при температуре в диапазоне 430-510 К, и характеризуется протеканием следующей реакции:



Как утверждают авторы работ [68, 69], они провели для V ступени барограммы, которая характеризуется температурами в диапазоне 510-750 К, экспериментальные расчёты и сделали заключение, что на этой ступени происходит частичное разложение триоксида урана -  $\text{UO}_3$ , при котором происходит следующая реакция:



Одновременно при том также происходит распад диоксида азота (IV), и при высоких температурах проведения данного процесса происходит образование смеси диоксида азота и газообразного кислорода, по уравнению:



### 1.5. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов

Для более точного сравнительного анализа и оценки термодинамических и термических характеристик f-элементов лантанидной группы проведено изучение термодинамических свойств из борогидридные соединения с лантанидами [70-73], которые продолжены в работах [74 -82].

Авторы работ [83-94] провели системный анализ исследованных термодинамических характеристик для всех полученных ранее и исследованных лантанидных соединений. Аналогичные исследования проведены для всех борогидридов с элементами лантанидного ряда.

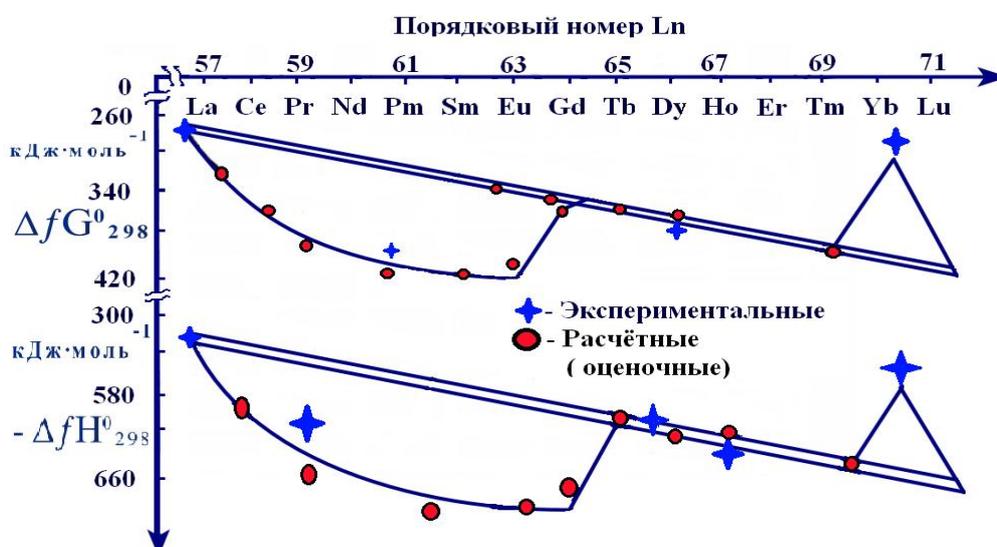
За основу системного анализа термодинамических характеристик борогидридов лантанидов был взят основной эмпирический метод, разработанный и усовершенствованный в [95-97], как показала многочисленная научная практика, среди других аналогичных методов этот метод представляется наиболее точным, поскольку в нём учитываются вклады, как спиновых (S) элементов движения, так и орбитальных (L) элементов, которые характеризуют основные состояния лантанид-ионов и в целом химических элементов лантанидной группы.

Применяя расчётные значения коэффициентов уравнения корреляции, на основании стандартных термодинамических характеристик отдельных борогидридов лантанидов, которые были определены опытным путём, были дополнительно определены термодинамические характеристики борогидридов с элементами всей лантанидной группы, данные результаты обобщаются в виде рисунка 1.17 и таблицы 1.5.

Кроме того, при определении термодинамических характеристик борогидрида европия вводилась поправка, которая составляла 6,8% от

расчётных величин соответствующих термодинамических характеристик этого соединения, согласно рекомендаций [83-94].

На основании анализа таблицы 1.5 и рисунков 1.17 и 1.18, можно сделать заключение об удовлетворительной согласованности полученных экспериментально и оценочных термодинамических характеристик почти всех борогидридов лантанидов. Исключение из общих закономерностей представляет только величина энтропии ( $S_{298}^0$ ), полученная экспериментально для борогидрида неодима ( $Nd(BH_4)_3$ ).



**Рисунок 1.17.** Зависимость значений энтальпии образования и энергии Гиббса от порядкового номера лантанида для борогидридов лантанидов.

Авторы [70-73] рекомендуют использовать оценочную величину энтропии ( $S_{298}^0$ ), которая для  $Nd(BH_4)_3$  представляется, как более достоверная и точная. Как утверждают авторы работ [70-73, 83-94], ими сделан вывод на основании рисунка 1.17 о том, что на графиках зависимостей энтальпии  $\Delta H_{298}^0$  и энтропии  $\Delta S_{298}^0$  от порядкового номера элементов лантанидной группы для соединений борогидридов лантанидов чётко разделяются на две части.

На основании данных таблицы 1.5 сделан вывод, что соединения, имеющие в своём составе лантаниды цериевой группы, имеют по сравнению с другими борогидридами лантанидов более высокую термодинамическую

устойчивость, поскольку данное увеличение происходит в связи с увеличением количества электронов от 2 до 6 на подуровне f. Но дальнейшее увеличение количества электронов на f-подуровне до 7 электронов для лантанида европия (Eu), в ряду борогидридов лантанидов отмечается резкое снижение термодинамической устойчивости соединений. Далее от гадолиния (Gd) для следующих за ним борогидридов лантанидов их термическая стабильность прямолинейно увеличивается, что связано с увеличением количества электронов на f-подуровне.

**Таблица 1.5**

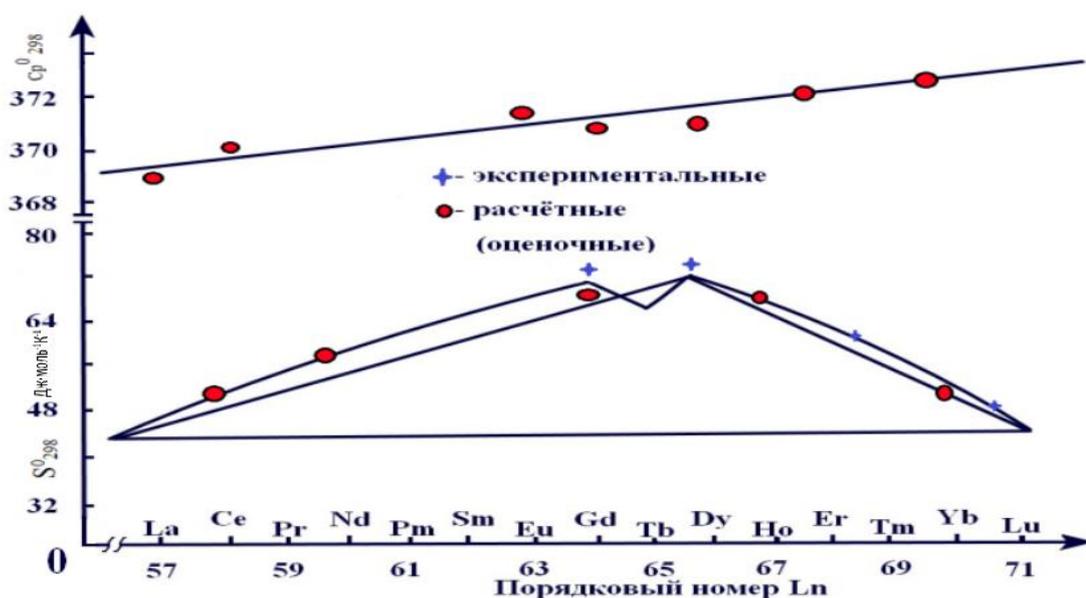
Термодинамические характеристики борогидридов с элементами всего лантанидного ряда.

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
<i>La</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	506.9±30	47*	264±30*
<i>Ce</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	566.7	53	326.0
<i>Pr</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	603.9	58	363.9
<i>Nd</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	604.6±40*	47*	365.3±40*
	625.9	62	386
<i>Pm</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	632.5	66	394.1
<i>Sm</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	641.1±40*	74*	403.9±40*
	623.9	69	386
<i>Eu</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	547.7	66	338.6
<i>Gd</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	552.6±30	73	316.6±30*
<i>Tb</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	571.0	71	331.6
<i>Dy</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	578.1	69	338.9
<i>Ho</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	585.1	66	347.3
<i>Er</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	598.4±40*	63*	356.7±40*
	598.0	64	358
<i>Tm</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	606.5	59	367.1
* <i>Yb</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	632.9±40*	54*	292.7±40*
<i>Lu</i> (BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	621.5±40	50*	382.5±40

\* — данные, полученные экспериментально.

Из общей зависимости отмечается отклонение для соединения борогидрида иттербия -  $Yb(BH_4)_3$ , он характеризуется несколько другими значениями термодинамических характеристик, отличающимися от аналогичных соединений иттриевой подгруппы. Кроме того, отличительные особенности имеют также борогидрид иттрия и борогидрид европия, по сравнению с термодинамическими характеристиками всех соединений с элементами лантанидной группы, а также отмечены и некоторые отличительные особенности и для некоторых других борогидридов лантанидной группы. В частности, эти отличия борогидрида иттрия борогидрида европия зависят от их электронного строения.

Были проведены эксперименты по исследованию зависимости энтропии ( $S_{298}^0$ ) и теплоёмкости ( $Cr_{298}^0$ ) борогидридов лантанидов от порядковых номеров лантанидов (рисунок 1.18).



**Рисунок 1.18.** Влияние порядкового номера лантанидов на энтропию ( $S_{298}^0$ ) и теплоёмкость ( $Cr_{298}^0$ ) борогидридов лантанидов.

По данным рисунка 1.18 сделан вывод о том, что на графике зависимости энтропии  $S_{298}^0$  и теплоёмкости  $Cr_{298}^0$  от порядкового номера лантанида ( $N_f$ ) для индивидуальных борогидридов лантанидов чётко выделяются две части. На начальном отрезке графика происходит вначале

значительный рост значений энтропии, а затем их снижение. При этом соответственно графики зависимости теплоёмкости от порядкового номера лантанида ( $N_f$ ) имеют значительные различия с графиками, характеризующими другие термодинамические характеристики борогидридов лантанидов – эти графики представляют собой прямолинейные графики, причём после величин при  $Cr_{298}^0 = 5.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  на графиках отмечается незначительное вертикальное увеличение.

Проведён сравнительный анализ термодинамических характеристик борогидридов лантанидов, представленных в источниках литературы [95, 96], и аналогичных параметров, полученных на основе построения графиков зависимостей термодинамических характеристик соединений с представителями лантанидной группы, которые имеют ионы в степенях окисления (+3) от порядковых номеров представителей лантанидной группы ( $N_f$ ). После построения графиков по указанным параметрам сделан вывод, что они являются идентичными для значений  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$ , приведённых в литературных источниках с экспериментально полученными в [83-94].

На рисунке 1.18, характеризующем энтропийную зависимость от порядковых номеров представителей лантанидной группы чётко проявляется гадолиниевый излом, который обусловлен равным вкладом углового момента движения каждого из представителей лантанидов и вкладом трёхвалентных ионов во всём лантанидном ряду, этот вывод сделан на основании одинаковых знаков коэффициентов  $\gamma'$  и  $\gamma''$ .

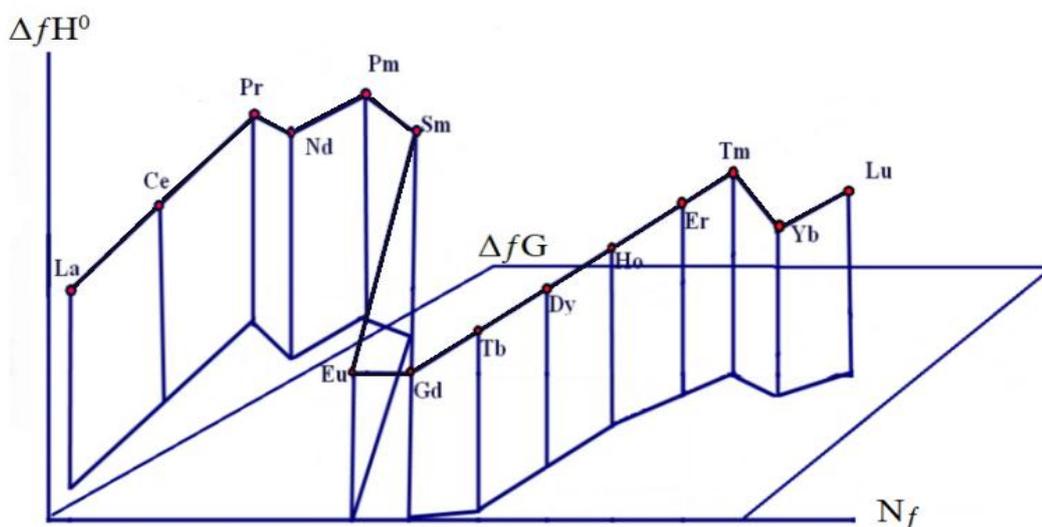
Кроме того, гадолиниевый излом на графике зависимости  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  обуславливается более высокими вкладами спиновых угловых моментов для представителей первой половины лантанидного ряда, а также тем фактом, что для представителей второй половины лантанидного ряда значение коэффициента  $\gamma''$  равно нулю, эти заключения сделаны на основе рисунка 1.18.

Таким образом, в работах [70-73, 83-94] получены более полные и уточнённые значения термодинамических характеристик для борогидридов

всех представителей лантанидной группы. На основании полученных термодинамических характеристик проведено установление/уточнение закономерностей, согласно которым изменяются термодинамические характеристики борогидридов со всем представителями лантанидной группы.

Анализ полученных термодинамических характеристик и их зависимостей позволили внести изменения/дополнения в имеющийся банк данных термодинамических характеристик для ранее не исследованных борогидридов лантанидов, учитывая выявленные закономерности между борогидридами и представителями всей лантанидной группы. Нами более точные величины термодинамических характеристик борогидридов с представителями всей лантанидной группы сведены в таблицу 1.6.

Как утверждают авторы работ [70-73, 83-94], при построении графиков, характеризующих зависимости термодинамических характеристик борогидридов с представителями всей лантанидной группы от порядкового номера лантанида выявлено проявление тетрад-эффекта, который достаточно чётко проявляется на рисунке 1.19.



**Рисунок 1.19.** Зависимости  $\Delta_f H^0 - \Delta_f H G^0 - N_f$  для борогидридов всего ряда лантанидов.

В результате с помощью разработанного авторами в работах [95-97] метода, учитывающего как спиновые, так и орбитальные моменты движения

ионов лантанидов со степенями окисления, равными (+3), были установлены модели, по которым происходит изменение термодинамических характеристик для борогидридов с представителями всей лантанидной группы с общей формулой –  $M(BH_4)_3$ . Экспериментально получены величины термодинамических характеристик борогидридов лантанидов и показано, что для этих соединений проявляется тетрад-эффект.

**Таблица 1.6**

Стандартные термодинамические характеристики борогидридов  
с элементами всего лантанидного ряда

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta G_{298}^0$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$Cp_{298}^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
$La(BH_4)_3$	506±30*	47*	265±30*	369±4
$Ce(BH_4)_3$	567	53	326	369±4
$Pr(BH_4)_3$	604	58	364	370±4
$Nd(BH_4)_3$	615±40*	54*	375±40*	370±4
$Pm(BH_4)_3$	632	66	394	370±4
$Sm(BH_4)_3$	632±40*	71	394±40	371±4
$Eu(BH_4)_3$	548	66	339	371±4
$Gd(BH_4)_3$	553±30	73*	317±30	371±4
$Tb(BH_4)_3$	571	71	332	371±4
$Dy(BH_4)_3$	578	69	339	372±5
$Ho(BH_4)_3$	565	66	347	372±5
$Er(BH_4)_3$	598±40*	63	357±40*	373±5
$Tm(BH_4)_3$	606	59	367	373±5
$Yb(BH_4)_3$	533±40*	54*	293±40*	374±5
$Lu(BH_4)_3$	622±40*	50*	383±40*	374±5

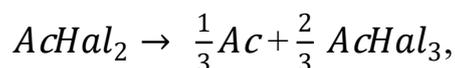
\* - данные, полученные экспериментально.

## 1.6. Термодинамические характеристики соединений актинидов

Термодинамические свойства соединений актинидов изучены в многочисленных работах. Мы ограничились результатами некоторых работ в области термодинамических характеристик оксидов, галогенидов, нитратов и сульфатов актинидов [77-80, 83, 84, 98, 99].

Как известно, актиниды (*Ac*) способны к образованию соединений с различными валентностями. Так, в таблице 1.7 приводятся термодинамические характеристики для некоторых соединений общего состава  $AcHal_3$ . Для соединений  $UF_3$  и  $PuF_3$  в работах [99-105] приводятся величины энтальпии, составившие, соответственно, 1502 и 1586 кДж/моль, энтальпия для  $UCl_3$  равна 866 кДж/моль, для  $PuCl_3$  - 960 кДж/моль, для  $AmCl_3$  - 978 кДж/моль, для  $CmCl_3$  - 974 кДж/моль.

Для процессов образования соединений актинидов, проявляющих валентность (2+), вычислены величины стандартных энтальпий этих соединений (таблица 1.8). На основании стандартных энтальпий образования галогенидов с актинидами, проявляющими валентность (3+), вычисляется энтальпия диспропорционирования этих соединений согласно реакции:



в которой *Ac* - актинид.

Авторы [77-80] исследовали соединения 5f-элементов, проявляющие степени окисления (+4) и определили их стандартные энтальпии образования. Например, были вычислены значения термодинамических характеристик для фторида тория ( $ThF_4$ ), фторида протактиния ( $PaF_4$ ), фторида урана ( $UF_4$ ), фторида нептуния ( $NpF_4$ ) и йодида нептуния ( $NpI_4$ ), фторида плутония ( $PuF_4$ ). Но полученные данные не являются согласованными между собой, например, в 14 работах различных авторов вычисленные стандартные энтальпии образования тетрафторида тория различны, между ними в среднем разница равна примерно 36.0 кДж/моль. Полученные экспериментально стандартные величины энтальпий

( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) образования тетрагалогенидов представителей всего актинидного ряда сведаны в таблицу 1.9.

**Таблица 1.7**

Расчётные величины энтальпий образования ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) кристаллических галогенидов актинидов общего вида  $AcHal_3$ .

Актиниды	$AcI_3^4$	$AcBr_3^{*3}$	$AcCl_3^2$	$AcF_3^{*1}$
<i>Ac</i> - актиний	-606	-843	-1013	-1624
<i>Th</i> - торий	-299	-534	-1701	-1321
<i>Ra</i> - протактиний	-388	-621	-788	-1414
<i>U</i> - уран	-449	-680	-847	-1478
<i>Np</i> - нептуний	-484	-714	-881	-1516

**Продолжение таблицы 1.7**

<i>Pu</i> - плутоний	-538	-767	-934	-1574
<i>Am</i> - америций	-544	-785	-951	-1596
<i>Cm</i> - кюрий	-539	-777	-943	-1592
<i>Bk</i> - берклий	-524	-759	-926	-1578
<i>Cf</i> - калифорний	-512	-733	-911	-1598
<i>Es</i> - эйнштейний	-503	-725	-900	-1590
<i>Fm</i> - фермий	-494	-717	-868	-1582
<i>Md</i> - менделевий	-420	-644	-796	-1509
<i>No</i> - нобелий	-289	-513	-667	-1378
<i>Lr</i> - лоуренсий	-484	-709	-864	-1574
<i>Ku</i> - курчатовий	-101	-327	-484	-1192

\*<sup>4</sup> $Ac = Ac \div Pu$  – кристаллическая решётка  $\alpha$ -ромбоэдрическая,

$Ac = Am \div Ku$  - кристаллическая решётка  $\beta$ -гексагональная.

\*<sup>3</sup> $Ac = Ac \div Bk$  - кристаллическая решётка гексагонально-ромбоэдрическая,

$AcCf \div Ku$ , кристаллическая структура ромбоэдрическая.

\*<sup>2</sup> $Ac = Ac \div Es$  – кристаллическая решётка  $\alpha$ -гексагональная,

$Ac = Fm \div Ku$ , кристаллическая решётка моноклинная.

\*<sup>1</sup> $Ac = Ac \div Bk$  – кристаллическая решётка гексагональная,

$Ac = Cf \div Ku$ , кристаллическая решётка ромбоэдрическая.

Таблица 1.8

Значения стандартных энтальпий образования ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) кристаллических галогенидов актинидов  $AcHal_2$

Актиниды	$AnI_2$	$AnBr_2$	$AnCl_2$	$AnF_2$
<i>Ac</i> - актиний	-201	-358	-462	-817
<i>Th</i> - торий	+27	-128	-233	-595
<i>Pa</i> - протактиний	-38	-192	-297	-667
<i>U</i> - уран	-77	-230	-336	-712
<i>Np</i> - нептуний	-160	-312	-419	-801
<i>Pu</i> - плутоний	-304	-456	-564	-951
<i>Am</i> - америций	-364	-515	-624	-1016
<i>Cm</i> - кюрий	-228	-378	-487	-885
<i>Bk</i> - берклий	-304	-454	-563	-965
<i>Cf</i> - калифорний	-404	-553	-663	-1069
<i>Es</i> - эйнштейний	-432	-581	-691	-1101
<i>Fm</i> - фермий	-441	-590	-701	-1114
<i>Md</i> - менделевий	-451	-599	-710	-1122

Продолжение таблицы 1.8

<i>No</i> - нобелий	-466	-613	-725	-1146
<i>Lr</i> - лоуренсий	-271	-418	-531	-956
<i>Ku</i> - курчатовий	+22	-125	-238	-668

Таблица 1.9

Значения стандартных энтальпий ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) образования кристаллических тетрагалогенидов  $AcHal_4$

Актинид	$AcI_4$	$AcBr_4$	$AcCl_4$	$AcF_4$
<i>Th</i> - торий	-672	-963	-1186	-2092
<i>Pa</i> - протактиний	-579	-870	-1091	-1997
<i>U</i> - уран	-519	-807	-1028	-1936
<i>Np</i> - нептуний	-482	-770	-990	-1899
<i>Pu</i> - плутоний	-468	-754	-973	-1884
<i>Am</i> - америций	-363	-637	-857	-1769
<i>Cm</i> - кюрий	-309	-592	-811	-1724
<i>Bk</i> - берклий	-427	-700	-928	-1842
<i>Cf</i> - калифорний	-263	-544	-764	-1678
<i>Es</i> - эйнштейний	-134	-414	-633	-1549
<i>Fm</i> - фермий	-79	-359	-578	-1495
<i>Md</i> - менделевий	+32	-247	-466	-1385
<i>No</i> - нобелий	+266	-12	-231	-1150
<i>Lr</i> - лоуренсий	+217	-60	-279	-1199
<i>Ku</i> - курчатовий	-332	-608	-828	-1748

Таким образом, были вычислены величины стандартных энтальпий ( $-\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) кристаллических тетрагалогенидов актинидов:

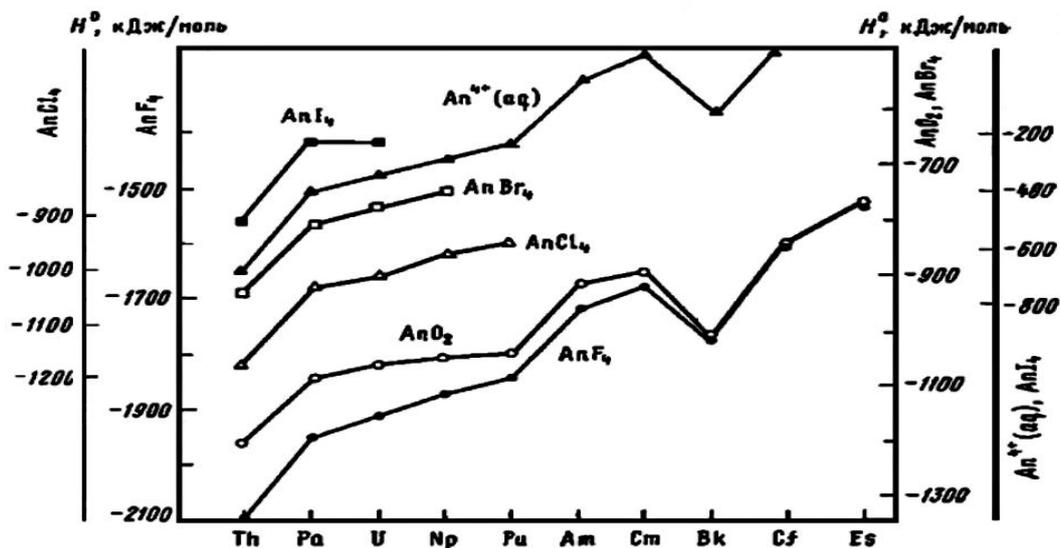
- тетрагалогенидов тория -  $\text{ThHal}_4$ , при  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , равные соответственно,  $-2098, -1186, -964, -671$ ;

- тетрагалогенидов протактиния -  $\text{PaHal}_4$ , при  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , равные соответственно,  $-1044, -826, -524$ ;

- тетрагалогенидов урана -  $\text{UHal}_4$ , при  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , равные соответственно,  $-1914, -1022, -802, -519$ ;

- тетрагалогенидов нептуния -  $\text{NpHal}_4$ , при  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ , равные соответственно,  $-984, -771$ [77-80].

Исследованы зависимости стандартных энтальпий образования в растворах тетрагалогенидов актинидов, в которых актиниды являются четырёхвалентными. Энтальпии были измерены экспериментально и вычислены теоретически, аналогичным образом по рекомендациям [78] были определены зависимости между величинами энтальпий  $\text{AcO}_2$  и  $\text{Ac}^{2+}$ , обобщённые в виде рисунка 1.20.



**Рисунок 1.20.** Влияние порядковых номеров представителей актинидной группы на значения стандартных энтальпий образования четырёхвалентных актинидов

Для представителей следующих актинидов  $Pa(f^1)$ ,  $U(f^2)$ ,  $Np(f^3)$  и  $Pu(f^4)$  отмечается чётко проявляющееся плато на графиках зависимостей. Также в первой половине ряда отмечен значительный скачок энтальпий образования, который проявляется при переходе от  $Th(f^0)$  к  $Pa(f^1)$  и от  $Pu(f^4)$  к  $Am(f^5)$ .

Рассчитаны термодинамические характеристики полуторных оксидов актинидов ( $Ac_2O_3$ ) и диоксидов ( $AnO_2$ ), которые обобщены в таблице 1.10. Для всех четырехвалентных соединений, вне зависимости от их лигандов, стандартные энтальпии разложения этих соединений модифицируются на основании зависимости параметра  $\alpha$  от количества электронов, это заключение доказывается экспериментально и теоретически.

Таблица 1.10

Измеренные и вычисленные стандартные энтальпии ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль<sup>-1</sup>) образования и растворения ( $-\Delta_f H_{sol}^0$ , кДж/моль) кристаллических оксидов, по данным авторов [77-80]

Ac	An <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					AnO <sub>2</sub>					
	$-\Delta_f H^0$	- $\Delta H_{sol}^0$	An	$-\Delta_f H^0$	- $\Delta H_{sol}^0$	An	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta H_{sol}^0$	An	$-\Delta_f H^0$	- $\Delta H_{sol}^0$
<i>Ac</i>	1756	357	<i>Md</i>	1595	342	<i>Es</i>	763	20	<i>U</i>	1085	78
<i>U</i>	1456	379	<i>Cm</i>	1682	406	<i>Am</i>	932	46	<i>Cm</i>	911	41
<i>Lr</i>	1766	377	<i>Es</i>	1696	353	<i>Cf</i>	856	27	<i>Pa</i>	1109	85
<i>Fm</i>	1694	347	<i>Cf</i>	1653	358	<i>Pu</i>	1056	52	<i>Np</i>	1074	54
<i>Bk</i>	1694	366	<i>Am</i>	1690	400	<i>Bk</i>	1021	36	<i>Th</i>	1226	115
<i>No</i>	1260	337	<i>Pu</i>	1656	385						
<i>Np</i>	1522	389									

Как утверждают авторы работ [77, 79, 81], для уранилгидратов и обезвоженных уранилнитратов и уранилсульфатов на основании использования литературных справочных данных [100-108] определены

значения термодинамических характеристик указанных соединений, определены проведены для каждого компонента исследуемых систем. Кроме того, по результатам изучения термического разложения и дальнейшей дегидратации уранилгидратных соединений  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  были проведены статистические расчёты значений термодинамических характеристик их термического разложения и дегидратации.

Для уранилгидратов и обезвоженных уранилнитратов и уранилсульфатов определение их термодинамических характеристик было проведено в соответствии со схемой, которая предложена в данном диссертационном исследовании для условий протекания этих процессов, результаты работы обобщаются в таблице 1.11.

**Таблица 1.11**

Значения термодинамических характеристик индивидуальных уранильных соединений

Уранильные соединения	Термодинамические характеристики			
	$S_T^0, Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$		$-\Delta_f H_T^0, кДж \cdot моль^{-1}$	
	Данные эксперимент а	Данные литературы	Данные эксперимента	Данные литературы
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	894±42	528 505,4±2,5	2971±25	3200,4 3167,7±2,5
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	624±42	-	2460±25	-
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	550±42	419	1890±25	1989
$UO_2(NO_3)_2$	520±45	209 276	1177±35	1390±29 1353±3
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	637,3±42	264	2383,1±25	2791,8
$UO_2SO_4 \cdot 2H_2O$	482±42	-	2128±25	-
$UO_2SO_4$	347±42	155	1624±25	1889,1

Для расчётов данных таблицы 1.11 использовались справочные данные, приведённые в [80, 81, 88] по стандартным термодинамическим

характеристикам каждого уранильного соединения в рассматриваемых системах.

Однако в справочной литературе не удалось обнаружить значения теплоёмкостей, а также их температурных зависимостей, поэтому зависимости термодинамических характеристик от температуры для каждого индивидуального уранильного соединения не учитывались, в основном это были гидраты уранила с высокими энтропийными значениями.

Но помимо сходных свойств гомологических рядов лантанидных и актинидных соединений, они имеют также и некоторые отличительные свойства, в основном это касается увеличения атомных номеров элементов с f-орбиталями. Для представителей лантанидного ряда в основном характерна степень окисления, равная (+3), этой закономерностью характеризуются все представители лантанидного ряда. Для представителей актинидной группы в основном характерны различные степени окисления. В частности, представители актинидной группы от её начала до середины характеризуются более высокими степенями окисления, составляющими от (+5) до (+7). Соединения с представителями второй половины актинидной группы имеют в основном низкие степени окисления, достигающие только от (+3) до (+2), а в [82-84] авторы определили, что в соединениях менделевия этот актинид имеет степень окисления, равную (+1).

Как утверждают авторы работ [10, 11, 43, 82], в оксидах представители лантанидного и актинидного ряда имеют преимущественно степени окисления (+2), (+3) и (+4).

Известны получения оксидов лантанидов, в которых лантанид имеет степень окисления (+2), таких оксидов известно пять - это оксиды *La, Ce, Pr, Nd, Sm* и *Eu*, кроме того, авторы синтезировали эти оксиды в лабораторных условиях и изучили их свойства. Известны также получения оксидов актинидов, в которых актинид проявляет степень окисления (+2), таких оксидов известно пять - это оксиды *Th, U, Np, Pu* и *Am*. Как утверждают авторы работ [82, 83], ими экспериментальными и расчётными

методами получены энтальпии образования оксидов отдельных представителей лантанидного и актинидного ряда со степенями окисления, равными (+3) и (+4).

Соответственно, авторы [83, 84] получили более полные и уточнённые сведения по энтальпии образования оксидов представителей актинидного ряда, дали описание их сравнительных характеристик и представили обобщённые схемы зависимостей изменения энтальпии от порядкового числа представителей актинидной группы.

В [95, 96] авторы на основании полуэмпирического метода, который они развили и усовершенствовали, вычислили энтальпии образования оксидов представителей актинидного ряда. Для вычисления данного параметра авторами использовалось следующее корреляционное уравнение:

$$\Delta fH_{298, M'_x O_y}^0 = \Delta fH_{298, M'_x O_y}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma'(L_A)(\gamma''(L_B)), \quad (1.8)$$

в котором: S и L – величины, соответственно, спиновых и орбитальных угловых моментов движения состояния лантанид-ионов и актинид-ионов;

$N_f$  - количество f-электронов;

A - элементы I подгруппы лантанидов и актинидов;

B - элементы II подгруппы лантанидов и актинидов;

$M'$  - лантаниды и актиниды, кроме  $M'$  – для подгрупп лантанидов и актинидов;

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma'$  и  $\gamma''$  – коэффициенты, определяющих вклад каждого составляющего в энтальпию образования оксидов лантанидов и актинидов.

Полученные авторами [83, 84] расчётными методами величины коэффициентов из уравнения (1.8) сведены в таблице 1.12. Воздействие каждого из членов корреляционного уравнения (1.8) на энтальпию образования оксидов представителей лантанидного и актинидного ряда определялось величинами указанных корреляционных коэффициентов.

Таблица 1.12

Корреляционные коэффициенты, полученные согласно уравнению (1.8).

Коэффициенты	Оксиды				
	<i>MeO</i>		<i>Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>		<i>MeO<sub>2</sub></i>
	<i>Ln</i>	<i>Ac</i>	<i>Ln</i>	<i>Ac</i>	<i>Ac</i>
A	-2.71	-13.93	-5.90	-0.71	-0.71
B	-8.86	-1.29	4.52	22.56	22.56
$\gamma'$	-34.50	-9.40	0.25	28.01	30.50
$\gamma''$	-36.80	-29.30	-6.07	6.90	79.50

На основании корреляционного уравнения (1.8) для оксидов актинидной и лантанидной групп были рассчитаны значения стандартных энтальпий ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) образования указанных оксидов, которые сведены в таблицу 1.13.

Таблица 1.13

Стандартные энтальпии ( $-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) образования оксидов представителей лантанидной (*Ln*) и актинидной (*Ac*) групп

Лантаниды		<i>LnO</i>	<i>Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	Актиниды		<i>AcO</i>	<i>Ac<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>AcO<sub>2</sub></i>
<i>La</i>	a	210	1795	Ac	168	1756	-	168
	б	210	1795		168	1756	1306*	168
<i>Ce</i>	a	276	1800	Th	-47	-	1226	-47
	б	323	1804		225	1660	1205	225
<i>Pr</i>	a	403	1810	Pa	30	-	1109	30
	б	400	1807		258	1592	1133	258
<i>Nd</i>	a	434	1808	U	81	1456	1085	81
	б	441	1810		282	1552	1092	282
<i>Pm</i>	a	452	-	Np	174	1522	1074	174
	б	448	1814		296	1542	1081	296
<i>Sm</i>	a	554	1826	Pu	329	1656	1056	329
	б	421	1818		302	1560	1101	302
<i>Eu</i>	a	584	1663	Am	398	1690	932	398
	б	484	1698		384	1650	1214	384
<i>Gd</i>	a	260	1820	Cm	270	1682	911	270
	б	260	1820		270	1682	1232*	270
<i>Tb</i>	a	376	1865	Bk	354	1694	1021	354
	б	371	1853		385	1674	1006	385
<i>Dy</i>	a	474	1863	Cf	461	1653	858	461
	б	443	1873		457	1672	859	457
<i>Ho</i>	a	464	1881	Es	496	1696	763	496
	б	478	1883		500	1677	792	500
<i>Er</i>	a	446	1898	Fm	512	1694	-	512
	б	477	1895		513	1689	804	513
<i>Tm</i>	a	527	1889	Md	528	1595	-	528
	б	438	1898		497	1708	895	497
<i>Yb</i>	a	603	1815	No	548	1260	-	548
	б	487	1841		550	1660	1210	550
<i>Lu</i>	a	248	1876	Lr	363	1766	-	363
	б	248	1876		363	1766	1316*	363

a – литературные данные, б – расчётные значения.

Величины (\*) энтальпий образования оксидов актиния (Ac), кюрия (Cm) и лоуренсия (Lr) были вычислены на основании рекомендаций, разработанных авторами в [97], которые использовали метод разностей в сочетании с полуэмпирическими расчётными методами. Вычисления проводили по следующему выражению:

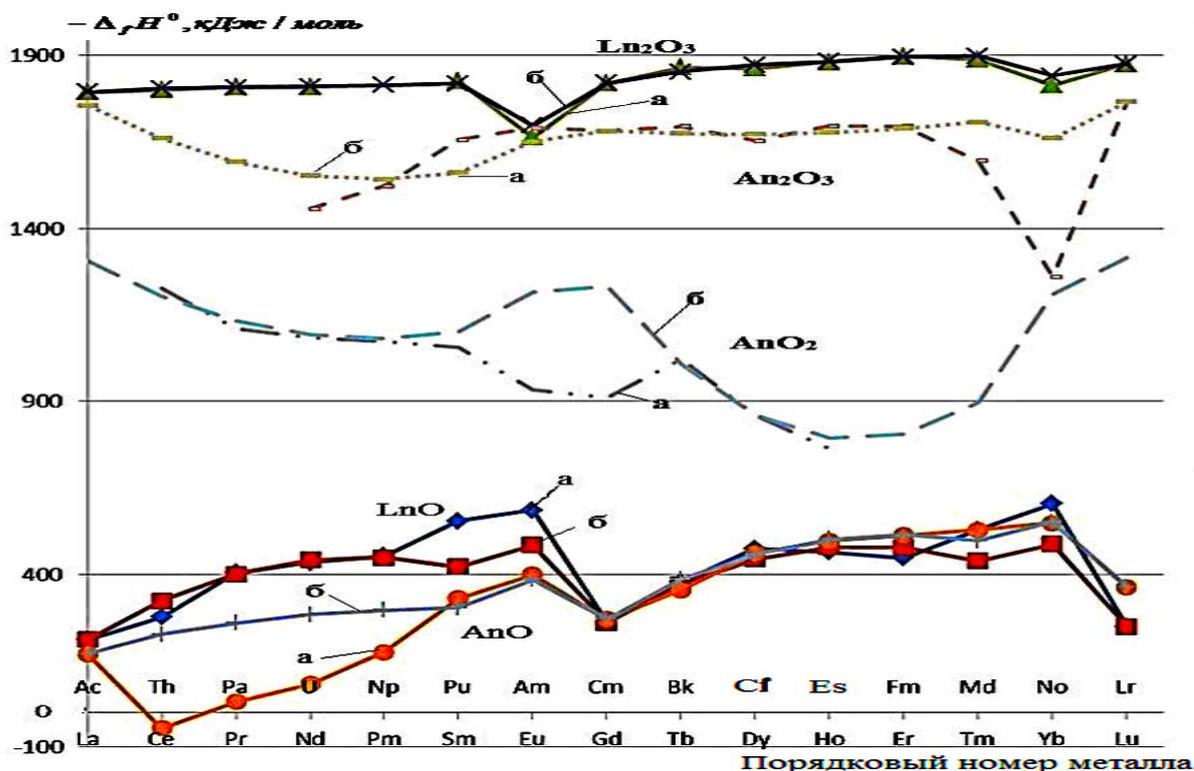
$$\Delta(\Delta_f H_{298}) = \Delta_f H_{(Ac_2O_3)} - \Delta_f H_{(AcO_3)} = 450.$$

Для вычислений были использованы разности энтальпий образования оксидов Th, U и Np, являющиеся справочными значениями и приведёнными в работах [82, 107].

На основании данных вычислений были далее определены закономерности, согласно которым изменяются энтальпии образования оксидов в зависимости от порядковых номеров представителей лантанидной и актинидной групп, обобщённые на рисунке 1.21. Из данных рисунка 1.21 сделан вывод о том, что выявленные закономерности одинаковы для актинидной и лантанидной групп, кроме того, на рисунке 1.21 наглядно видно проявление тетрад-эффекта, которым характеризуются все представители лантанидной и актинидной групп.

Термическая стабильность уранильных соединений исследована достаточно хорошо. Как утверждают авторы работ [40, 68, 98, 99], имитензиметрическим методом в равновесных условиях исследована термическая стабильность уранильных соединений - уранилнитрата и уранилсульфата. Параллельно с исследованиями термической стабильности для указанных соединений исследовались температурные диапазоны, схемы, параметры и протекание термического разложения уранилнитрата и уранилсульфата на всех стадиях процессов. Показано, что дегидратация и термическое разложение тригидрата уранилсульфата осуществляется в течение одной ступени, а дегидратация и термическое разложение уранилнитрата осуществляется только в течение двух ступеней. Соответственно, во второй ступени исходный уранилнитрат разлагается параллельно в две стадии – на одной стадии с образованием  $UO_3$  и на другой

– с образованием  $NO_2$ . Для соединения  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  проведено изучение его термодинамических характеристик.



**Рисунок 1.21.** Влияние порядкового номера лантанидов и актинидов на энтальпии образования их оксидов (а – данные литературы, б – расчётные данные).

Осуществлён сравнительный анализ термодинамических характеристик представителей лантанидной группы с аналогичными параметрами представителей актинидной группы. Определены закономерности, согласно которым изменяются энтальпии образования оксидов в зависимости от порядковых номеров представителей лантанидной и актинидной групп. Показано, что выявленные закономерности одинаковы для актинидной и лантанидной групп, кроме того, все представители лантанидной и актинидной групп проявляют тетрад-эффект.

## 1.7. Заключение по литобзору и задачи настоящей работы

Сведения, которые приводятся в настоящем литературном обзоре, позволяют дать оценочные характеристики по проблематике, касающейся химии 4f- и 5f-элементов. Рассмотренные особенности синтеза лантанидов и актинидов, а также их свойств являются важным и целесообразным шагом в химии 4f- и 5f-элементов, прежде всего потому, что образуют сходные соединения и являются аналогичными с f-элементами.

В литературном обзоре особое внимание уделено некоторым общим свойствам лантанидов и актинидов, в частности, и актиниды и лантаниды имеют высокую реакционную активность. Элементы торий, уран и плутоний являются высокодисперсными элементами, они имеют способность активного поглощения водорода с образованием не стехиометрические соединения состава  $\text{ЭH}_3$ . Лантаниды также образуют нестехиометрические соединения  $\text{LnH}_3$ .

В первой главе описана термическая устойчивость соединений лантанидов и актинидов. Особый интерес представляет термическая устойчивость комплексных гидридов лантанидов. Найдено, что распад боро- и алюмогидридов металлов протекает ступенчато с образованием простых веществ.

Термическая устойчивость боро- и алюмогидридов металлов, изученная тензиметрическим методом, показала, что можно достичь равновесных условий в отдельных стадиях процесса и вычислить термодинамические характеристики процесса распада.

Кроме того, термическая устойчивость сольватов комплексных гидридов позволяет получать их несольватированные комплексы в индивидуальном виде.

В работе среди многочисленных соединений актинидов рассмотрены классы актинидов и комплексных гидридов актинидов. Показано, что температура плавления актинидов монотонно уменьшается от  $\text{ThO}_2$  (3390°C) до  $\text{AmO}_2$  (2050°C).

В литературном обзоре описано многообразие молекулярной и кристаллической структуры борогидридов актинидов с общей формулой  $An(BH_4)_n$ . Многие борогидриды актинидов малодоступны, а способы их синтеза не совершенны. В работах [43-47, 53-58] указано о получение борогидридов тория, урана, протактиния, нептуния в индивидуальном состоянии.

Термодинамические характеристики гидридных комплексов 4f-элементов, изучены в многочисленных работах.

Выявлены закономерности, характеризующие изменения термодинамических характеристик от порядковых номеров соответствующих борогидридов лантанидов.

Термодинамические характеристики соединений актинидов изучены в работах [53-60], в которых данные параметры были исследованы в сравнении с аналогичными параметрами представителей лантанидной группы. Определены закономерности, согласно которым изменяются энтальпии образования оксидов в зависимости от порядковых номеров представителей лантанидной и актинидной групп. Показано, что выявленные закономерности одинаковы для актинидной и лантанидной групп, кроме того, все представители лантанидной и актинидной групп проявляют тетрад-эффект.

Исходя из литобзора, в настоящей работе решены следующие задачи:

- получение исходных веществ в виде  $U_3O_8$  для синтеза уранильных соединений, исходя из полученной окиси-закиси урана;
- изучение термического распада уран-ториевых соединений различными методами, в том числе тензиметрическим методом с нуль-манометром;
- оценка термодинамических характеристик актинидных соединений, исходя из особенностей термического распада актинидов.

## **ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

### **2.1. Техника работы с урансодержащими материалами**

При выполнении диссертационного исследования для каждого этапа работы составлялись календарные планы и программы проведения экспериментов, подготавливались обобщения и формировались выводы. Ориентиром окончания каждого этапа работ являлось составление обобщающего заключения и выводов на его основе.

При исследовании урансодержащих отходов и урансодержащих руд предметом изучения было определение физико-химических параметров для оптимальной переработки указанных объектов (отходов и руд) – определяли температуру, время разложения и извлечения, концентрации минеральных кислот и др.

Указанные физико-химические параметры для процесса выщелачивания и извлечения контролировались на всех этапах исследований - начальном, промежуточном и конечном.

Экспериментальные работы с урансодержащими отходами и урансодержащими рудами проводились в соответствии с традиционными методиками и соблюдением мер безопасности при работах с радиоактивными веществами. Соответственно, в рамках деятельности Агентства по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана уже имелись разработанные ранее требования, касающиеся обеспечению радиационной безопасности (РБ), а также правила и инструкции по радиационной безопасности с учётом реалий нашей страны. Таким образом, выполнение экспериментальных работ осуществлялось в соответствии с требованиями Норм радиационной безопасности (НРБ-06 СП 2.6.1.001-06).

В ходе экспериментальных исследований использовались средства индивидуальной защиты и средства индивидуального дозиметрического контроля. Отбор проб, их анализ проводили с выполнением мер и

мероприятий безопасности в защитных боксах. Следует подчеркнуть, что на все виды работ, связанных с использованием радиоактивных веществ, распространяется универсальная защита, которая обуславливается тремя факторами – это расстояние от радиоактивного источника, время контакта с ним и количество радиоактивного вещества..

Работа с радиоактивными веществами осуществлялась с использованием защитных экранов и механических манипуляторов [109-111].

## **2.2. Химический анализ ураносодержащих отходов и ураносодержащих вод**

Для разработки методов химического анализа ураносодержащих отходов и ураносодержащих вод использован ряд литературных источников по аналитической химии для физико-химического анализа [112-116], а также традиционные методы приборного анализа с использованием современной аппаратуры [117-119].

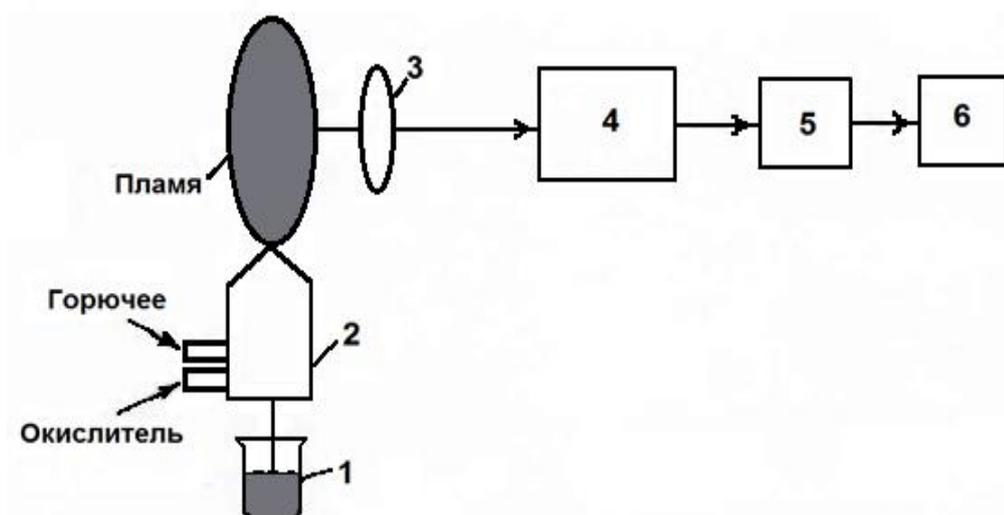
Анализ урановых отходов проводили в четырёхканальном пламенном фотометре М425 (анализ щелочных металлов и калия), использовали атомно-адсорбционный спектрометр АА-7000 (анализ тяжёлых металлов), а также использованы методы комплексонометрии и весовой. Анализ индивидуальных уран-ториевых соединений проводили с использованием аналитических приборов, которые имеются в Агентстве по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности (Агентстве по ХБРЯ безопасности) НАН Таджикистана.

### **Метод пламенной фотометрии**

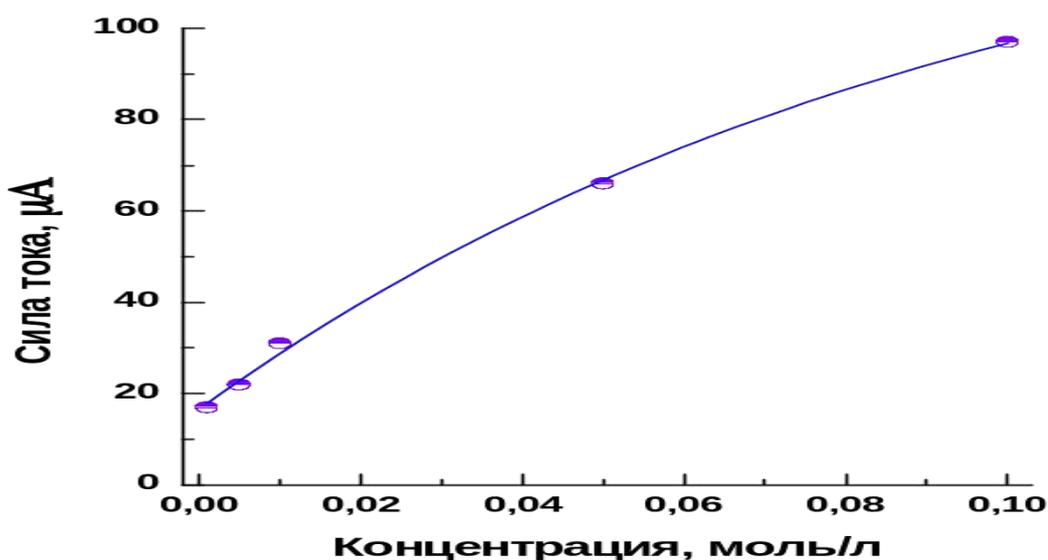
Метод пламенной фотометрии – является разновидностью метода спектрального анализа, его сущность заключается в прямом измерении интенсивности излучения анализируемых образцов, когда образцы вводятся в пламя, являющееся источником возбуждения. Величины интенсивности излучения, полученные в результате фотометрических измерений, зависят в первую очередь от определяемого химического элемента и его концентрации.

Фотометрические измерения проводятся на соответствующем оборудовании, в которое входят система измерения излучения и пламя в качестве источника света. В целом это оборудование называется пламенным фотометром.

Считаем необходимым кратко привести принцип метода пламенной фотометрии: исследуемый раствор эжектируется сжатым воздухом, окислителем в котором является кислород, далее направляется вместе с светильным газом в смеситель, при этом в горелке возникает пламя. Схема упрощённого действия пламенного фотометра приводится на рисунке 2.1, а рисунок 2.2. представляет собой градуировочный график, с помощью которого определяют содержания натрий-, кальций-ионов и ионов других щелочных металлов пламенно-фотометрическим методом.



**Рисунок 2.1.** Упрощённая схема пламенного фотометра (1 – проба анализируемого раствора; 2 – горелка со смесителем; 3 – линза; 4 – светофильтр; 5 – фотоэлемент; 6 – микроамперметр).



**Рисунок 2.2.** Градуировочный график определения содержания натрий-, кальций-ионов и ионов других ЩМ металлов пламенно-фотометрическим методом.

Процессы в пламени происходят последовательно, начиная с испарения молекул воды из растворов, далее следует переход твёрдых частиц исследуемого образца в газообразное состояние, и затем распыление. Атомы щелочных металлов, таких как натрия, кальция и других, переходят на другой энергетический уровень при их возбуждении. При переходе с одного энергетического уровня на другой отмечается испускание электромагнитных квантов, длина которых равна 589,3 нм. Полная мощность, которая излучается в целом всеми атомами, описана при помощи нелинейной функции Больцмана, но если процесс протекает при постоянных параметрах, то процесс переходит в другое состояние и представляет собой линейную зависимость при средних и малых концентрациях. Так, основанием пламенно-фотометрического анализа высоких концентраций является тот факт, что испускаемые световые кванты захватываются соседними атомами, которые, в свою очередь, также возбуждаются с испусканием квантов света. Этот процесс является процессом самопоглощения, в нём один квант излучается несколькими атомами, и этот процесс является переизлучением, в данном случае процесс

становится нелинейным, и у данного метода значительно снижается чувствительность. Поэтому для исследований методом пламенной фотометрии используют малые концентрации для повышения чувствительности, при необходимости анализа высоких концентраций можно использовать разбавление, чтобы снизить концентрации и повысить чувствительность.

Для анализа щелочных металлов и калия использовали четырёхканальный пламенный фотометр "M425" (рисунок 2.3).

Пламенный фотометр "M425" является низкотемпературным 4-х канальным, предназначен для научных исследований, контроля технологических процессов в промышленности, с его помощью пробах различных жидких сред проводятся определения содержаний Na, K, Li, Ca и др. Модификация "M425" представляет собой усовершенствованную модель фотометра "M420".

Для функционирования фотометра "M425" необходим сжиженный балонный газ, используют пропан или бутан, или смесь пропана и бутана. Газ в систему подаётся под давлением 206 кПа через редуктор.



**Рисунок 2.3.** Четырёхканальный пламенный фотометр "M425".

Анализ актинидов и d-элементов проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра серии “АА-7000” (рисунок 2.4).



**Рисунок 2.4.** Атомно-абсорбционный спектрофотометр серии “АА-7000”.

Анализ актинидов и d-элементов проводился при изменении концентраций исходных веществ от высоких до их микроколичеств. В спектрофотометре встроена система, автоматически изменяющая электротермический и пламенный атомизаторы, кроме того, чувствительность измерений также широко варьируется: для измерений можно выбирать/изменять ширину щели, которая варьируется до смещения с оптического направления горелки, что является важным при проведении пламенного анализа, также имеется возможность выбрать и/или изменять аналитические линии, изменять цифровой контроль газовых потоков в графитовых кюветах, что является необходимым параметром при проведении анализов в графитовой печи. Таким образом, спектрофотометр серии “АА-7000” позволяет проводить измерения количества элементов от долей микрограмм на литр до мг/л.

В приборе имеется усовершенствованный режим пламенного распыления (атомизации). В состав пламенного атоизатора "Shimadzu" входят: титановая горелка, распылительная камера из ударо- и термоустойчивого пластика, платиново-иридиевый распылитель и керамический импактор. Так как в его составе находятся уникальные материалы, и он сконструирован по уникальной технологии, прибор практически не подвергается коррозионным процессам, на его поверхности не адсорбируются компоненты проб.

Пользователи прибора могут менять состав пламени и размеры щели, использовать высокотемпературное пламя из ацетилен-динитрооксида, используя горелку со щелью 50 мм или пламя из ацетилен-воздуха, изменяя размеры щели от 50 до 100 мм. В спектрофотометре серии "AA-7000" предусмотрен автоматический режим смены высоты горелки и оптимизации стехиометрии пламени, что позволяет достигать более высокой чувствительности при получении результатов. Также в опции прибора включено использование атомного концентратора, что значительно, в 1.5-2 раза улучшает пределы обнаружения легколетучих элементов, например, цинка (*Zn*), свинца (*Pb*) или кадмия (*Cd*).

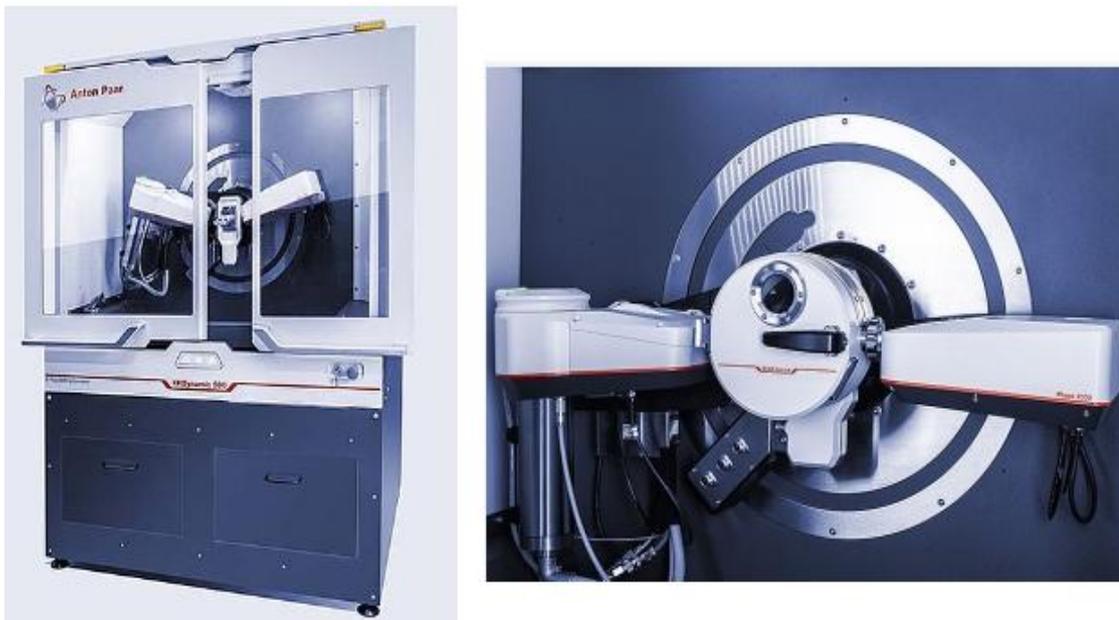
### **2.3. Приборы для изучения физико-химических свойств уран-ториевых соединений**

Для изучения физико-химических свойств уран-ториевых соединений были применены современные прецизионные экспериментальные методы. Описаны краткие характеристики применённых экспериментальных методов.

#### ***2.3.1. Автоматизированный многоцелевой порошковый рентгеновский дифрактометр "XRDynamic500"***

Измерительный прибор - дифрактометр марки "XRDynamic500" представляет собой уникальную систему TruBeam, в которую входят: источник рентгеновского излучения "Primux – 3000", имеющий значительный

гониометрический радиус; вакуумная оптика, позволяющая автоматически изменять оптические конфигурации и переключать геометрии пучка; прибор автоматически настраивается и настраивает образец в общую систему (рисунок 2.5).



**Рисунок 2.5.** Автоматизированный многоцелевой порошковый рентгеновский дифрактометр марки "XRDynamic500".

Угломер в дифрактометре марки "XRDynamic500" имеет значительный радиус, составляющий 360-400 мм, имеется детектор с малыми размерами пикселей, стандартная оптика является вакуумной.

По сравнению с предыдущими типами дифрактометров, усовершенствованный дифрактометр марки "XRDynamic500" позволяет обеспечить при стандартных измерениях Брэгга-Брентано на 20% лучшее разрешение при измерениях интенсивностях, что обеспечивается вакуумированным направлением пучка. Дифрактометр позволяет достигать максимальную угловую скорость до 15 градусов в секунду, максимальное угловое разрешение составляет 0.021 градус (FWHM для первого пика  $LaB_6$ ). Максимальные используемые угловые диапазоны - от  $(-95)$  до  $(-162.5)$  градусов  $2\theta$ .

Геометрия луча представлена тремя лучами, между которыми установлено автоматическое переключение, имеется возможность проводить последовательно абсолютно различные виды измерений для одних и тех же (или различных) образцов, без ввода дополнительных данных и без замены деталей.

Вакуумированная оптика предотвращает паразитное рассеяние на воздухе с возможностью полного вакуумирования пути пучка от источника к детектору. Разнообразные платформы для образцов позволяют проводить измерения порошков или твёрдых образцов в режиме отражения или пропускания с доступной опцией автоматической смены образцов. Различные типы образцов могут быть измерены с использованием широкого выбора платформ для образцов. Широкий ассортимент держателей образцов означает, что найдётся держатель образцов для каждого типа образца - порошков, твёрдых веществ, плёнок, волокон, гелей, паст или жидкостей. Уникальность аппарата заключается в том, что анализ проводится со всеми типами образцов (органическими или неорганическими), или даже с образцами, чувствительными к воздуху или влаге. Скорость потока воды, которая охлаждает систему, больше 3.6 л/мин, давление: 4.5-6 бар и температура <math><25^{\circ}\text{C}</math>.

Система "TruBeam" в "XRDynamic500" сочетает в себе большой радиус гониометра, эвакуированный путь луча и полностью автоматизированную рентгеновскую оптику/изменение геометрии луча.

С использованием данного прибора сняты рентгенограммы урановых материалов и индивидуальных веществ уран-ториевого ряда.

### ***2.3.2. Дериватограф "Labsys Evo-C1600" фирмы "Setaram"***

Дериватограф "LabSys Evo" является усовершенствованной моделью синхронного термического анализатора, с возможностью одновременного проведения сканирующей дифференциальной калориметрии (*ТГА – ДТА/ДСК, TG – DTA/DSC*) и термогравиметрии. У дериватографа "LabSys Evo"

сравнительно с предыдущими моделями обеспечивается более высокая чувствительность и более высокая точность анализа. Система "LabSys Evo" имеет особо точные TG-весы (точность 0,01 мг), печь с нагревом до 1600°C и водяным охлаждением, термодатчик 3D (Calvet) DSC. Чувствительность 3D сенсора 0.5 мВ/мВт. Для печи предусмотрена высокая скорость охлаждения/нагрева (100°C/мин, минимальная скорость 0.1°C/мин). Для всего температурного диапазона точность измерения  $C_p$  составляет 2.0%. В комплектации 3D  $C_p$  (Calvet) сенсор включает 10 термопар, которые равномерно окружают образец (рисунок 2.6).

При измерениях в газовых средах предусмотрено использование платиновых или корундовых тиглей объемом 0,1 мл. Предусмотрена возможность замены газовых сред или использования атмосферного воздуха, водорода, аргона, гелия, кислорода, азота или их различных сочетаний.



**Рисунок 2.6.** Дериватограф "Labsys Evo-C1600" фирмы "Setaram".

Дериватограф "Labsys Evo-C1600" фирмы "Setaram" имеет следующие технические характеристики: температура от 21-23 до 1600°C; точность изотермическая  $\pm 1^\circ\text{C}$ ; диапазон изменения скорости температуры 0.01-

100°C/мин; скорость охлаждения в от 1600 до 50°C составляет 32 минуты; нагрузка максимальная 20 г; диапазон взвешивания 1000-200 мг; точность взвешивания  $\pm 0.01\%$ ; чувствительность TG-весов 0.2-0.02 мг; опционный податчик проб включает 6 образцов сравнения и 30 образцов исследуемых; в зависимости от типа сенсора разрешение DSC составляет 0.4 мВт/10 мВт; точность измерения  $C_p$  - вакуум ниже <10-1.0 мбар, 2.0%; опциональный анализ газа: для рабочих газов 2 входа, 2 опциональных контроллера потока для точной подачи и возможности приготовления газовой смеси до 4 газов. Электропитание: 220 В. Размеры прибора 56x53x58 см, масса 55 кг.

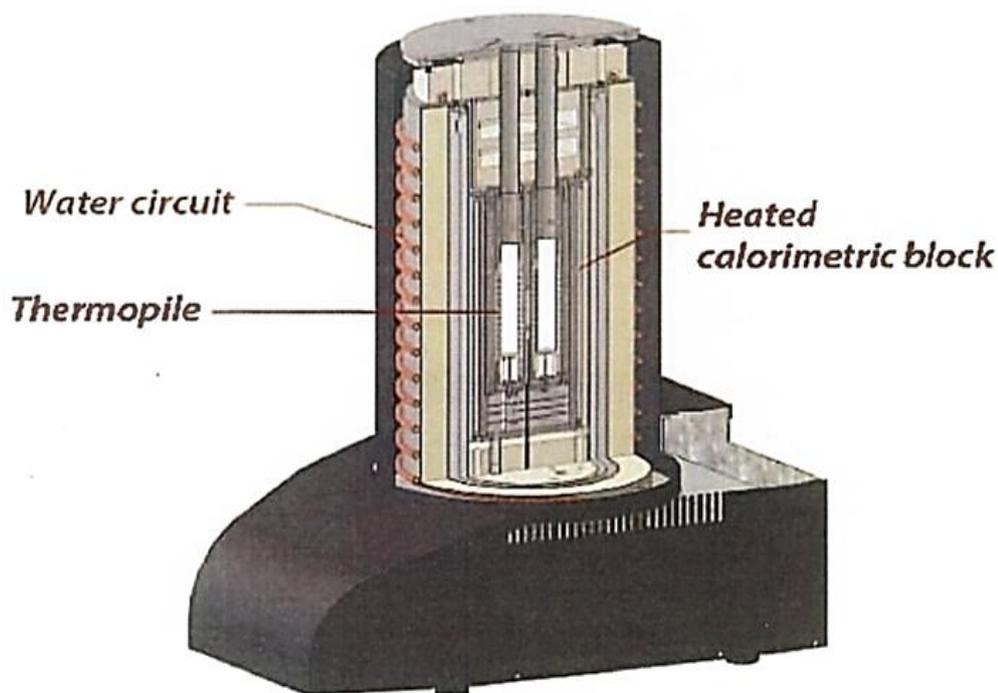
В дериватографе "LabSys Evo" предусмотрена опция использования различных типов и проводить измерения DSC, DTA, TG по отдельности или одновременно. Для измерений DTA диапазон температур 1200 и 1600°C, объём тиглей 20, 100, 160 мл, тигли платиновые или алюминиевые. Для измерений DSC диапазон температур 800 или 1600°C, объём тиглей 75, 100, 110 мл, тигли алюминиевые, платиновые или на основе оксида алюминия. Для измерений TG температура 1600°C, объём тиглей 400 и 500 мл, тигли платиновые или на основе  $Al_2O_3$ .

Газовая фаза в дериватографе "LabSys Evo" и её контроль. Система дериватографа "LabSys Evo" позволяет без затруднений подключать ИК-Фурье спектрометры или масс-спектрометры для комплексных анализов газовой фазы. Подключающее устройство позволяет просто и быстро включать в систему спектрометры, не требуется дополнительная настройка системы, нагрев газовой фазы до 200°C предотвращает образование конденсата.

При проведении термической съёмки кристаллогидрата нитрата тория были использованы следующие параметры: сенсор: 3D TG-DSC; тигель – платиновый 0,1 мл; масса пробы – (54-72) мг; температура нагрева от 30 до 250°C; скорость нагрева 5°C/мин; газовая среда – аргон.

### **2.3.3. Калориметр "C600 Calvet"**

Калориметр марки "C600 Calvet" является современным оборудованием, разработанным фирмой "Setaram Labsys Evo". В комплектации калориметра имеются тепловые 3D-сенсоры с высокой чувствительностью. Датчик состоит из 12 колец, а термобатарея - из 12 высокотемпературных термопар. Максимальная температура печи 600°C, охлаждение водяное. Нагрев/охлаждение печи со скоростью 0,01-2,0°C/мин. Ячейки из нержавеющей стали, которые имеют герметичные крышки, объём ячеек 8.0 мл. Использование ячеек парное – одна для сравнения, другая для образца. Давление на ячейки до 100 Бар (рисунок 2.7).



**Рисунок 2.7.** Калориметр "C600 Calvet".

### **2.3.4. Статический метод с мембранным нуль-манометром**

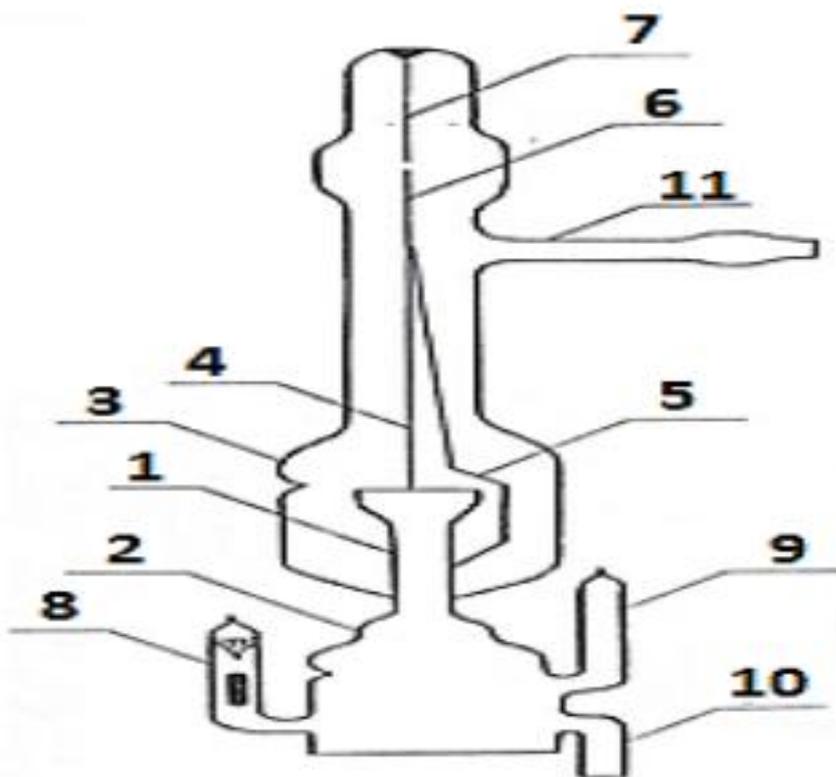
В рамках диссертационного исследования применяли статический метод с мембранным нуль-манометром. Данным методом измеряли давление паров при термическом разложении уранил-ториевых соединений и их кристаллогидратов. Данный метод широко описан в литературных источниках [120-122], описаны также установка и принцип её работы, а также методика измерений. Статическим методом тензиметрии с мембранным нуль-

манометром исследовали газовые гомогенные системы и процессы, протекающие в них, исследовали гетерогенные системы, в частности, двухфазные, включающие фазу пара и конденсированную фазу.

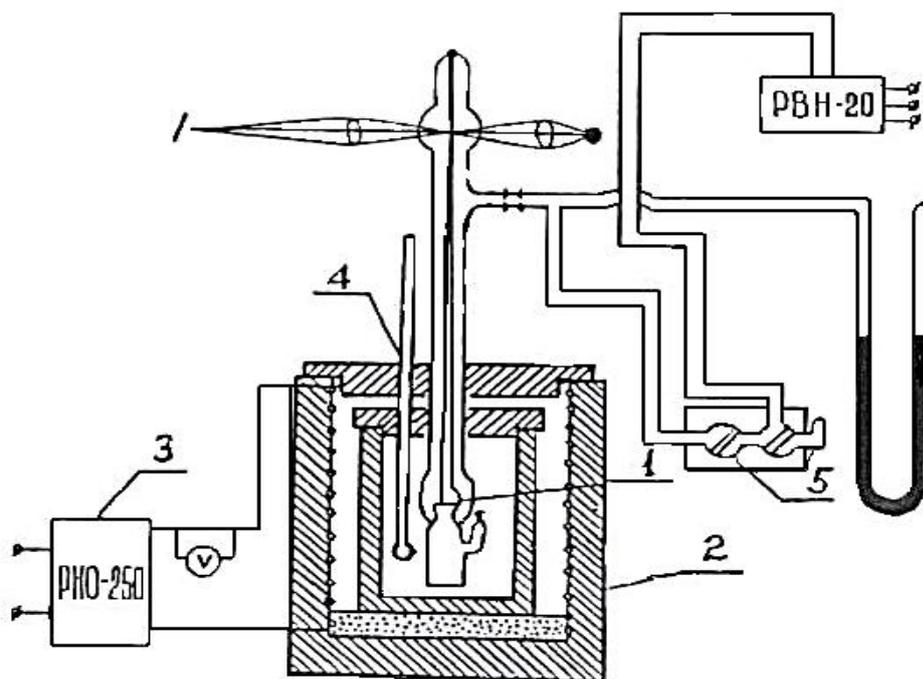
Важным преимуществом метода является возможность изучать замедляющиеся во времени процессы и достигать состояния равновесия. По кривым линиям зависимости температуры от давления пара можно охарактеризовать процессы, происходящие как в газовой фазе, так и в конденсированной фазе.

Схема мембранного нуль-манометра приводится на рисунке 2.8.

На рисунке 2.9 представлена схема тензиметрической установки, используемая в исследованиях для измерения давлений и компенсации.



**Рисунок 2.8.** Схема мембранного нуль - манометра: 1- мембрана; 2- мембранная камера; 3 - компенсационный объем; 4 – подвижный шток; 5 – дополнительный шток; 6 – игла; 7 – неподвижный шток; 8, 9 – отростки для заполнения и отбора исследуемого вещества; 10 – отросток для герметизации мембранной камеры; 11 – отросток для откачки.



**Рисунок 2.9.** Схема тензиметрической установки (1 – мембрана; 2 – электропечь; 3 – автоматический регулятор температуры; 4 – термометр; 5 – схема вакуумирования).

#### **2.4. Выделение урановых концентратов из рассолов, дренажных и технических вод**

Представляет интерес выделение урана из шахтных и технических вод месторождения Киик-Тал и г. Истиклол Республики Таджикистан. Важное значение имеет выделение урана из рассолов рапы озера Сасык-Куль, где содержание урана составляет от 30 до 40 мг/л.

Шахтные воды Киик-Тала содержат 20-25 мг/л урана и безвозвратно дренируются в землю, загрязняя почву. При эффективной технологии сорбции урана из этих вод можно получить 1-2 тонн/год закиси-оксида урана.

Технические воды г. Истиклола содержат от 10 до 70 мг/л урана, которые близки к промышленной добыче урана.

Это обстоятельство актуализирует проблему гармонизации программы мониторинга окружающей среды, а также необходимость разработки эффективной технологии переработки отходов и технических вод, содержащих уран.

В целом, в г. Истиклол накоплено уникальное урановое наследие Советского Союза, которое даёт возможность постановки ряда научно-исследовательских работ [123-135].

Разнообразие уранового наследия г. Истиклол: хвостохранилищ, забалансовых руд, отвалов, отходов после кучного выщелачивания («Фабрика бедных руд» - ФБР), шахтных и дренажных вод вынуждает принять экстренные меры по решению экологических проблем города.

В настоящей работе выделены урановые концентраты из шахтных, технических вод и рассолов рапы озера Сасык-Куль.

Химический анализ урансодержащих вод проводили различными методами, в том числе, методом абсорбции гамма-излучения, весовым и титриметрическим методами, разработанными в Агентстве по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана.

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для определения фаз после выпаривания рассола озера Сасык-Куль. Для РФА использовали аппарат ДРОН-3 с программным обеспечением.

*Извлечение урана из рассола озера Сасык-Куль.* В рассоле озера Сасык-Куль содержится 40 мг/л урана, pH-9.2 (рассол был представлен сотрудниками Главного геологоуправления при Президенте Республики Таджикистан).

Методика выделения урана из рассола разработана в работе [67].

На рисунке 2.10 приведены спектры остатка соли после выпаривания.

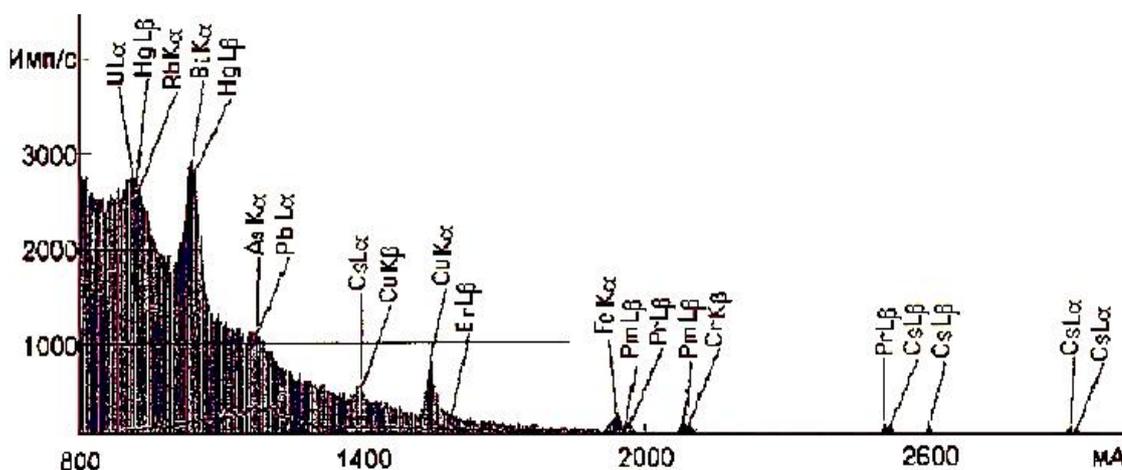


Рисунок 2.10. Спектр остатка соли после выпаривания.

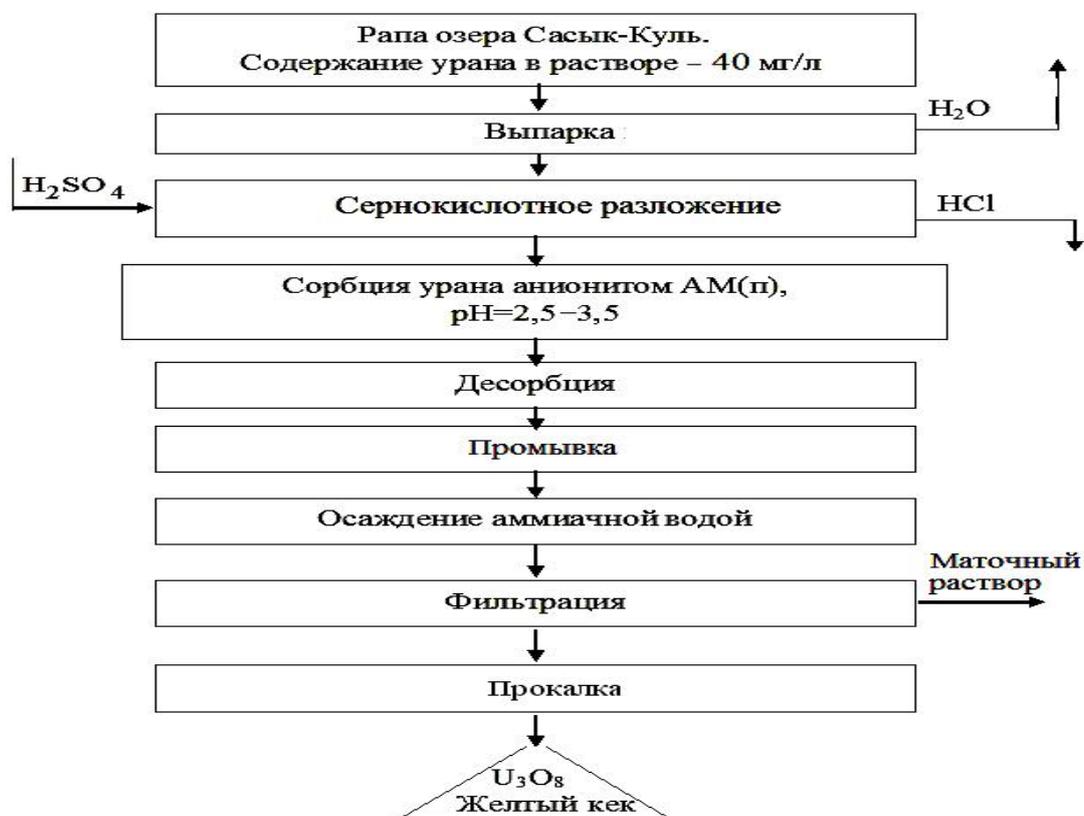
Разработана принципиальная технологическая схема выделения урана из рассола озера Сасык-Куль (рисунок 2.11).

Обобщая данные работ [64-67] по извлечению урановых концентратов из технических, шахтных и дренажных вод, составлена таблица 2.1, где видно, что максимальные количества урана содержатся в рапе озера Сасык-Куль и в дренажных водах Киик-Тал, которые являются перспективными для промышленного выделения урана.

**Таблица 2.1**

Характеристика урансодержащих вод и сорбции урана.

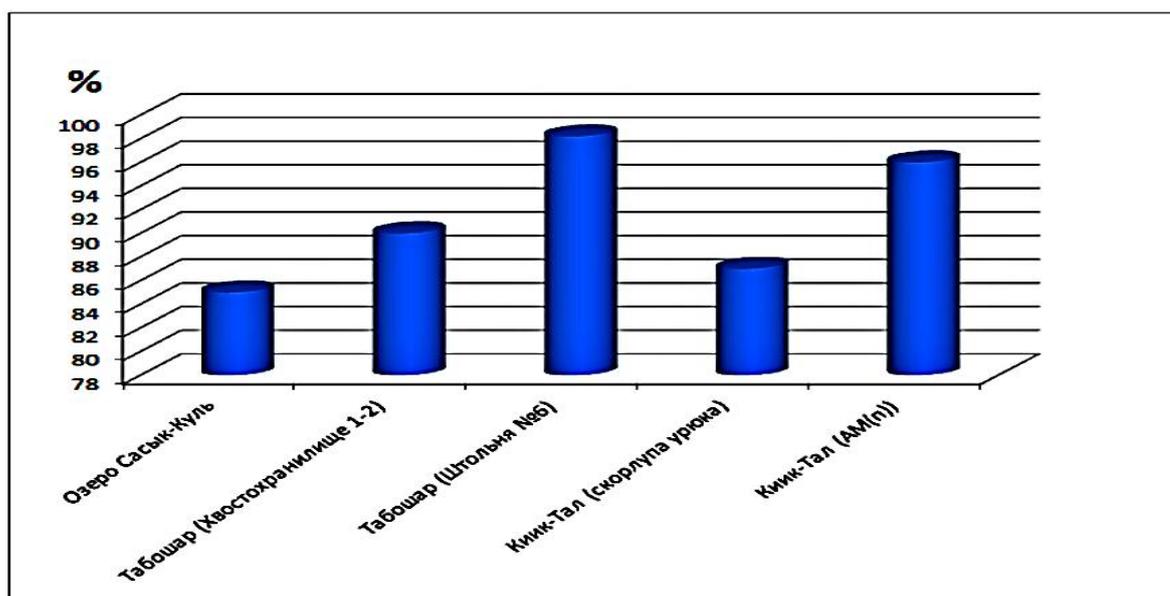
Тип технических вод	Содержание урана, мг/л	Сорбент	Степень извлечения урана, %
Озеро Сасык-Куль	40	АМ(п)	85
Табошар (Хвостохранилище 1-2)	10	АМ(п), гематит и пиролюзит	90
Табошар (Штольня №6)	2	АМ(п)	98.2
Киик-Тал	25	Скорлупа урюка	87
Киик-Тал	25	АМ(п)	96



**Рисунок 2.11.** Принципиальная технологическая схема выделения уранового концентрата из рапы озера Сасык-Куль.

На рисунке 2.12 представлена гистограмма степени извлечения урана из различных дренажных вод.

Физико-химическими методами определён химический состав урансодержащих вод и показана перспективность переработки уранового рассола озера Сасык-Куль с выделением уранового концентрата. Найдены оптимальные параметры сорбции урана из шахтных и дренажных урансодержащих вод с использованием сорбента из местных сырьевых материалов.



**Рисунок 2.12.** Степени извлечения урана из различных урансодержащих вод Таджикистана.

## **2.5. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов горнорудной промышленности**

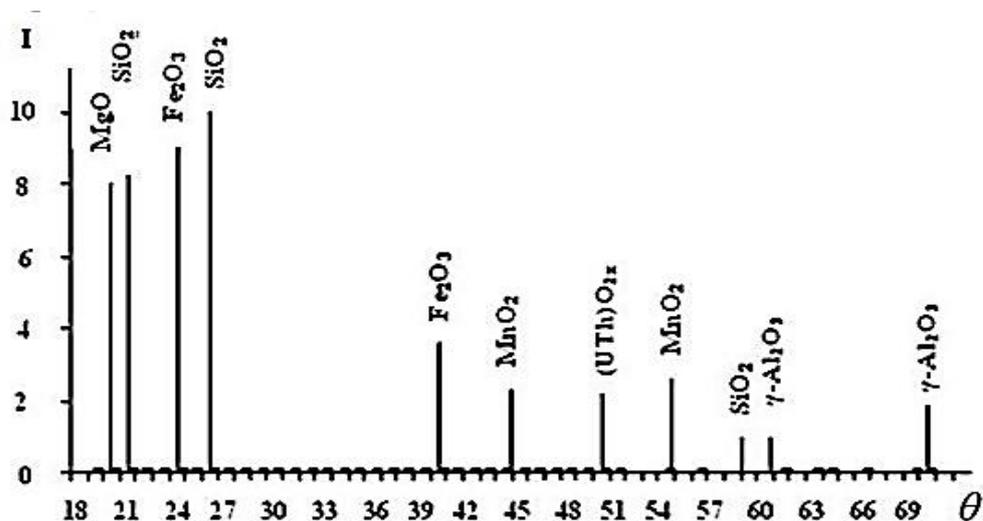
Используя данные работы [123], изучены возможности и экономическая целесообразность переработки отходов прошлых лет и найдены пути получения уранового концентрата из урановых хвостохранилищ.

Проблемы отходов урановых промышленности, которые образовались 50-х гг. прошлого столетия, многими авторами [124-136] решены разработками в области вторичной переработки отходов и путём рекультивации урановых хвостохранилищ.

В настоящее время проблема радиоактивных отходов успешно решается их вторичной переработкой, которая решает одновременно несколько вопросов – во-первых, позволяет получать урановые концентраты и, во-вторых, утилизирует имеющиеся ураносодержащие отходы. С целью получения уранового концентрата с последующим получением урановых соединений нами анализированы результаты предыдущих работ и найдены условия получения  $U_3O_8$ .

Приводятся результаты, касающиеся переработки отходов ураносодержащего техногенного хвостохранилища "Карта 1-9" города Бустон, а также ураносодержащих отходов хвостохранилищ Адрасман и Гафуровского.

Вначале наших исследований была проведена оценка возможности переработки ураносодержащих отходов, и оценка показала перспективность вторичной переработки ураносодержащих отходов техногенного хвостохранилища "Карта 1-9" города Бустон. Для определения минералогического состава материала хвостохранилища "Карта 1-9" был использован метод рентгенофазового анализа (РФА) и приведён на рисунке 2.13 [137].



**Рисунок 2.13.** Шрихдифрактограмма проб отходов ураносодержащего техногенного хвостохранилища "Карта 1-9" города Бустон.

На основании кинетических исследований и установленных оптимальных параметров разработана обобщённая схема технологических процедур переработки ураносодержащих отходов (рисунок 2.14).

В таблице 2.2 приведены результаты выделения урана из ураносодержащих отходов техногенных хвостохранилищ, используя результаты работ [67].

**Таблица 2.2**

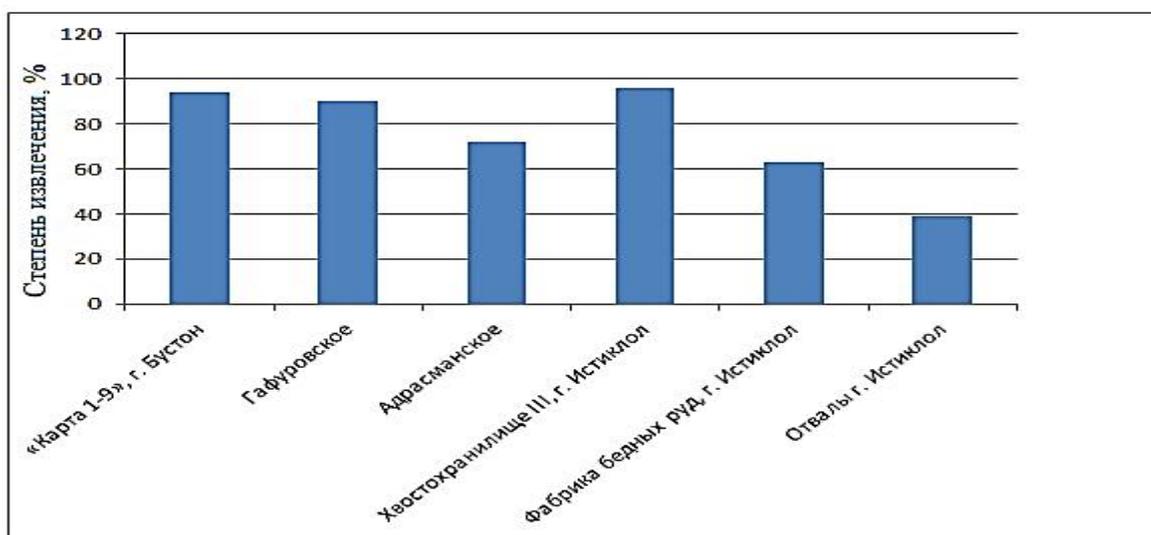
Извлечение  $U$  из ураносодержащих отходов техногенных хвостохранилищ кислотным разложением.

Хвостохранилища	Оптимальные параметры			Извлечение $U$ , %
	$T$ , °C	$\tau$ , час	Расход кислоты, кг/т	
«Карта 1 – 9», г. Бустон	65 – 70	6	80,0	93,85
Гафуровское	70	6	100	89,9
Адрасман	65 – 70	7	200	72,1
Хвостохранилище III, г. Истиклол	75	7	80,0	95,9
Фабрика бедных руд, г. Истиклол	75	7,5	80,0	63,1
Отвалы г. Истиклол	75	8	80,0	38,9



**Рисунок 2.14.** Обобщённая схема технологических процедур переработки ураносодержащих отходов.

Был проведён сравнительный анализ извлечения урана из различных техногенных ураносодержащих хвостохранилищ, расположенных на территории Таджикистана, результаты которого обобщены на рисунке 2.15. На основании диаграммы рисунка 2.15 можно заключить, что максимальные извлечения урана возможны из хвостохранилища г. Истиклол (96%) и хвостохранилища г. Гафуров (90%). В связи с тем, что ураносодержащие отходы являются карбонатными, их переработку перспективнее проводить с использованием щелочного метода извлечения урана в виде  $U_3O_8$ . Отходы остальных хвостохранилищ являются сульфатными, исходя из чего их перспективнее перерабатывать методами кислотного выщелачивания.



**Рисунок 2.15.** Извлечение урана ( $U_3O_8$ ) из техногенных ураносодержащих хвостохранилищ Таджикистана.

На основании физико-химических исследований извлечения урана из отходов (хвостохранилищ):

- исследовано сернокислотное разложение отходов хвостохранилищ: «Карта 1-9» г. Бустона, Гафуровского и г. Истиклол, а также щелочное выщелачивание хвостохранилища Адрасман;

- найдены оптимальные параметры извлечения урана и приведены принципиальные технологические схемы получения закиси-оксида урана -  $U_3O_8$ .

## 2.6. Получение уранильных соединений

Получение уранил-сульфата. После нейтрализации растворов получают  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Полученный диуранил аммония подвергают прокалке при 600-900°C с дальнейшим получением закиси-оксида урана (оксид урана(VI)-диурана(V) -  $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Как правило, выход продукта составляет более 90%.

$\text{U}_3\text{O}_8$  является конечным продуктом гидрометаллургического производства урана. После очистки от примесей  $\text{U}_3\text{O}_8$  подвергают растворению при нагревании в серной кислоте с концентрацией 60%, затем из разбавленных сернокислых растворов осаждением получают  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Содержание основного вещества составляет 98.3%.

Получение уранил-ацетата – марки «ХЧ» – перекристаллизовывали из водных растворов, содержащих до 10% уксусной кислоты и из прозрачных растворов кристаллизовали  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Получение уранил-нитрата –  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Нитрат уранила получали из триоксида урана по реакции:



Кристаллогидрат нитрата тория –  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Содержание более 98% основного вещества.

## 2.7. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении урансодержащих материалов серной кислотой

В работах [136-138] изучены процессы разложения урансодержащих отходов серной кислотой, найдены оптимальные условия процессов разложения кислотами и предложены принципиальные технологические схемы переработки урансодержащих отходов.

Для урансодержащих отходов, которые содержат различные минералы, проведены термодинамические оценки процессов разложения урановых материалов серной кислотой [69, 139, 140].

Результаты расчётов термодинамических характеристик разложения урансодержащих руд серной кислотой указывают на вероятность протекания

процесса в стандартных условиях. В работе [69] приведены результаты влияния температуры на значения энергии Гиббса рассматриваемых процессов. Повышение температуры способствует разложению минералов ураннит, альбит, пирит, мусковит, которые содержатся в указанной руде. Найдены значения энергии Гиббса для соответствующих реакций.

*Химический анализ и методика эксперимента.* Для изучения физических и химических характеристик ураносодержащих материалов проведён ряд исследований. Химическим методом анализа был определён состав ураносодержащих материалов (таблица 2.3). Для химического анализа ураносодержащих материалов использован метод комплексонометрии – для определения урана, метод пламенной фотометрии – для определения щелочных металлов, весовой метод и др. Содержания железа и алюминия определяли с использованием титриметрического метода по трилону Б. Количественное содержание оксида кремния определили гравиметрическим методом. Показано, что содержание урана в рудных материалах является достаточным, чтобы проводить их в промышленных масштабах.

**Таблица 2.3**

Минералы, входящие в состав ураносодержащих отходов.

Минералы	Содержание, %	
Пирит, уранинит, альбит, сфен, каолинит, уранофан, кварц	$U - 0,033$	$Ti_2O - 0,3$
	$Cr - 0,064$	$MnO_2 - 0,088$
	$Pb - 0,283$	$Fe_2O_3 - 3,27$
	$V - 0,021$	$Al_2O_3 - 12,4$
	$Cu - 0,064$	$Na_2O - 2,40$
		$SiO_2 - 81$

В таблице 2.4 на основе литературных данных приведены термодинамические характеристики отдельных минералов урановых материалов [139-140].

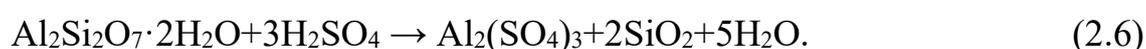
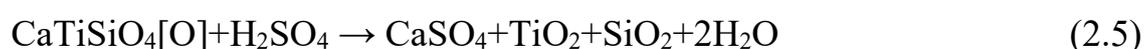
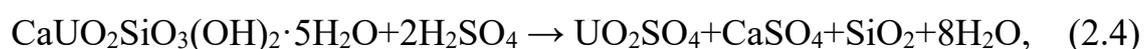
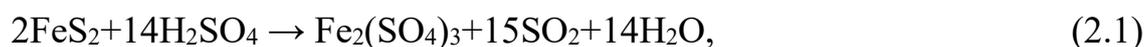
Таблица 2.4

## Термодинамические характеристики минералов урановых материалов

№	Соединения	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , кДж/моль · К	$Sp_{298}^0$ , Дж/моль · К
1.	UO <sub>2</sub> (тв)	1081,23	80,0	
2.	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] (тв)	3938,8	207,4	
3.	FeS <sub>2</sub> (тв)	163,18	53,0	62,2
4.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	814,2	157,0	138,9
5.	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (т)	4098,65	203,0	
6.	HNO <sub>3</sub> (ж)	174,14	155,0	
7.	CaTiSiO <sub>4</sub> O (т)	2600,56	173,0	
8.	CaSO <sub>4</sub> (р-р)	1454,06	40,0	
9.	TiSO <sub>4</sub> (р-р)	1601,4	173,3	
10.	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р-р)	1929,7	81,2	
11.	NO <sub>2</sub> (г)	33,5	240,0	
12.	H <sub>2</sub> O ж	285,8	70,0	75,3
13.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р-р)	1395,9	136,0	
14.	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (р-р)	3792,33	550,0	
15.	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (р-р)	2825,7	564,0	570**
16.	SO <sub>2</sub> (г)	296,8	248,2	40

\*\* - значение, полученное нами.

При взаимодействии серной кислоты с минералами урановых материалов возможны следующие реакции:



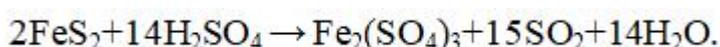
Как известно, основными функциями, характеризующими состояние системы, являются следующие термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Термодинамическое обоснование разложения минералов проведено с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исходное вещество}}^0$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta S_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исходное вещество}}^0$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

В качестве примера приведён расчёт для реакции (2.1):



а) вычисляем значение изменения энтальпии данной химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{хим. р-ции}} &= \Delta_f H_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (p-p)}^0 + 15\Delta_f H_{\text{SO}_2}^0 + 14\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\Delta_f H_{\text{FeS}_2}^0 - \\ &14\Delta_f H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = -2825.7 + 15(-296.8) + 14(-285.8) - 2(-163.2) - \\ &14(-814.2) = -2825.7 - 4452 - 4001.2 + 326.36 + 11398.8 = -11278.9 + \\ &11725.16 = 426.26 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Пересчитываем изменение энтальпии на 1 моль FeS<sub>2</sub>:

$$\Delta H_{\text{хим. реакции}} = 223.15 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

б) вычисляем значение изменения энтропии данной химической

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{хим. р-ции}} &= S_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (p-p)}^0 + 15S_{\text{SO}_2}^0 + 14S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2S_{\text{FeS}_2}^0 - 14S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = \\ &564 + 15 \cdot 248.2 + 14 \cdot 70 - 2 \cdot 53 - 14 \cdot 157 = \\ &564 + 3723 + 980 - 106 - 2198 = 5267 - 2304 = 2963 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Пересчитываем изменение энтропии на 1 моль FeS<sub>2</sub>:

$$\Delta S_{\text{хим. р-ции}} = 1481.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

в) вычисляем значение изменения теплоёмкости данной химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta C_p_{\text{хим. р-ции}} &= C_p_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (p-p)}^0 + 15C_p_{\text{SO}_2}^0 + 14C_p_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2C_p_{\text{FeS}_2}^0 - 14C_p_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = \\ &(570 + 15 \cdot 40 + 14 \cdot 75.3) - (2 \cdot 62.2 + 14 \cdot 138.9) = 2224 - 2069 = 155 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Пересчитываем изменение теплоёмкости на 1 моль FeS<sub>2</sub>:

$$\Delta C_{p_{\text{хим. р-ции}}} = 77.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

г) вычисляем изменение стандартного значения энергии Гиббса реакции (2.1) без учёта изменения теплоёмкости:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{хим. реакц}}^0 &= \Delta H_{\text{хим. реакц}} - \Delta S_{\text{хими. реакц}}^0 = 223.15 - 298 \cdot 1. = 223.15 - 441.49 = \\ &= -218.34 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \end{aligned}$$

а с учётом изменения теплоёмкости компонентов реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{хим. реакц}}^0 &= \Delta H_{\text{хим. реакц}} - 298 \Delta S_{\text{хим. реакц}}^0 + \Delta C_{p_{\text{хим. реакц}}}^0 = -218,34 + 298 \cdot 0,0775 \\ &= -218,34 + 23,1 = -195,24 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Из-за отсутствия значения теплоёмкости многих компонентов рассматриваемых систем и незначительного её влияние на термодинамические характеристики рассматриваемых процессов дальнейшие расчёты проведены без учёта изменения теплоёмкости. Рассчитанные термодинамические характеристики приведены в таблицах 2.5 и 2.6. Термодинамические характеристики реакции (2.4) не рассчитаны, так как отсутствуют сведения для урансодержащего материала состава  $\text{CaUO}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

По значениям энергии Гиббса (таблица 2.5) можно утверждать, что наибольшую термодинамическую вероятность протекания имеет процесс (2.6) и затем уранинит по уравнению (2.2).

**Таблица 2.5**

Расчёт стандартных термодинамических характеристик реакций при взаимодействии минералов урановых материалов с серной кислотой

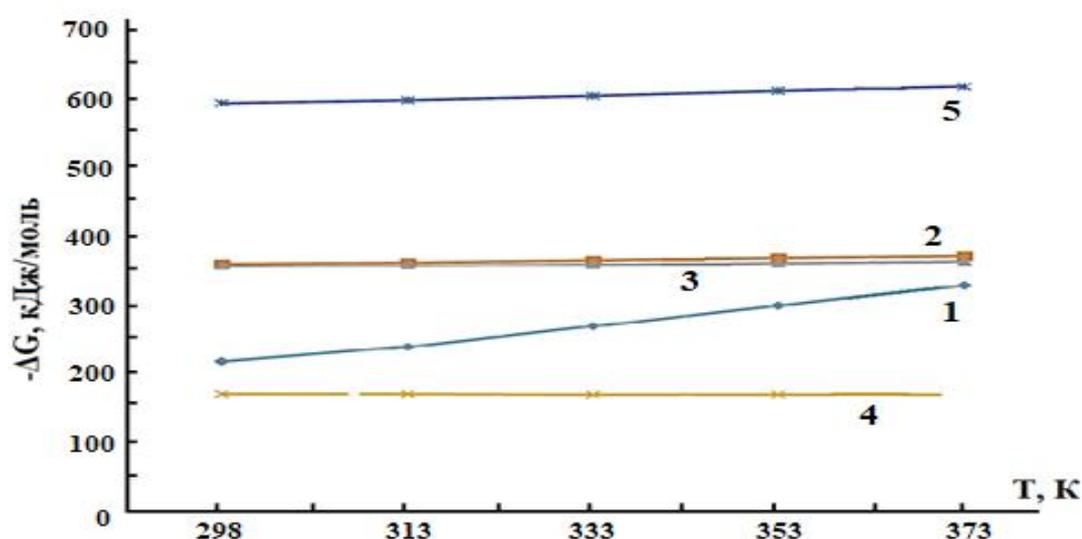
Реакции	$-\Delta H_{298}^0,$ кДж/моль	$\Delta H_{298}^0,$ Дж/моль · К	$-\Delta G,$ кДж/моль
(2.1)	223,15	1480	218,34
(2.2)	314,6	154,01	360,5
(2.3)	331,37	87,1	357,33
(2.5)	176,31	-17,24	171,16
(2.6)	501,95	310	594,33

В таблице 2.6 приведены значения энергии Гиббса в зависимости от температуры, в узком интервале, для возможных процессов. Графики изменения данной зависимости рассмотренных процессов, приведённые на рисунке 2.16, показывают, что повышение температуры оказывает положительное влияние только для растворения пирита (уравнение (2.1)).

**Таблица 2.6**

Значения энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) при различных температурах в реакциях (2.1)-(2.6)

№ реакции	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta G_{313}^0$	$-\Delta G_{333}^0$	$-\Delta G_{353}^0$	$-\Delta G_{373}^0$
(2.1)	218,34	240,2	269,84	299,44	329,04
(2.2)	360,5	362,8	365,88	368,96	372,04
(2.3)	357,33	358,60	360,34	362,08	363,82
(2.5)	171,16	170,93	170,58	170,24	169,89
(2.6)	594,33	598,98	605,18	611,38	617,58



**Рисунок 2.16.** Зависимость изменения  $\Delta G$  от температуры выщелачивания минералов, содержащихся в урансодержащих материалах (1 - пирит, 2 - уранинит, 3 - альбит, 4 - сфен, 5 – каолинит).

## 2.8. Заключение по второй главе

Экспериментальные исследования по проведению анализа ураносодержащих отходов уранового производства и ураносодержащих вод, по разработке методов выделения урановых концентратов из рассолов, дренажных и технических вод и получения уран-ториевых соединений осуществлены с помощью современных, прецизионных физико-химических методов, соблюдением нормативных требований Республики Таджикистан и использованием средств индивидуального дозиметрического контроля и защиты.

Приведены краткие характеристики использованных физико-химических методов. Химический анализ ураносодержащих концентратов из шахтных, технических вод и рассолов рапы озера Сасык-Куль проводили различными методами, в том числе, методом абсорбции гамма-излучения, весовым и титриметрическим методами, разработанными в Агентстве по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана. В рассоле озера Сасык-Куль содержится 40 мг/л урана, pH-9.2 (рассол был представлен сотрудниками Главного геологоуправления при Президенте Республики Таджикистан). Разработана принципиальная технологическая схема выделения урана из рассола озера Сасык-Куль. Найдены оптимальные параметры сорбции урана из шахтных и дренажных ураносодержащих вод с использованием сорбента из местных сырьевых материалов.

В результате обобщения сведений по извлечению урановых концентратов из технических, шахтных и дренажных вод сделано заключение, что максимальные количества урана содержатся в рапе озера Сасык-Куль и в дренажных водах Киик-Тал, которые являются перспективными для промышленного выделения урана.

С целью получения уранового концентрата с последующим получением урановых соединений нами анализированы результаты предыдущих работ и найдены условия получения  $U_3O_8$  из отходов «Карта 1-9» гг. Истиклол, Бустон, Гафуровского и Адрасманского хвостохранилищ. Отходы хвостохранилища

Адрасман являются карбонатным, поэтому для извлечения  $U_3O_8$  из их состава использовали щелочной метод, отходы остальных хвостохранилищ являлись сульфатными отходами, и для извлечения из них урана в виде  $U_3O_8$  и применялся метод кислотного разложения.  $U_3O_8$  является конечным продуктом гидрометаллургического производства урана.

После очистки от примесей  $U_3O_8$  подвергали растворению при нагревании в серной кислоте с концентрацией 60%, затем из разбавленных сернокислых растворов осаждением получали  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ . Содержание основного вещества составляет 98.3% [139, 140].

Уранилацетат (марки хч) получен перекристаллизацией из водных растворов, содержащих до 10% уксусной кислоты и из прозрачных растворов кристаллизовали  $UO_2(CH_3COOH) \cdot 2H_2O$ .

Уранил-нитрат –  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  - получен из триоксида урана по реакции:  $UO_3 + HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O$ .

Кристаллогидрат нитрата тория –  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  содержит более 98% основного вещества.

Проведён термодинамический анализ процессов разложения урановых и сопутствующих материалов серной кислотой.

## **ГЛАВА III. ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРАТА ТОРИЯ И УРАНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В данной главе диссертации приведены результаты изучения термического распада некоторых соединений тория и урана, полученные с помощью современных экспериментальных методов – тензиметрического с мембранным нуль-манометром, калориметрии, рентгенофазового анализа, дериватогравиметрии и микроскопического [139-152].

Термическое разложение соединений исследовали при создании двух условий (неравновесных и равновесных) и в двух режимах:

А) в неравновесных условиях, когда образец нагревается монотонно с определённой, заданной скоростью. Исследование проведено методами ДТГ, калориметрии и использованием метода тензиметрии с мембранным нуль-манометром.

Б) в условиях равновесия, когда образец выдерживается в изотермических условиях в течение определённого времени до достижения неизменности давления в системе. Исследование проведено методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии.

### **3.1. Термические и термодинамические свойства нитрата тория**

Исследование физико-химических свойств соединений актиноидов, в частности, для тория, имеет определённое научно-прикладное значение. Теоретический аспект исследования заключается в способности атомов тория к промотированию валентных электронов в  $d^3s$ - и  $d^2sp$ -состояниях и образовании прочных гибридных связей в комплексных соединениях, кристаллогидратах и двойных солях. Относительно малый радиус ( $r=0,105$  нм) и высокий эффективный заряд иона  $Th^{4+}$  способствуют образованию кристаллогидратов с большим числом координированных молекул воды ( $n=4-12$ ) [2, 62].

В прикладном аспекте исследователи проявляют интерес к соединениям тория в связи с усилением тенденции к ториевому топливному циклу. Торий широко используют в ядерных технологиях в качестве расщепляющего материала. Так, один из изотопов тория -  $^{232}\text{Th}$  имеет способность превращаться изотоп урана -  $^{233}\text{U}$ , то есть участвует в ядерной трансмутации, этот изотоп урана – уран-233 получен искусственным путём, он способен к быстрому расщеплению, в связи с чем его широко используют как один из компонентов ядерного топлива [132, 133].

Ториевый ядерный топливный цикл по сравнению с урановым топливным циклом является более предпочтительным в плане потенциальных преимуществ, у ториевого цикла физические и ядерные характеристики более улучшены, по сравнению с ураном торий является более доступным материалом, а также в ториевом цикле происходит образование меньших количеств плутония и представителей актинидной группы, таким образом, соблюдаются требования, касающиеся нераспространения ядерного оружия при использовании тория в большинстве легководных реакторов, которые являются традиционными атомными реакторами. Исходя из этих указанных причин, представляется актуальным исследование физико-химических свойств соединений тория [133].

После проведения анализа литературных источников, касающихся данной проблематики сделано заключение о том, что имеется недостаточное количество научных и практических разработок, касающихся ториевых соединений, не исследованы их процессы дегидратации и термического разложения, отсутствуют сведения, касающиеся протекания процессов дегидратации исходных образцов ториевых соединений тория, а также не исследован синтез безводного нитрата тория (IV) [62].

### **3.1.1. Особенности термического разложения кристаллогидрата**

#### ***нитрата тория - $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ и $Th(NO_3)_4$***

Данное исследование основано на получении результатов с помощью современного оборудования (синхронного термического анализатора) - дериватографа "Labsys Evo 1600", разработанного фирмой "Setaram Labsys Evo". Используя этот прибор, возможно проводить параллельно дифференциальную сканирующую калориметрию (ТГА–ДТА/ДСК, TG–DTA/DSC) и термогравиметрию, кроме того, данное оборудование является высокочувствительным с порогом до 0.01 мг, в комплектации оборудования также включён тепловой сенсор 3D (Calvet DSC). Анализ образцов осуществляется в высокотемпературной печи с повышением температур до 1600°C, печь имеет функции быстрого водного нагревания и быстрого охлаждения. Тепловой сенсор 3D (Calvet DSC) является высокочувствительным с порогом чувствительности до 0.5 мВ/мВт. Величина скорости нагревания/охлаждения в печи достигает 100°C в минуту при минимальной скорости нагревания/охлаждения, равной 0.1°C в минуту. В тепловом сенсоре находятся термопары, которые окружают исследуемый образец со всех сторон. При измерениях в газовых средах предусматривается образцы помещать в платиновые или корундовые тигли, объём которых составляет 0,1 мл. Имеется возможность изменения газовых сред при проведении исследований, а также атмосферного воздуха или проведения анализов в газовых средах водорода, азота, аргона, кислорода или гелия и их различных комбинаций. Образцы при исследованиях нагреваются с высокой скоростью, составляющей 10°C в минуту.

В рамках исследования была поставлена задача изучения свойств одного из ториевых соединений - кристаллогидрата нитрата тория (IV), а также термического разложения указанного соединения [ 141, 142, 148, 149 ]. Для кристаллогидрата нитрата тория (IV) была снята термограмма, на которой были проявлены несколько эндотермических эндоэффектов: первый - при 352-399 К, второй – при 400-420 К и третий – при 425-464 К, которые

свидетельствуют об удалении из соединения гидратированной воды (рисунок 3.1). Эффект, наблюдаемый в интервалах температур 476 К соответствует разложению нитрата тория, согласно следующему уравнению:



С целью определения строения кристаллов и комплексного изучения изменений, происходящих при нагревании кристаллогидрата нитрата тория (IV), применены рентгеноструктурный анализ (XRDynamic 500) и электронный микроскоп (SteREO Discovery.V8). Результаты исследования строения исходного кристаллогидрата нитрата тория (IV) электронной микроскопией (рисунок 3.2) показывают, что образец состоит из отдельных кристаллов с размерами от 0,2 до 0,5 мм.

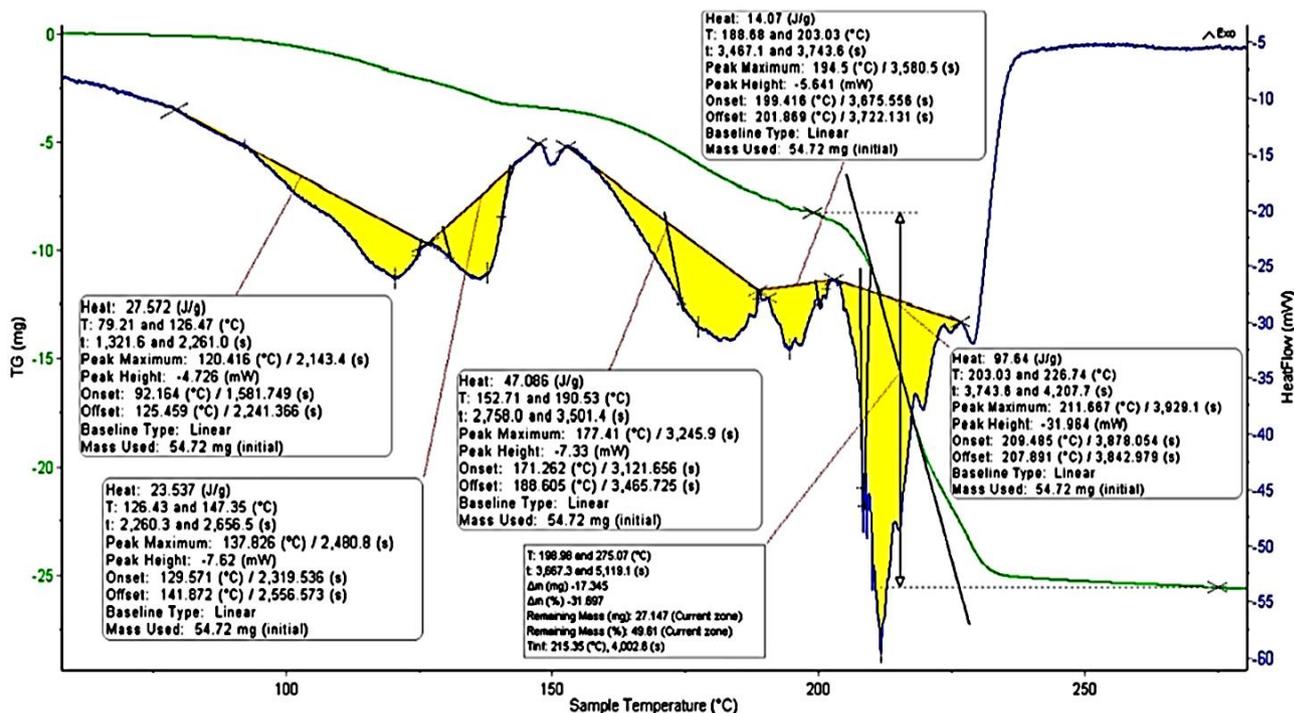
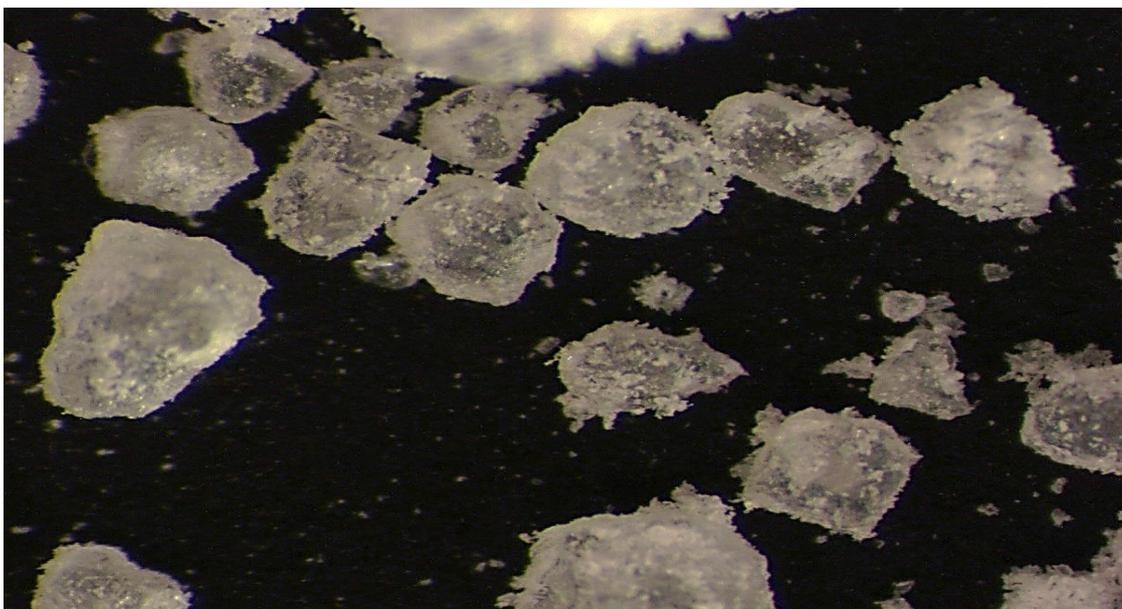
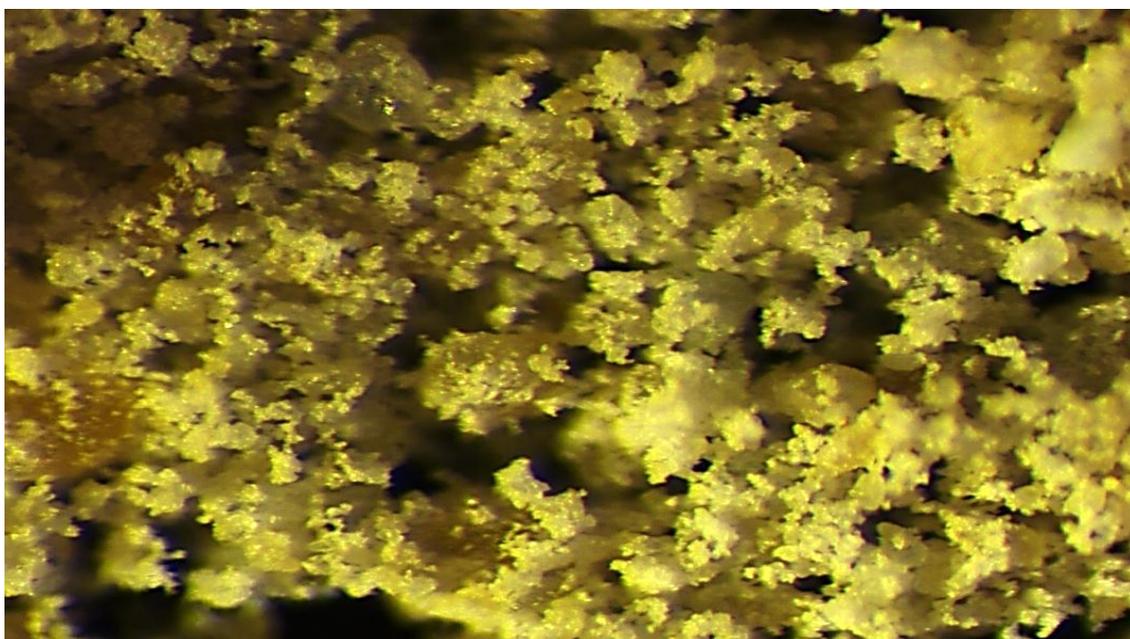


Рисунок 3.1. Термограмма распада кристаллогидрата нитрата тория (IV).



**Рисунок 3.2.** Кристаллы исходного кристаллогидрата нитрата тория (IV).

На рисунке 3.3 приведено изображение продукта, полученного при нагреве исходного образца до температуры 460 К и частичной его дегидратации. Наблюдается измельчение исходных кристаллов с размерами от 0,01 до 0,05 мм и их слияние.



**Рисунок 3.3.** Кристаллы продуктов частичной дегидратации кристаллогидрата нитрата тория (IV).

### 3.1.2. Термодинамические характеристики дегидратации кристаллогидратов нитрата тория (IV) $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$

Исходный образец кристаллогидрата нитрата тория (IV) исследовался методом рентгеноструктурного анализ (рисунок 3.4), также исследовались продукты частичной дегидратации исходного образца  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  (рисунок 3.5). Результаты, приведённые на рисунке 3.4, показывают, что кристаллы  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  имеют орторомбическую структуру с параметрами:  $a=11,1938 \text{ \AA}$ ;  $b=22,8934 \text{ \AA}$  и  $c=10,5840 \text{ \AA}$ .

Результаты, приведённые на рисунке 3.5, показывают, что в результате частичной дегидратации кристаллы  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  образуются, в основном, смеси кристаллогидратов  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ,  $Th(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$  с моноклинной структурой с параметрами,  $a=7,4471 \text{ \AA}$ ;  $b=17,5737 \text{ \AA}$ ;  $c=9,1920 \text{ \AA}$  и  $a=6,7826 \text{ \AA}$ ;  $b=11,7026 \text{ \AA}$  и  $c=13,7550 \text{ \AA}$ , соответственно.

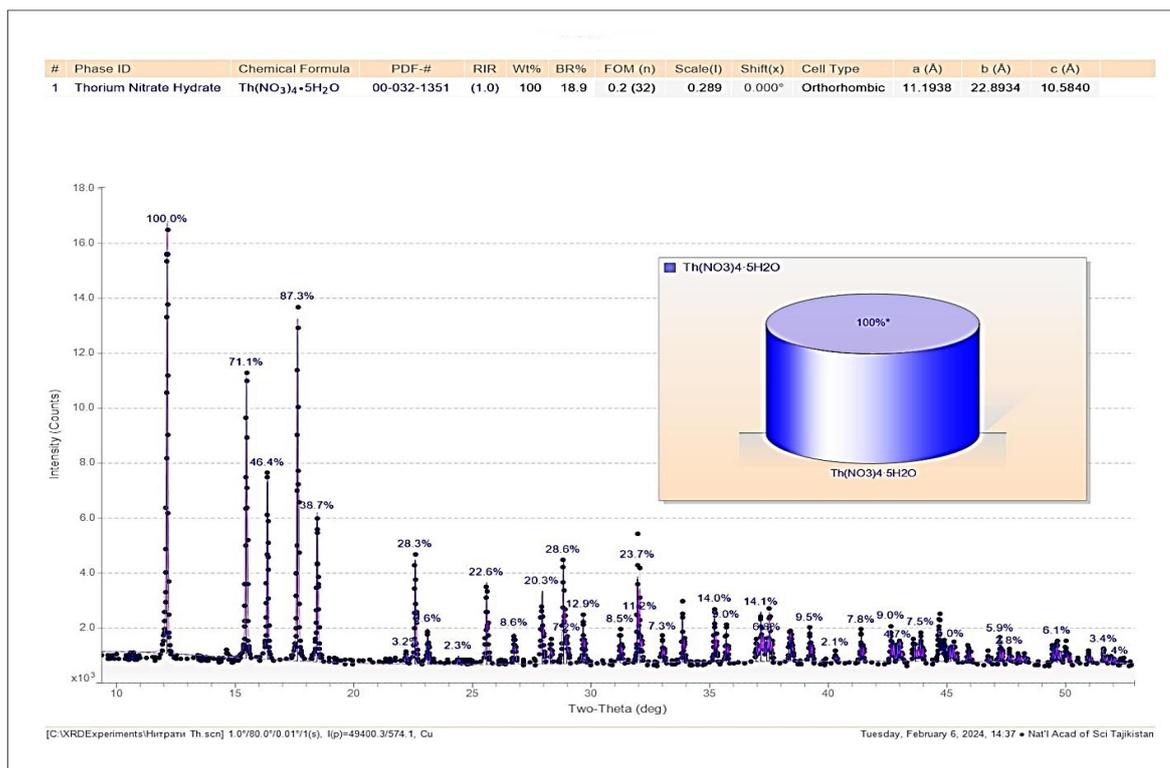
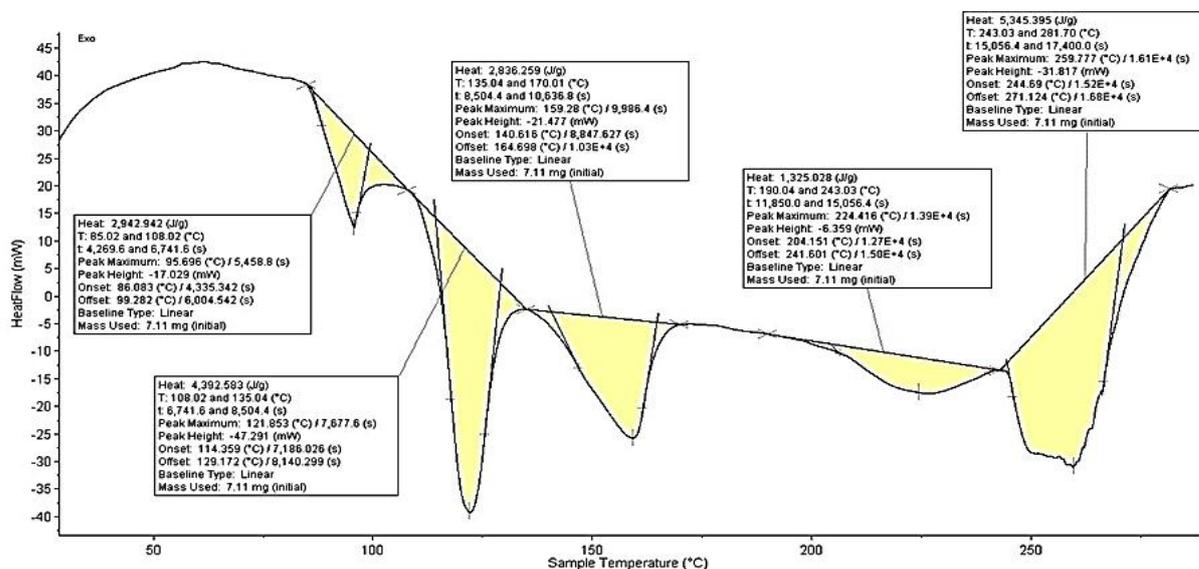


Рисунок 3.4. Дифрактограмма исходного кристаллогидрата  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ .



Предусмотрено парное использование ячеек – в одну помещается исследуемый образец, во вторую – образец сравнения. В ячейках давление может быть достигнуто до 100.0 Бар.

Калориметрические опыты, проведённые для изучения термического разложения кристаллогидрата нитрата тория (IV) (рисунок 3.6) проведены при скорости нагрева образца один градус в минуту. Как видно из рисунка 3.6, в рассматриваемом диапазоне температуры от 30 до 300°C при термическом разложении проявляются пять эндоэффектов: проявление первых четырёх эндоэффектов проявляется, соответственно, в температурных диапазонах (85-108)°C, (108-135)°C, (135-170)°C и (190-243)°C и, вероятно, их проявление связано с частичной дегидратацией кристаллогидрата. Следующий эффект, протекающий в более высоком температурном диапазоне от 243 до 282°C, характеризует полное термическое разложение исходного соединения - нитрата тория (IV).



**Рисунок 3.6.** Тепловые эффекты на ступенях нагрева кристаллогидрата нитрата тория (IV), полученные калориметрическим методом.

Параллельными опытами исследовалась дегидратация ториевого соединения -  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  - кристаллогидрата нитрата тория (IV), а также для исходного нитрата тория  $Th(NO_3)_4$  исследовался его термический

распад, исследования проводили с использованием метода тензиметрии с мембранным нуль-манометром [ 25-27 ] .в неравновесных условиях с целью подбора условий проведения экспериментов и сопоставления результатов с данными, полученными методами ДТГ и калориметрии. Число ступеней процесса, в целом, совпадают с числом ступеней при исследовании методами ДТГ и калориметрии, но температуры протекания отдельных ступеней зависят от скорости нагрева образца.

Для определения термодинамических характеристик процессов нужны данные, которые получают тензиметрическим методом в условиях равновесия. Достижение равновесных условий достигается следующим образом: на барограмма была получена в изотермических условиях при выдержке каждой фигуративной точки в течение 30 часов и более, и были получены зависимости, характеризующие изменение давления пара от температуры для каждого образца. Равновесными были приняты такие условия системы, когда давление пара сохранялось стабильным в течение 4-х часов при постоянной температуре. Также условия равновесности системы параллельно контролировали при охлаждении мембраны, т.е. при обратном ходе барограммы. Первые две ступени термического разложения кристаллогидрата  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  характеризовались полным совпадением барограммы при прямом (нагрев) и обратном (охлаждение) ходе. В следующих трёх степенях процесса наблюдалось значительное снижение в системе давления при обратном ходе барограммы по сравнению с линиями, характеризующими простое газовое расширение. Однако не удалось достичь для барограммы полного совпадения её прямого и обратного хода. Результаты пяти опытов по измерению давления пара процесса парообразования  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  методом тензиметрии приведены в таблице 3.1. Динамика изменения давления процесса парообразования изображена на рисунке 3.7. На основании рисунка 3.7 можно сделать заключение, что процесс парообразования  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  включает пять ступеней. Для каждой из пяти ступеней определены температурные диапазоны протекания, которые

определялись на основании прямых линий газового расширения, которые указывали на окончание одной из ступеней и начале следующей ступени.

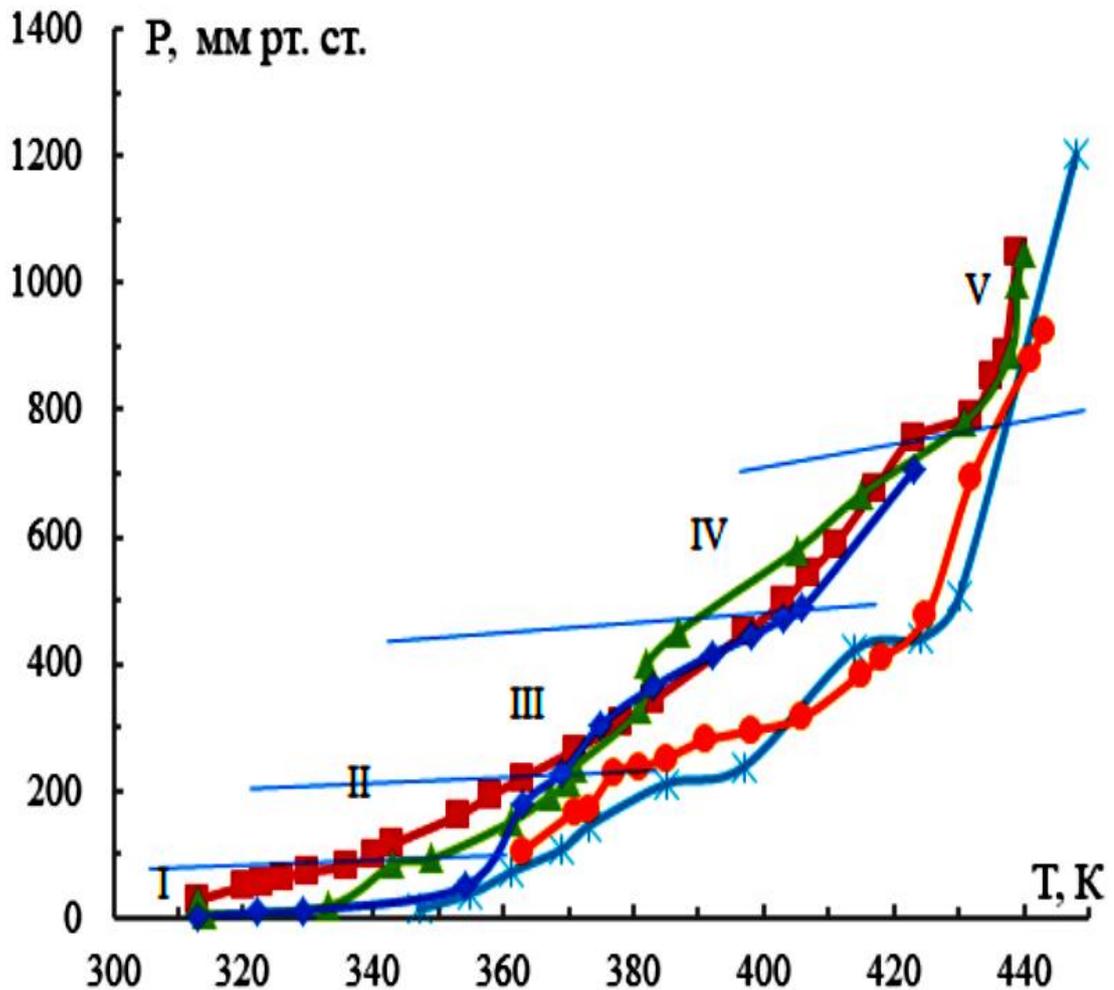


Рисунок 3.7. Барограмма процесса парообразования  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ .

Для каждой из отдельных ступеней процесса парообразования давление пара определялось вычитанием давления, имеющегося на каждой из предыдущих ступеней. Затем экспериментальные данные, полученные по изменению давления пара от температуры процесса, преобразовывали в логарифмические зависимости  $\lg P$  от обратной температуры, эти зависимости являлись прямолинейными, и значения давления пара и температуры обобщаются в таблице 3.2.

Таблица 3.1

Давление парообразования кристаллогидрата нитрата тория -  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 

<i>T, К</i>	<i>P, мм рт. ст.</i>										
Опыт 1				Опыт 3				Опыт 5			
363	106	406	316	347	14	397	239	313	29	407	543
371	168	415	385	355	39	414	423	320	50	411	589
373	172	418	409	361	72	424	440	323	56	419	674
377	230	425	475	369	109	430	506	326	64	426	757
381	238	432	693	373	145	448	1203	330	73	432	792
385	252	441	881	385	212			336	82	435	853
391	280	443	923	Опыт 4				340	99	437	887
398	295			314	5	379	400	343	117	439	1047
Опыт 2				333	19	383	452	353	162		
313	3	383	364	343	68	403	580	361	193		
322	9	392	415	349	82	415	668	367	221		
329	12	398	444	361	151	427	782	371	265		
354	50	403	472	367	192	438	890	374	307		
363	180	406	488	370	216	439	998	376	343		
369	229	423	705	371	239	440	1050	397	448		
375	305			377	329			401	498		

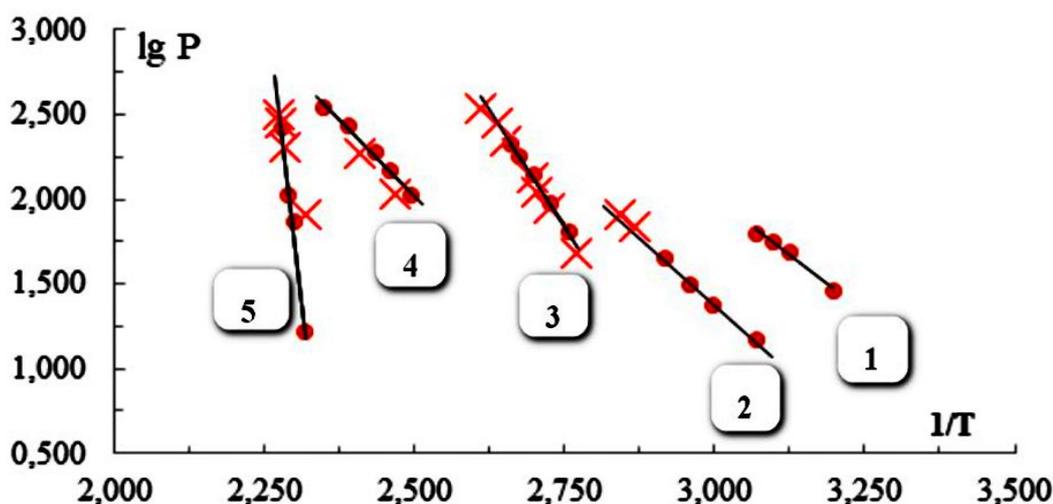
Таблица 3.2

Данные  $lgP$  от обратной температуры, вычисленные для пяти ступеней парообразования соединения  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$

Т, К	Р. общ.	1/T	LgP	Т, К	Р. общ.	1/T	LgP
Первая ступень				Третья ступень			
313	29	3,195	1,462	361	48	2,770	1,681
320	50	3,125	1,699	367	88	2,725	1,944
323	56	3,096	1,748	370	111	2,703	2,045
326	64	3,067	1,806	371	133	2,695	2,124
Вторая ступень						377	221
349	68	2,865	1,833	379	285	2,639	2,455
352	82	2,841	1,914	383	342	2,611	2,534
326	15	3,067	1,176	363	65	2,755	1,813
334	24	2,994	1,380	367	97	2,725	1,987
338	32	2,959	1,505	371	140	2,695	2,146
343	45	2,915	1,653	374	181	2,674	2,258
Четвёртая ступень				Пятая ступень			
403	112	2,481	2,049	427	82	2,342	1,914
415	190	2,410	2,279	438	200	2,283	2,301
401	107	2,494	2,029	439	282	2,278	2,450
407	150	2,457	2,176	440	320	2,273	2,505
411	191	2,433	2,281	432	17	2,315	1,230
419	274	2,387	2,438	435	75	2,299	1,875
426	356	2,347	2,551	437	107	2,288	2,029
				439	265	2,278	2,423

Таким образом, были получены экспериментальные результаты для всех ступеней парообразования кристаллогидрата нитрата тория, с использованием метода наименьших квадратов и  $t$ -коэффициента Стьюдента. Экспериментальные результаты получены с доверительным уровнем, составившим  $>95\%$ . Полученные результаты обработки данных этого

исследования на каждой ступени парообразования соединения  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  позволили установить закономерности их изменения для каждой ступени, которые отражены на рисунке 3.8.



**Рисунок 3.8.** Зависимость  $lgP$  от обратной температуры ступеней парообразования кристаллогидрата нитрата тория -  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ .

Для всех прямых линий согласно полученным экспериментальным уравнениям, которые приводятся в таблице 3.3 также для всех пяти ступеней парообразования кристаллогидрата нитрата тория -  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  экспериментально вычислялись их термодинамические характеристики - значения энтальпии ( $\Delta H$ , кДж/моль), энтропии ( $\Delta S$ , Дж/моль · К) и энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ). Таблица 3.3 одновременно содержит экспериментально рассчитанные значения доверительных уровней ( $R^2$ ) для каждой из ступеней дегидратации кристаллогидрата нитрата тория и термического распада  $Th(NO_3)_4$ . Рассчитанные значения термодинамических характеристик обобщаются в таблице 3.4. В вычислениях учитывалась величина давление пара ( $P$ , атм.), которую вычисляли следующим образом:  $B = B' - 2.881$ .

Таблица 3.3

Уравнения прямых линий ступеней дегидратации  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  и термического разложения  $Th(NO_3)_4$ .

Процесс	№ ступеней	$\Delta T$ , К	Коэффициенты уравнений прямых линий $LgP=B-A/T \cdot 10^3$		$R^2$
			A	B	
Дегидратация	I	300-325	2,728	10,194	0,977
	II	330-350	3,134	10,780	0,996
	III	350-390	5,438	16,800	0,999
	IV	400-425	2,656	9,380	0,994
Разложение	V	427-440	31,137	73,348	0,976

Таблица 3.4

Условия и результаты исследования дегидратации  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  (а) и термического разложения  $Th(NO_3)_4$  (б).

ДТГ								Тензиметрия		
Процесс	Ступени	$\Delta T$ , К	n	Изменение массы, $\Delta m$ , %			$\Delta H$ , кДж/моль	Термодинамические характеристики ступеней		
				Опыт	Теори	Расхождение		$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
(а)	I	343-399	1	3,05	3,16	-3,5	15,71	12,98	33,46	3,00
	II	399-420	1	3,05	3,16	-3,5	13,42	15,12	38,50	3,65
	III	426-462	2	6,10	6,32	-3,5	26,85	24,83	63,45	5,92
	IV	463-476	1	3,09	3,16	-2,2	8,02	12,11	42,86	0,66
(б)	V	476-550	1	31,7	46,3	-31,5	55,67	58,27	130,1	19,51

**Примечание:** n – число дегидратированных молей воды;  $\Delta H$  и  $\Delta G$  - кДж/моль;  $\Delta S$  - Дж/моль·К.

Термическое разложение  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  исследовано двумя независимыми экспериментальными методами – деривативной термогравиметрии и тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Результаты исследования показывают, что процесс протекает в пяти ступенях.

Как видно из таблицы 3.3, значения начала и интервала температур ступеней процесса, полученные экспериментальными методами, сильно отличаются.

Данные, полученные методом тензиметрии на 50-70 градусов ниже, чем по методу ДТГ. Возможно, это связано с неравновесными условиями проведения экспериментов по методу ДТГ, когда скорость нагрева образца составляла 1-10 градусов в минуту.

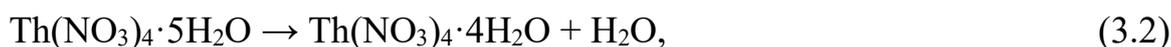
Методом тензиметрии установлено, что все ступени термического разложения  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  являются замедленными во времени. Равновесие в системах достигается в течение более 30 часов времени изотермической выдержки.

Экспериментальные значения изменения массы исследованных образцов  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  (таблица 3.4), определённые методом ДТГ, для первых четырёх ступеней процесса дегидратации хорошо совпадают с расчётными величинами, что позволило определить число отделённых молей воды из кристаллогидрата. Заметное расхождение наблюдается между экспериментальным значением изменения массы в термическом разложении  $Th(NO_3)_4$ , которое составляет  $\Delta m_{пр.} = 17,3$  мг, что составляет 31,6% массы исходного образца ( $m_{пр.} = 54,7$  мг). Теоретические расчёты показывают, что для термического разложения  $Th(NO_3)_4$  (3.1) изменение массы исходного образца должно составить 46,31%. Заметное расхождение данных, возможно, обусловлено протеканием реакций между побочными продуктами при высокотемпературном гидролизе между компонентами системы.

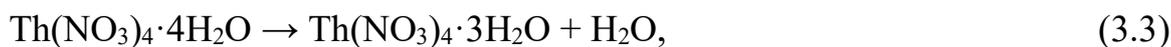
Значения энтальпии ступеней дегидратации  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  и термического разложения  $Th(NO_3)_4$  (таблица 3.4), полученные двумя методами – ДТГ и тензиметрии, согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента.

На основе полученных сведений можно предположить следующую схему дегидратации кристаллогидрата  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ :

- на первой ступени интервал температур  $\Delta T = (300-325)$  К и протекает следующая химическая реакция:



- вторая - при  $\Delta T = (330-350)$  К по схеме:



- третья - при  $\Delta T = (350-390)$  К по схеме:



- четвёртая - при  $\Delta T = (400-425)$  К по схеме:



На пятой ступени происходит термическое разложение  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , которое соответствует следующей химической реакции:



Образование газа - оксида азота (IV) в мембранной камере наблюдается визуально.

Таким образом, установлены интервал температур и схемы реакций при протекании четырёх ступеней дегидратации  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и термического разложения  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в условиях равновесия. Установлено, что температуры, характеризующие начала каждой из ступеней процессов в условиях равновесия при использовании тензиметрического метода, смещаются в среднем на  $50-70^\circ\text{C}$  в более низкие температуры сравнительно с результатами, полученными при ДТГ. Таким образом, определено, что термодинамические характеристики всех пяти ступеней для дегидратации кристаллогидрата нитрата тория -  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и его дальнейшего термического распада, а также термического распада соединения нитрата тория -  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в условиях равновесия являются взаимно согласованными.

Для разложения нитрата тория (IV) также исследованы изменения зависимости  $LgP$  от обратной температуры [68] и получено уравнение барограммы процесса, которое графически представляет собой прямую линию:

$$LgP = (6.05 \pm 0.7 - \frac{(2.85 \pm 0.03)}{T}) \cdot 10^3 \quad (3.7)$$

в температурном диапазоне от 430 до 470 К.

Затем согласно уравнению (3.7), с учётом количества молей образовавшихся в процессе реакций газообразных продуктов вычислялись

термодинамические характеристики распада нитрата тория (IV), и были получены следующие результаты:

$$\Delta H_T^0 = 273.1 \pm 8.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S = 579.6 \pm 17.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

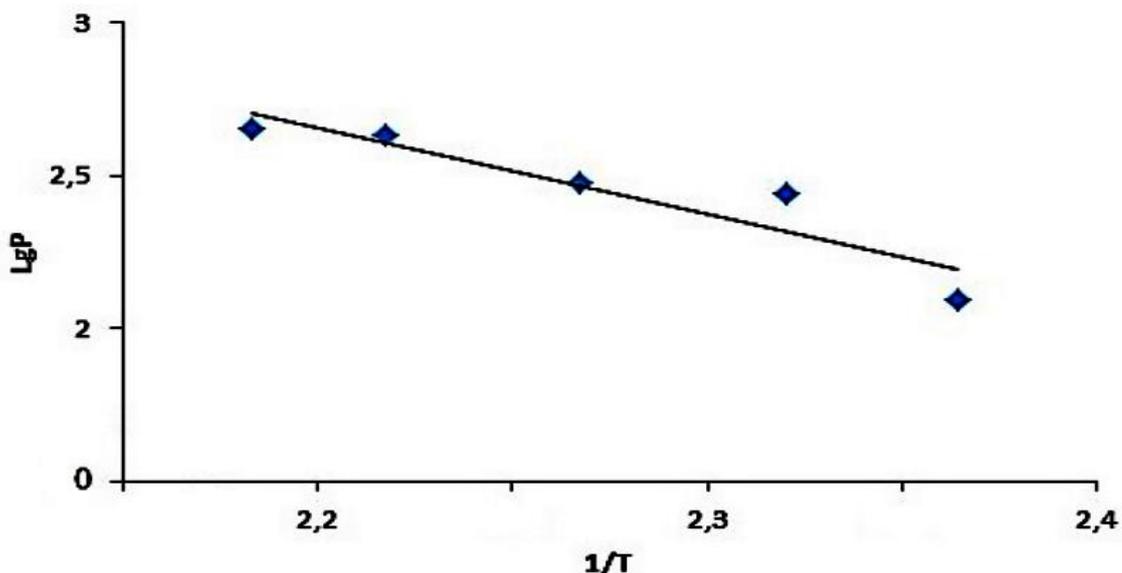
На рисунке 3.9 приводится барограмма разложения нитрата тория (IV) в соответствии с уравнением (3.7). Затем с использованием данных, которые приведены в таблице 3.4, а также литературных справочных величин проведён расчёт термодинамических характеристик для нитрата тория -  $Th(NO_3)_4$ , полученного как индивидуального соединения:

$$\Delta_f H_{T_{\text{эксперим.}}}^0 = (-1366.3) \pm 15.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

в литературных справочных источниках аналогичное значение для  $Th(NO_3)_4$  указывается равным  $(-1461.47) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,

$$S_{T_{\text{экспер.}}}^0 = 651 \pm 23.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

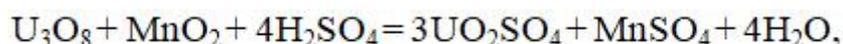
в литературных справочных источниках значения энтропии для соединения нитрата отсутствуют.



**Рисунок 3.9.** Зависимость  $LgP$  от обратной температуры при термическом разложении индивидуального соединения - нитрата тория -  $Th(NO_3)_4$ .

### 3.2. Термическая стабильность и термодинамические характеристики сульфата уранила

В технологических процессах, касающихся вторичной переработки ураносодержащих отходов промышленных производств, а также минерального ураносодержащего сырья в качестве основных промежуточных продуктов выступают гидраты ураниловых соединений. В гидрометаллургических технологиях переработки урана в основном исходными соединениями являются растворы сульфатов уранила, которые получают из концентратов руд после кислотного разложения ураносодержащих руд:



в данной технологии используют окислитель – минерал пиролюзит, это природный минерал и очень сильный окислитель, в его составе содержится примерно 60%  $\text{MnO}_2$ .

Растворы сульфатов уранила образуются также при подземном сернокислотном выщелачивании урана, в данной технологии растворы уранилсульфатов являются продуктивными растворами. Данный метод в последние десятилетия приобрёл высокую популярность, при наличии подходящих геохимических условий добыча урана данным методом является перспективной [134,135].

Как известно, сульфат уранила описывает семейство неорганических соединений с формулой  $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ . Эти соли состоят из сульфата, иона уранила и воды. Это твёрдые вещества лимонно-жёлтого цвета. Сульфаты уранила являются промежуточными продуктами в некоторых методах извлечения, используемых для добычи урановых руд. Эти соединения также могут принимать форму безводной соли [124, 128].

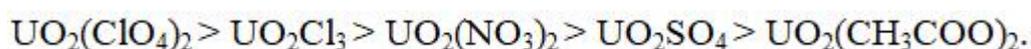
Структура  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  иллюстрирует сульфаты уранила. Транс- $\text{UO}_2^-$ -центры заключены в пятиугольную бипирамидальную координационную сферу. В пятиугольной плоскости расположены пять кислородных лигандов, полученных из сульфатных и водных лигандов. Соединение представляет

собой координационный полимер [113, 117]. Помимо широкомасштабного применения в горнодобывающей промышленности, сульфат уранила находит некоторое применение в качестве негативного красителя в микроскопии и индикатора в биологии. В эксперименте с водным гомогенным реактором, построенном в 1951 году, циркулировало топливо, состоящее из 565 граммов U-235, обогащённого до 14.7% в форме сульфата уранила [114, 115].

Разложение ураносодержащих руд кислотными способами основано в основном на их измельчении, осаждении из насыщенных растворов уранилсульфата, с дальнейшим выщелачиванием и получении конечного полуочищенного продукта – так называемого жёлтого кека – соединения оксида урана(VI)-диурана(V) [114, 115].

Ионы уранила больше проявляют комплексообразующие свойства в сульфатных средах, сравнительно с азотнокислыми средами. В частности, в кислой среде с pH 1-2 происходит образование устойчивых дисульфатных и трисульфатных анионных комплексов, со следующими химическими формулами:  $[UO_2(SO_4)_3]^{-6}$  и  $[UO_2(SO_4)_2]^{-4}$ , их рекомендуют экстрагировать аминами и сорбировать анионитами, они проявляют хорошие диссоциирующие способности, в отличие от ацетатных, карбонатных или оксолатных комплексов. Свойства этих комплексных соединений повсеместно применяются в промышленных технологиях экстракционного и сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания, аффинажа и различных пульп [115, 124].

Соли уранила (уранилацетаты, уранилсульфаты, уранилнитраты и др.) в водных растворах диссоциируют частично. Их можно классифицировать в следующий ряд по увеличению степени диссоциации:



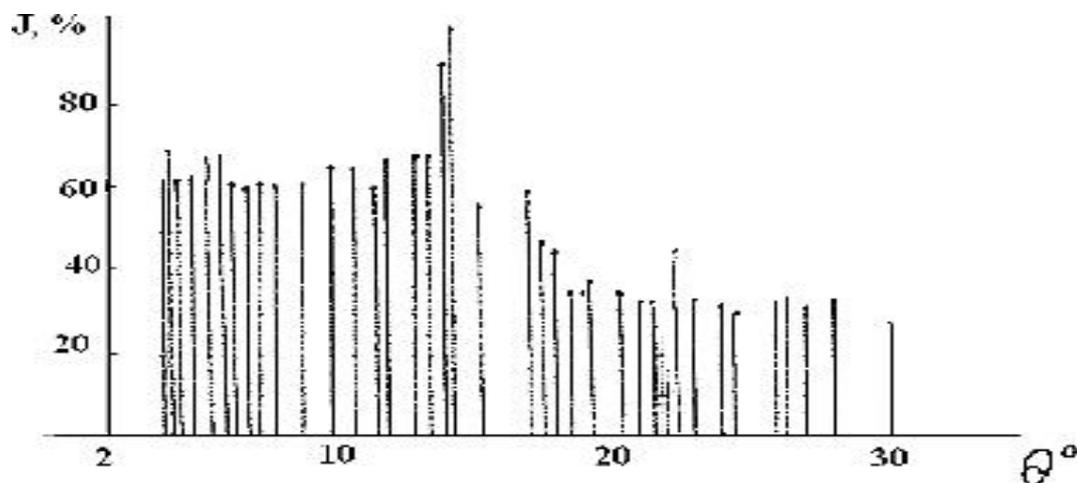
Ионы уранила являются очень активными в высококонцентрированных растворах [122-124].

В настоящем разделе приведены результаты исследования процессов термического распада и термодинамические характеристики

кристаллогидратов и индивидуального уранилсульфата методами термогравиметрии, тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии.

Состав объектов исследования соединения - кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  и продуктов его термического разложения были изучены методом РФА. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра с рентгеновским излучением «XRDynamic 500» от фирмы “Anton Paar”, который является самым современным прибором и сочетает в себе большой радиус гониометра, вакуумированный путь пучка и полностью автоматизированное изменение геометрии рентгеновской оптики/пучка. Измеряет множество образцов с различными конфигурациями с помощью интуитивно понятного программного обеспечения с оптимизированными рабочими процессами. У прибора наилучшее в своём классе разрешение ( $FWHM < 0.021^\circ$  для первого Lab стандартного пика) со стандартной конфигурацией Брегга-Брентано. Отличное соотношение сигнал/шум с до 50% меньшим фоном измерения и минимальным рассеянием воздуха. Быстрая перенастройка для оптимизированных XRD-экспериментов в нестандартных условиях с качеством данных, как у специализированных SAXS-систем.

Результаты РФА исходного кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  в виде штрихрентгенограммы приведены на рисунке 3.10.

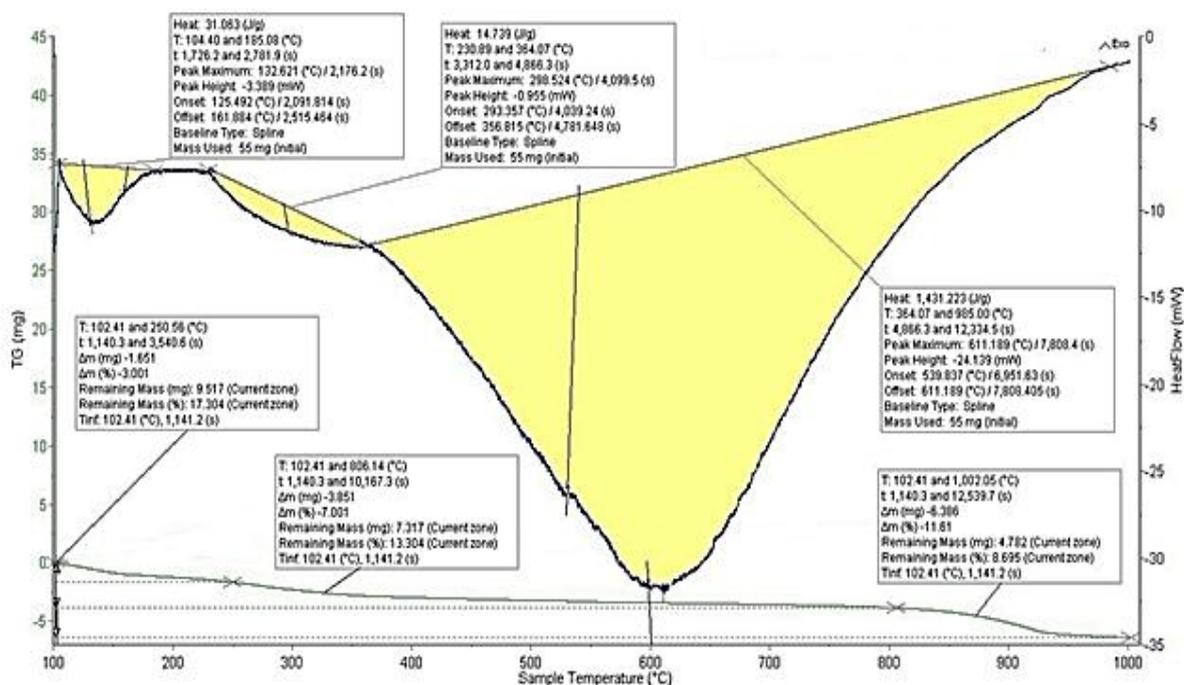


**Рисунок 3.10.** Штрихрентгенограмма исходного кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ .

На рисунке 3.11 приведена дериватограмма, характеризующая дегидратацию и термическое разложение соединения - кристаллогидрата  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , полученного при следующих условиях эксперимента с указанием тепловых эффектов при скорости нагрева образца 15 градусов в минуту и продолжительности времени 90 мин до температуры  $1000^\circ\text{C}$ . Как видно из дериватограммы, при дегидратации уранилсульфата обнаруживаются следующие эндоэффекты: в интервалах  $\Delta T_1 = (104-185)^\circ\text{C}$  и  $\Delta T_2 = (231-364)^\circ\text{C}$  соответствуют процессу дегидратации кристаллогидрата, и большой эндоэффект, обнаруженный при  $\Delta T_3 = (364-985)^\circ\text{C}$ , соответствует процессу разложения уранилсульфата, протекающего по схеме:

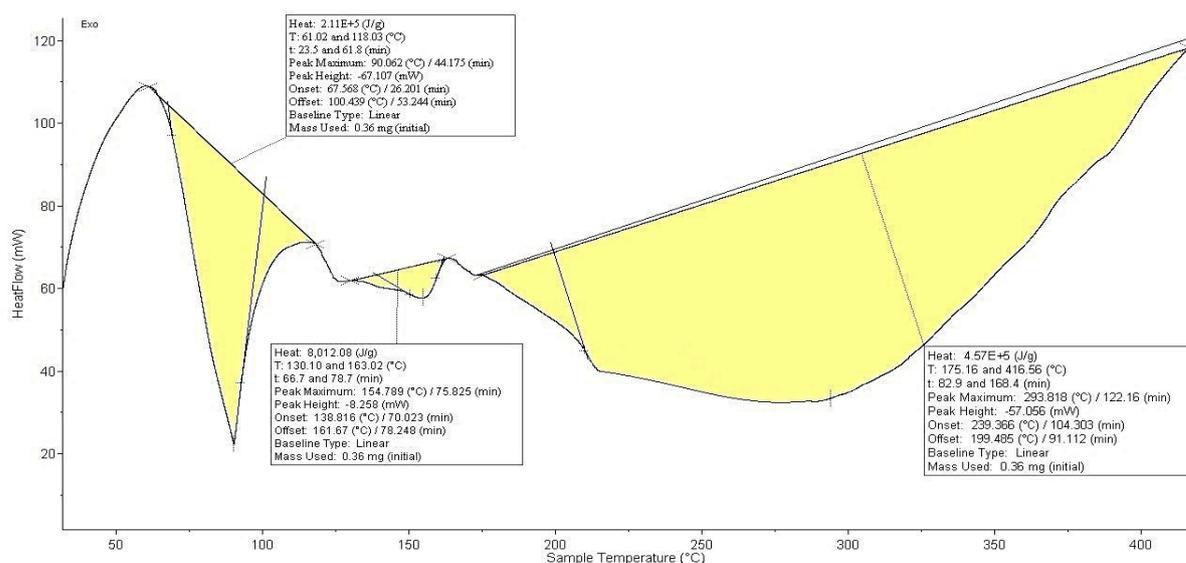


Калориметрические исследования процесса термического разложения кристаллогидрата уранилсульфата  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  проведены при скорости нагрева образца три градуса в минуту. Результаты калориметрического опыта приведены на рисунке 3.12.



**Рисунок 3.11.** Дериватограмма кристаллогидрата уранилсульфата  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (скорость нагрева образца 15 К/мин, время измерения 90 мин).

Из рисунка 3.12 видно, что в исследованном температурном интервале (30-400)°C процесс состоит из трёх эндоэффектов: первые два эндоэффекта соответствуют процессу дегидратации кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ , протекающие в интервалах температур  $\Delta T_1 = (61-118)^\circ C$  и  $\Delta T_2 = (130-163)^\circ C$ . Третий эндоэффект, протекающий при более высоких температурах (свыше 175)°C, соответствует процессу термического распада уранилсульфата  $UO_2SO_4$ .



**Рисунок 3.12.** Термограмма кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  (скорость нагрева образца 3 градуса в минуту, время измерения 90 мин).

### 3.2.1. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидрата уранилсульфата состава $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$

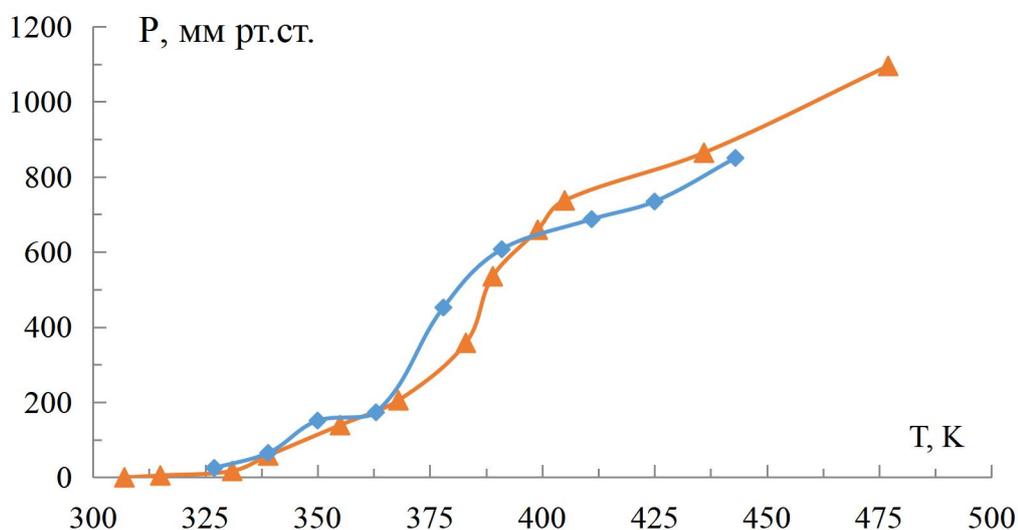
Термический распад соединения кристаллогидрата уранилсульфата -  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  с его дальнейшей гидратацией изучались тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром [ 25-27, 150-154 ] . Для экспериментальных расчётов значений термодинамических характеристик реакций термического распада соединения кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ , выбора объёмов мембранной камеры, температурных диапазонов процесса разложения, выбора оптимального веса образцов для исследования и сопоставления результатов тензиметрии с данными других

экспериментальных методов (ДТА, калориметрии) были проведены предварительные опыты, которые позволили определить оптимальные условия проведения тензиметрических опытов.

При изучении термического разложения кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  давление в мембранной камере поддерживалась с точность  $\pm 100$  Па, температура процесса поддерживалась в диапазоне 335-710 К, точность поддержания необходимой температуры составляла  $\pm 0,5$  градусов Кельвина.

Вначале опыты с исследуемыми образцами осуществлялись на мембранах, изготовленных в классическом исполнении, без удаления продуктов разложения. Результаты опытов приведены в таблице 3.5.

На рисунке 3.13 приведены кривые линии, характеризующие изменение давления пара от температуры для термического разложения сложного соединения кристаллогидрата уранилнитрата -  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ , полученные в неравновесных условиях.



**Рисунок 3.13.** Зависимости давления пара от температуры для термического разложения  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  в неравновесных условиях

(▲ – опыт 1, □ - опыт 2)

**Таблица 3.5**

Давления пара при различных температурах термического распада соединения  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  в неравновесных условиях.

Опыт 1				Опыт 2			
№	T, °C	T, K	P, мм рт. ст.	№	T, °C	T, K	P, мм рт. ст.
1	54	327	25	1	34	307	0
2	66	339	65	2	42	315	5
3	82	355	151	3	58	331	17
4	90	363	173	4	66	339	58
5	105	378	452	5	82	355	139
6	118	391	607	6	95	368	205
7	138	411	687	7	110	383	358
8	152	425	734	8	116	389	535
9	170	443	850	9	126	399	659
				10	132	405	737
				11	163	436	864
				12	174	477	1095

По рисунку 3.13 можно заключить, что в исследуемом температурном диапазоне барограмма процесса термического разложения кристаллогидрата  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  состоит из 3-х ступеней. Проведены тензиметрические количественные опыты, на основании которых выявлено, что для исходного образца дегидратация протекает на двух первых ступенях барограммы, а далее происходит термическое разложение сульфата уранила - на 3-ей ступени.

На основе опытов и с учётом протекания первой и второй ступени процесса двух сделано заключение, что на первой ступени осуществляется дегидратация исходного кристаллогидрата, из него происходит выделение одного моля воды, данная реакция протекает в интервале температур 325-370 К в соответствии со следующим уравнением:



На второй ступени, протекание которой осуществляется в интервале температур 380-420 К, в процессе дегидратации из соединения отделяется ещё два моля кристаллизационной воды в соответствии со следующим уравнением:



На третьей ступени, протекание которой осуществляется в интервале температур 480-710 К, происходит термический распад сульфата уранила в соответствии со следующим уравнением:

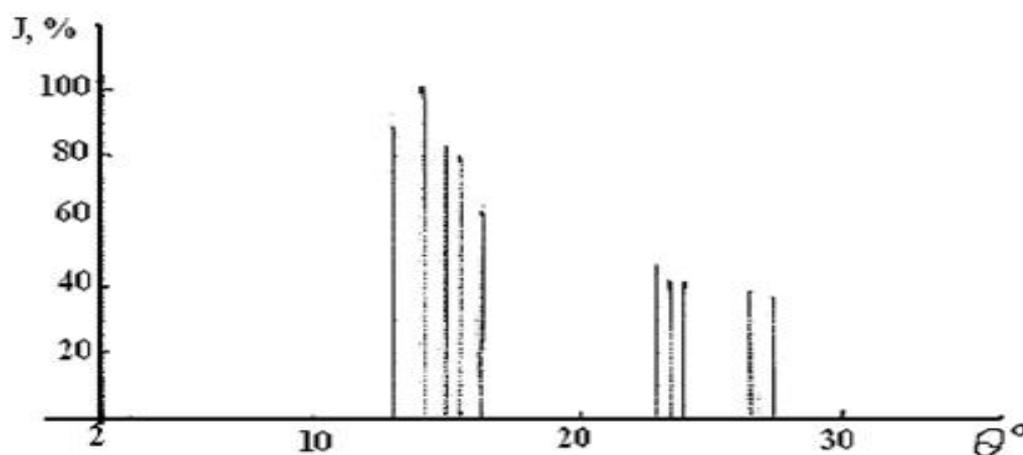


Проведён РФА продуктов термического разложения  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , полученного после тензиметрического метода при температуре 750 К (таблица 3.6), который подтверждает образование оксида уранила (рисунок 3.14).

**Таблица 3.6**

Результаты дебаеграммы РФА после термического распада уранилсульфата (температура процесса 750 К).

П/Н	I (%)	$\theta^\circ$ (град)	Sin $\theta$	d / n
1	98,0	13°	0,2250	3,4266
2	100,0	14°12'	0,2453	3,1430
3	82,0	15°	0,2588	2,9791
4	79,0	15°54'	0,2740	2,8138
5	62,0	16°45'	0,2882	2,6752
6	45,0	23°12'	0,3939	1,9573
7	42,0	23°51'	0,4043	1,9131
8	43,0	24°33'	0,4155	1,8550
9	39,0	26°51'	0,4517	1,7068
10	38,0	27°39'	0,4641	1,6612



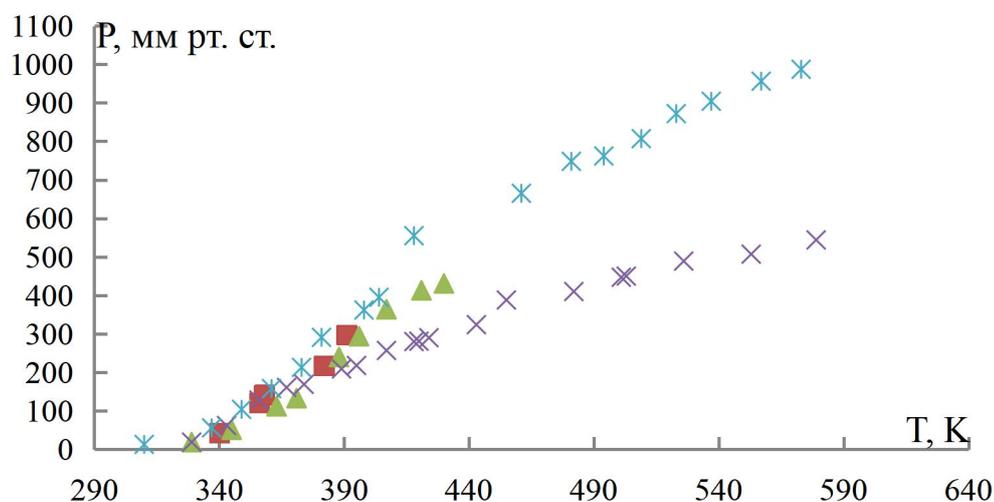
**Рисунок 3.14.** Рентгенограмма продукта распада  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ .

### 3.2.2. Дегидратация и термическое разложение кристаллогидрата уранилсульфата состава $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$

Для дегидратация и термического разложения кристаллогидрата уранилсульфата -  $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$  была снята барограмма, характеризующая диаграмму влияния температуры на давление пара в системе. Каждая из фигуративных точек барограммы выдерживалась в изотермических условиях от 24 до 30 часов. Равновесными были приняты такие условия системы, когда давление пара сохранялось стабильным в течение 4-х часов при постоянной температуре.

Также условия равновесности системы параллельно контролировали при охлаждении мембраны, т.е. при обратном ходе барограммы. Первые две ступени термического разложения кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  характеризовались полным совпадением барограммы при прямом (нагрев) и обратном (охлаждение) ходе. Однако не удалось достичь для барограммы полного совпадения её прямого и обратного хода.

Результаты опытов по дегидратации и термическому распаду кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ , проведённых в равновесных условиях, сведены в таблицу 3.7. Динамика изменения барограмм процессов дегидратации и термического распад рассматриваемого соединения приводится в виде графика на рисунке 3.15.



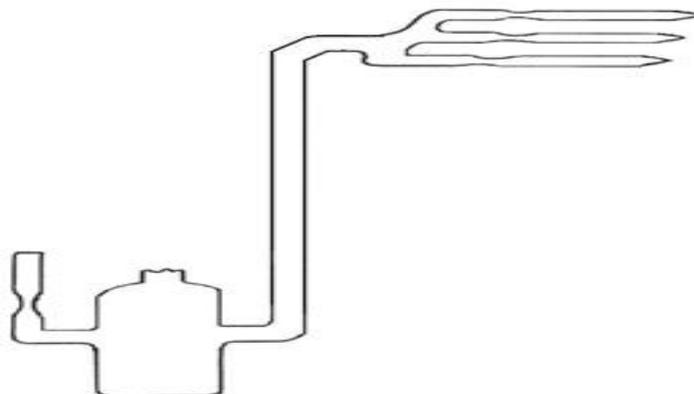
**Рисунок 3.15.** Барограммы процесса парообразования  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ : опыты - 1 ( $\square$ ), 2 ( $\triangle$ ), 3 ( $\times$ ) и 4 ( $*$ ).

Таблица 3.7

Давление газового пара при дегидратации и термическом разложении  
кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  в условиях равновесия.

T, °C	T, K	P, мм рт. ст.	T, °C	T, K	P, мм рт. ст.	T, °C	T, K	P, мм рт. ст.	T, °C	T, K	P, мм рт. ст.
Опыт 1			Опыт 2			Опыт 3			Опыт 4		
67	340	48	56	329	19	56	329	19	37	310	13
83	356	121	72	345	51	70	343	62	64	337	46
85	358	142	90	363	122	83	356	128	70	343	54
109	382	218	98	371	133	94	367	161	76	349	104
8	391	298	115	388	240	101	374	169	83	356	139
			123	396	294	116	389	209	88	361	158
			134	407	364	122	395	218	90	363	173
			148	421	413	134	407	257	100	373	243
			157	430	431	145	418	280	108	381	291
						147	420	281	125	398	362
						151	424	290	131	404	395
						170	443	324	145	418	555
						182	455	388	188	461	665
						209	482	410	208	481	748
						228	501	447	221	494	762
						230	503	450	236	509	807
						253	526	489	250	523	872
						280	553	507	264	537	904
						306	579	544	284	557	956
									300	573	987

Во избежание побочных процессов гидролиза компонентов системы при высоких температурах нами была использована модифицированная мембрана. К мембранной камере припаяна стеклянная трубка (рисунок 3.16) с отростками для конденсации и откачки удалённых молекул кристаллизационной воды.



**Рисунок 3.16.** Модифицированная мембранная камера.

Когда при температуре 420-430 К в исходном образце заканчивается процесс дегидратации, из объёма мембранной камеры полностью удаляются молекулы дегидратированной воды, которые откачиваются с помощью этих отростков. Безводное соединение  $UO_2SO_4$ , полученное непосредственно в мембранной камере, далее дополнительно нагревают.

Результаты, полученные при изучении термического разложения  $UO_2SO_4$ , обобщены в виде таблицы 3.8.

**Таблица 3.8**

Давление пара при термическом разложении  $UO_2SO_4$ .

№	T, °C	P, мм рт. ст.	T, К	$10^3/T$	LgP	№	T, °C	P, мм рт. ст.	T, К	$10^3/T$	LgP
1	205	49	478	2,092	1,591	11	290	179	563	1,776	2,253
2	221	65	494	2,024	1,778	12	292	195	565	1,777	2,267
3	235	78	508	1,969	1,763	13	300	202	573	1,745	2,283

Продолжение таблицы 3.8											
4	236	89	509	1,965	1,924	14	302	212	575	1,739	2,305
5	243	105	516	1,938	1,949	15	304	234	577	1,733	2,348
6	250	122	523	1,912	2,121	16	330	299	603	1,658	2,476
7	264	146	537	1,862	2,164	17	350	374	623	1,605	2,573
8	270	152	548	1,825	2,189	18	385	453	658	1,520	2,656
9	278	174	551	1,815	2,250	19	406	503	679	1,473	2,702
10	284	178	557	1,795	2,241	20	430	521	703	1,418	2,847

Значения давления пара отдельных ступеней процесса определены путём вычета давления предыдущих ступеней. Полученные экспериментально величины температурных зависимостей давления пара были представлены в виде логарифмических зависимостей  $LgP$  от обратной температуры, эти зависимости представляют собой прямые линии, а их значения приведены в таблице 3.9.

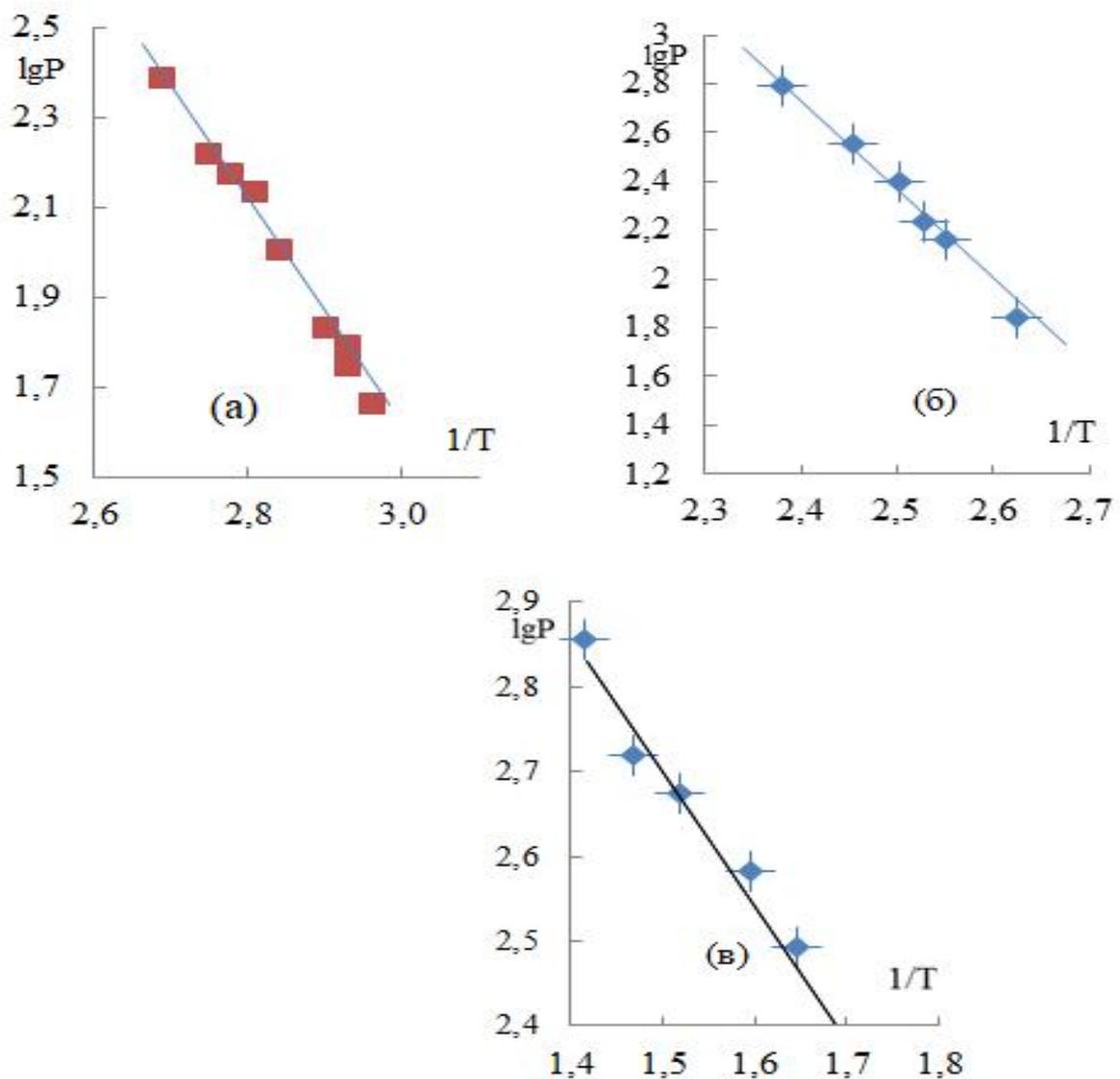
**Таблица 3.9**

Данные  $LgP$  от обратной температуры для ступеней процесса парообразования  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ .

Т, К	Р <sub>общ.</sub>	1/Т	LgP	Т, К	Р <sub>общ.</sub>	1/Т	LgP
Первая ступень				Вторая ступень			
337	46	2,967	1,663	381	69	2,625	1,839
339	48	2,950	1,681	389	130	2,571	2,114
340	54	2,941	1,732	393	174	2,545	2,241
343	62	2,915	1,792	399	222	2,506	2,346
345	71	2,899	1,851	407	323	2,457	2,509
349	104	2,846	2,017	417	557	2,398	2,746
356	139	2,809	2,143				
361	158	2,770	2,199				
363	173	2,755	2,238				
373	250	2,681	2,398				

Третья ступень							
478	49	2,092	1,690	540	152	1,852	2,182
494	65	2,024	1,813	551	174	1,815	2,241
509	89	1,965	1,949	557	178	1,795	2,250
516	105	1,938	2,021	565	203	1,770	2,307
523	122	1,912	2,086	573	234	1,745	2,369
537	146	1,862	2,164				

На рисунках 3.17а-б-в приведены виды прямых линий зависимости  $LgP$  от обратной температуры для соответствующих ступеней процесса парообразования  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ .



**Рисунок 3.17.** Зависимость  $lgP=10^3/T$  ступеней процессов дегидратации (а),  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  (б) и разложения  $UO_2SO_4$  (в).

### 3.2.3. Термодинамические характеристики дегидратации и термического разложения $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$

Предварительно были получены экспериментальные данные в виде зависимости  $LgP = f(1/T)$  для каждой из ступеней дегидратации соединения  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  (рисунок 3.17), соответственно на основании которых были составлены прямолинейные уравнения для каждой из ступеней дегидратации и термического разложения  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ , которые обобщены в таблице 3.10. Значение коэффициента рассчитано по формуле  $B=B^* \cdot 2,88$  для перевода давления в другие единицы измерения (атм.). На основе полученных уравнений рассчитаны термодинамические характеристики ступеней процесса парообразования кристаллогидрата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ .

Далее согласно составленным прямолинейным уравнениям для каждой из ступеней процессов дегидратации  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  и термического разложения  $UO_2SO_4$  были вычислены величины их термодинамических характеристик, которые приведены в таблице 3.11.

**Таблица 3.10**

Уравнения барограмм дегидратации  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  и термического разложения  $UO_2SO_4$ .

Процесс	№ ступени	$\Delta T$ , К	Коэффициенты уравнений		Тип тренда	$R^2$
			$LgP=B-A/T \cdot 10^3$			
			$A \pm 0,05$	$B \pm 0,08$		
Дегидратация	I	329-373	2,697	9,668	Л	0,99
	II	381-417	3,849	11,985	Л	0,99
Разложение	III	478-573	1,584	2,196	Л	0,99

Примечание: Л – линейный вид тренда.

Таблица 3.11

Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для дегидратации  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  и термического распада  $UO_2SO_4$ .

Соединения	Про- цесс	Сту- пени	$\Delta T$ , К	Термодинамические характеристики		
				$\Delta H_T$ , кДж/мол ь	$\Delta S_T$ , Дж/моль·К	$\Delta G_T$ , кДж/моль
$UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$	Де- гидра- тация	I	329-373	51,6±2	129.9±4	8,7±3
		II	381-417	73,7±3	174,3±6	7,4±4
$UO_2SO_4$	Разло- жение	III	478- 573	30,3±3	42.7±5	28,5±2

### 3.3. Заключение по третьей главе

Дегидратация и термическое разложение кристаллогидратов нитрата тория (IV)  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  и уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  исследовано в равновесных и неравновесных условиях различными независимыми экспериментальными методами – тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром, методами калориметрии и деривогравиметрии.

Взаимно согласующиеся экспериментальные результаты позволили сделать вывод, что парообразование кристаллогидрата нитрата тория(IV)  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  в температурном интервале 300-550 К включает пять ступеней. Согласно количественным расчётам, которые были проведены по полученным тензиметрическим и дериватогравиметрическим данным, было определено, что процесс дегидратации кристаллогидрата с получением конечного соединения обезвоженного нитрата тория(IV) осуществляется на первых четырёх ступенях, соответственно, в температурных диапазонах: (358-381), (381-408), (408-444) и (460-516) К. Нитрат тория термически распадается в интервале температур (516-555) К, соответствующей пятой ступени.

Исследование процесса термического разложения кристаллогидрата уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  методом термогравиметрии при скорости нагрева образца 15 градусов в минуту до температуры 1270 К показало, что процесс состоит из трёх ступеней – первые две, которые протекают в интервалах температур (377-458) и (504-637) К соответствуют процессу дегидратации. На третьей ступени происходит термическое разложение уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  в широком диапазоне температур от 637 до 1260 К.

Для ступеней дегидратации и термического разложения соединений  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  и  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$ , определённых методами дериватограмметрии и калориметрии, показано смещение интервалов температур в области более высоких температур на 50-70 градусов по сравнению с данными тензиметрии. Это связано с замедленностью протекания процессов. В неравновесных условиях возможно смешивание степеней процессов. По результатам тензиметрических опытов для каждой из ступеней составлены уравнения барограмм и далее по ним вычислены величины термодинамических характеристик дегидратации и термического разложения изученных кристаллогидратов тория и уранила.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химия актинидных соединений является одной из наиболее познавательно интересных и перспективных с практической точки зрения направлений современной неорганической химии.

Урановые и ториевые соединения проявляют очень высокие реакционные способности, они используются как эффективные реагенты, которые применяются во многих областях промышленности и химической технологии.

Исследование физико-химических свойств соединений актиноидов, в частности, для тория имеет определённое научно-прикладное значение. Теоретический аспект исследования заключается в способности атомов тория к промотированию валентных электронов в  $d^3s$ - и  $d^2sp$ -состояниях и

образованию прочных гибридных связей в комплексных соединениях, кристаллогидратах и двойных солях. Относительно малый радиус ( $r=0,105$  нм) и высокий эффективный заряд иона  $\text{Th}^{4+}$  способствуют образованию кристаллогидратов с большим числом координированных молекул воды ( $n=4-12$ ). В прикладном аспекте исследователи проявляют интерес к соединениям тория в связи с усилением тенденции к ториевому топливному циклу.

Ториевый ядерный цикл в последние годы приобретает большее значение сравнительно с топливным урановым циклом, лучшие физико-химические свойства, большая доступность тория и его соединений делают их перспективным сырьём для атомной промышленности. Исходя из этого, в настоящей работе изучены термические и термодинамические свойства нитрата тория [141, 142, 148, 149].

Уранильные соединения являются особым семейством неорганических соединений с общей формулой  $(\text{UO}_2)_n\text{L}_m$ . Уранильные соединения – обычно твёрдые вещества лимонно-жёлтого цвета и широко применяются в горнорудной промышленности. Кроме того, они применяются в качестве негативного красителя в микроскопии и индикатора в биологии.

В данной диссертационной работе обобщены некоторые свойства 4f- и 5f-элементов, как сходных веществ. Показаны особенности синтеза лантанидов и актинидов, термические и термодинамические свойства f-элементов.

Соединения 5f-элементов - основа получения энергоёмких соединений и веществ для атомной отрасли. В последние десятилетия появилось множество научных разработок с целью получения соединений 5f-элементов с целью применения их в качестве защитных плёнок, проявляющих высокотемпературные и противокоррозионные свойства, используемых для покрытия поверхностей металлов, кроме того соединения 5f-элементов используют в качестве радиационно-защитных материалов. Известно использование уранильных соединений в различных областях химии – это химия урановых соединений, аналитическая химия, эти химические

направления получили широкое развитие в современной химии и химических технологиях, синтезе неорганических соединений.

Проведённые исследования показали перспективность использования отходов урановой промышленности и уранилсодержащих вод для получения различных уранильных соединений.

Отдельные разделы диссертационной работы посвящены переработке ураносодержащих отходов и извлечению из природных ураносодержащих вод урана. В результате исследования из указанных отходов и вод получено соединение урана -  $U_3O_8$ , также проведён синтез соединений урана - уранильных соединений.

Рентабельность переработки отходов бывших урановых производств зависит от большого числа различных факторов, например, при кислотном методе – дешевизна серной кислоты и её доступность, сокращение в технологических процессах отдельных процедур и др.

В главе третьей диссертации подробно изучены и установлены особенности процессов термического распада кристаллогидратов нитрата тория (IV)  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  и уранилсульфата  $UO_2SO_4 \cdot 3.5H_2O$  и термодинамические характеристики процессов [141, 142, 148, 149].

В продолжение исследований термодинамических свойств соединений актинидов в данной работе проведён системный анализ термодинамических свойств хлоридов, нитратов, сульфатов и перхлоратов актинидов.

Значительный объём исследовательских работ посвящён выявлению закономерностей, которые наблюдаются между порядковым номером актинидов и свойствами 5f-элементов.

Во многих научных публикациях, которые посвящены физической химии и исследованию свойств элементов 5f-конфигурации, имеется значительное количество таблиц и графиков, описывающих изменение свойств представителей актинидной группы и их соединений. Интерес исследователей к изучению свойств элементов 5f-конфигурации в зависимости от порядковых номеров представителей актинидной группы основывается как на теории, так

и на практике. Эти исследования дают возможность для практического применения выявленных корреляций и закономерностей свойств представителей актинидной группы, проводить сравнительный анализ элементов и соединений всего ряда актинидов. Исходя из этого, проводится разработка методик, которые позволяют использовать экспериментальные данные, полученные для отдельных элементов актинидов, с целью прогнозирования характеристик других элементов ряда актинидов. Это особенно актуально для исследования свойств индивидуальных актинидов, расположенных во второй половине ряда актинидов, так как их изучение экспериментальными методами представляет ряд сложностей ввиду их низкой доступности и высокой радиоактивности.

Хотя в последние годы накоплены значительные объёмы различных теоретических и экспериментальных термодинамических данных, полученных различными методами – спектроскопическими, кристаллографическими и другими, по настоящее время не выявлены причины, вызывающие "закономерные аномалии" для представителей актинидной группы при изменении физико-химических свойств каждого актинида.

Как известно, в случае лантанидов, на гадолиний приходится так называемый «гадолиниевый излом» - нарушение монотонного изменения свойств соединений лантанидов в зависимости от атомного номера элемента.

При изучении закономерностей изменения свойств актинидов такие изменения наблюдаются для некоторых 5f-элементов [73, 82]. С целью выяснения этих утверждений была предпринята попытка проведения системного анализа термодинамических характеристик хлоридов, нитратов, сульфатов и перхлоратов актинидов.

Соответственно, химические свойства нитратов и галогенидов актинидов в целом аналогичны свойствам нитратов и галогенидов 4f-элементов. Показано, например, что для производных одного галогена или при переходе от фторидов к иодидам происходит увеличение склонности к гидролизу, в связи с увеличением степени окисления соответствующих

металлов. В частности, гексафториды гидролизуются так бурно, что даже в присутствии следов влаги способны самостоятельно разлагаться и разъедать стекло в автокаталитических процессах.

Большинство ионных галогенидов и нитратов растворимы в воде и дают гидратированные ионы металла и галогенид-ионы. Так, актиниды в степенях окисления (-3) и (+4) образуют нерастворимые в воде фторидные соединения [73, 82].

На основании данных, которые были получены диссертационном исследовании, определены термодинамические характеристики отдельных достаточно изученных представителей актинидной группы, их соединений, кроме того, на основании данного системного анализа определены термодинамические характеристики хлоридов и нитратов представителей всей актинидной группы.

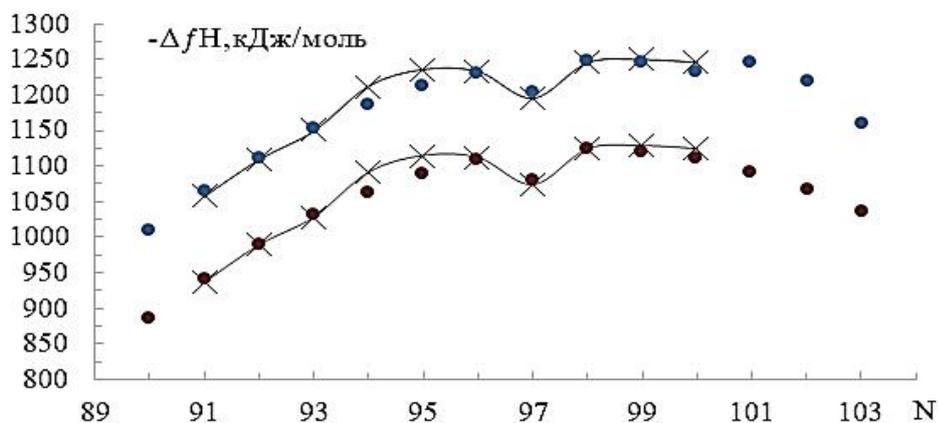
Основой системного анализа термодинамических характеристик этих актинидных соединений послужил базовый эмпирический метод, который был разработан и усовершенствован авторами в [95-97]. Данный метод можно считать более точным и полным, поскольку в нём учитываются вклады орбитальных (L) и спиновых (S) элементов движения, которые характерны для основных состояний ионов актинидного ряда.

На основе представленных справочных данных по стандартным термодинамическим характеристикам отдельных хлоридов и нитратов с представителями актинидного ряда со степенью окисления (+3), используя рассчитанные коэффициенты корреляционного уравнения, рассчитывались термодинамические характеристики соединений хлоридов и нитратов со всеми представителями актинидной группы. Исключение составили соединения с берклием (Bk), для которых вносились поправки (\*), которые учитывали электронное строение берклия. По результатам данных вычислений составлена таблица 4.1.

На основании экспериментальных данных, которые обобщаются в таблице 4.1, учитывая полученные оценочные и экспериментальные

термодинамические характеристики хлоридов и нитратов актинидов можно сделать заключение, что полученные данные взаимно согласованы удовлетворительно.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных определён ряд закономерностей, согласно которым изменяются термодинамические величины от порядковых номеров представителей актинидной группы (рисунки 4.1 и 4.2).



**Рисунок 4.1.** Изменение энтальпии образования ( $-\Delta H_{298}^0$ ) соединений хлоридов и нитратов с представителями актинидной группы (III) в зависимости от порядковых номеров актинидов (x – литературные данные, ● – расчётные значения).

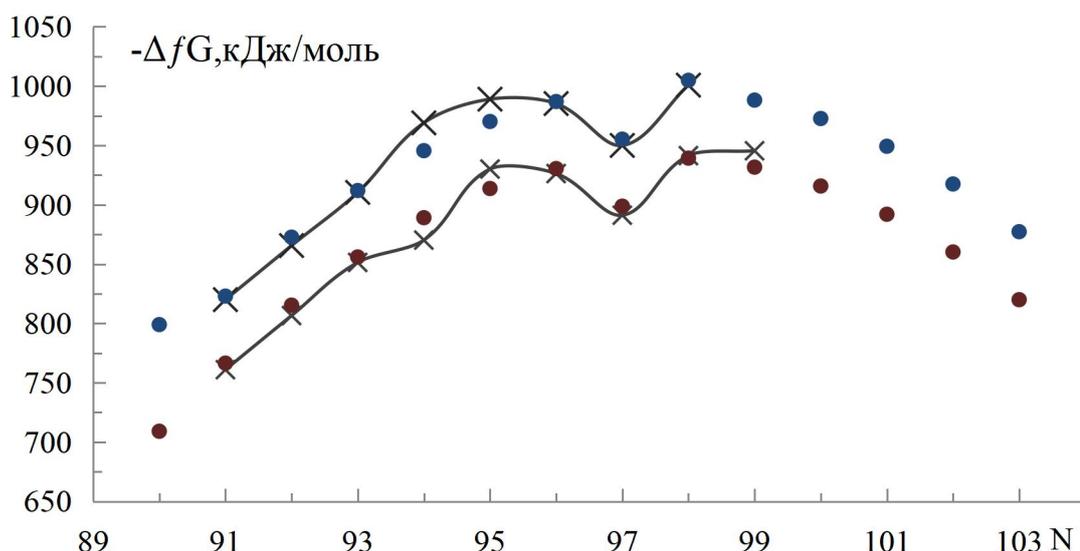
**Таблица 4.1**

Стандартные энтальпии образования ( $-\Delta H_{298}^0$ ) и энергии Гиббса ( $-\Delta_f G_{298}^0$ ) хлоридов и нитратов актинидов (III)

Термодинамические характеристики, кДж/моль									
N	AcCl <sub>3</sub>		$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$	N	Ac(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$
90	ThCl <sub>3</sub>	а)	-	-	90	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	-	-
		б)	886,2	766,5			б)	1010,0	709,1
91	PaCl <sub>3</sub>	а)	936,4	820,4	91	Pa(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1057,3	761,0
		б)	941,4	823,4			б)	1064,8	766,5
92	UCl <sub>3</sub>	а)	989,6	865,6	92	U(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1109,1	806,6
		б)	989,5	872,7			б)	1112,5	815,4

<b>Продолжение таблицы 4.1</b>									
93	NpCl <sub>3</sub>	а)	1028,4	910,4	93	Np(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1149,3	851,4
		б)	1030,1	912,9			б)	1153,5	856,0
94	PuCl <sub>3</sub>	а)	1091,6	969,01	94	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1212,5	870,0
		б)	1063,2	945,6			б)	1187,0	889,1
95	AmCl <sub>3</sub>	а)	1115,0	989,0	95	Am(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1235,9	930,1
		б)	1089,0	970,2			б)	1212,9	913,7
96	CmCl <sub>3</sub>	а)	1112,1	985,3	96	Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1233,0	926,3
		б)	1107,9	987,0			б)	1231,7	930,5
97	BkCl <sub>3</sub>	а)	1074,5	950,6	97	Bk(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1195,3	891,2
		б)	1079,6*	955,3*			б)	1203,0*	898,8*
98	CfCl <sub>3</sub>	а)	1124,6	1000,8	98	Cf(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1245,5	941,4
		б)	1123,8	1004,9			б)	1247,6	939,3
99	EsCl <sub>3</sub>	а)	1128,8	-	99	Es(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1249,7	945,5
		б)	1120,9	988,2			б)	1244,7	931,7
100	FmCl <sub>3</sub>	а)	1124,6	-	100	Fm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	1245,6	-
		б)	1110,4	972,7			б)	1234,3	915,8
101	MdCl <sub>3</sub>	а)	-	-	101	Md(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	-	-
		б)	1092,8	949,3			б)	1246,8	892,0
102	NoCl <sub>3</sub>	а)	-	-	102	No(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	-	-
		б)	1068,1	917,5			б)	1219,5	860,2
103	LrCl <sub>3</sub>	а)	-	-	103	Lr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	а)	-	-
		б)	1035,9	877,3			б)	1159,8	820,0

*Примечание:* N – порядковые номера актинидов, а) литература [106, 108], б) расчёт. [143-147].



**Рисунок 4.2.** Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G_{298}^0$ ) соединений хлоридов и нитратов с представителями актинидной группы (III) в зависимости от порядковых номеров актинидов (x – литературные данные, • – расчётные значения).

Для соединений актинидов Md, No и Lr эти величины получены впервые. Рисунки 4.1 и 4.2 отражают закономерности, которые выявлены по изменению термодинамических характеристик указанных актинидных соединений в зависимости от порядковых номеров представителей актинидной группы. Исключение составили соединения с берклием (Bk), [97], что, возможно, связано с появлением спаренных электронов на 5f-орбиталях.

Таким образом, сведения, полученные нами, позволили проводить математическое моделирование установленных закономерностей в стандартной программе MICROSOFT EXCEL. Указанные уравнения обобщаются в таблице 4.2.

В диссертационном исследовании также обобщаются результаты по оценке термодинамических характеристик сульфатов и перхлоратов представителей актинидной группы в зависимости от их порядковых номеров. Расчёты значений энтропии для каждого индивидуального соединения с представителем актинидной группы осуществлялись с учётом количества молей конкретного актинида в соединениях.

**Таблица 4.2**

Уравнения закономерностей изменений термодинамических характеристик хлоридов и нитратов представителей актинидной группы от природы металлов.

Соединение	Свойства	N	Вид уравнения	T	R <sup>2</sup>
AcCl <sub>3</sub>	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -3,6667x^2 + 718,93x - 34117$	П	1
	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -3,6304x^2 + 712,12x - 33798$	П	1
	ΔfG <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -2,0583x^2 + 416,11x - 19986$	П	0,99
	ΔfG <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -3,2625x^2 + 630,81x - 29483$	П	0,99
Ac(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -3,619x^2 + 710,14x - 33588$	П	1
	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -6,2732x^2 + 1246,5x - 60673$	П	0,89
	ΔfG <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -4,0417x^2 + 788,62x - 37529$	П	1
	ΔfG <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -4,0464x^2 + 789,48x - 37568$	П	1
<b>Примечание:</b> y – гидридные свойства; x – порядковый номер (M); R <sup>2</sup> – степень достоверности; T - тип тренда; П – полиномиальный тип тренда.					

Гомологический ряд соединений с представителями актинидной группы при увеличении порядкового номера актинидов 5f-конфигурации характеризуется как похожими свойствами этих соединений, так и их различиями. Так, представители актинидной группы характеризуются проявлением различной степени окисления, и здесь показано проявление следующей закономерности: высокие степени окисления характерны для представителей первой половины актинидной группы, где степени окисления достигают (+7), а для представителей второй половины актинидной группы при образовании соединений в основном характерны степени окисления (+2) или (+3). Из источников литературы известно, что актиниды могут проявлять степень окисления при образовании перхлоратов или сульфатов с представителями актинидной группы, равную (+3) [145].

В таблицах 4.3 и 4.4 обобщаются литературные и вычисленные нами величины термодинамических характеристик сульфатов (таблица 4.3) и перхлоратов (таблица 4.4) актинидов.

**Таблица 4.3**

Термодинамические характеристики сульфатов актинидов

Ac <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Термодинамические характеристики, кДж/моль			
	-ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup>		-Δ <sub>f</sub> G <sub>298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>298</sub> <sup>0</sup>
	литература	расчёт		
Th <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	3511	-	-
Pa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3605	3621	3092	292
U <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3709	3717	3182	338
Np <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3789	3799	3272	309
Pu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3916	3865	3389	328
Am <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3963	3917	3429	354
Cm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3957	3955	3422	323
Bk <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3881	3918	3352	298
Cf <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3982	3986	3452	295
Es <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3990	3981	3460	295
Fm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3982	3960	-	-
Md <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	3925	-	-
No <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	3875	-	-
Lr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	3811	-	-

Расчёт неизвестных величин для соединений актинидов произведён по аналогии с приведённой в литературе разницей энтальпии образования перхлоратов и сульфатов лантанидов. Результаты, полученные в данном исследовании, показали, что существуют закономерности изменения энтальпий образования перхлоратов и сульфатов актинидов в зависимости от

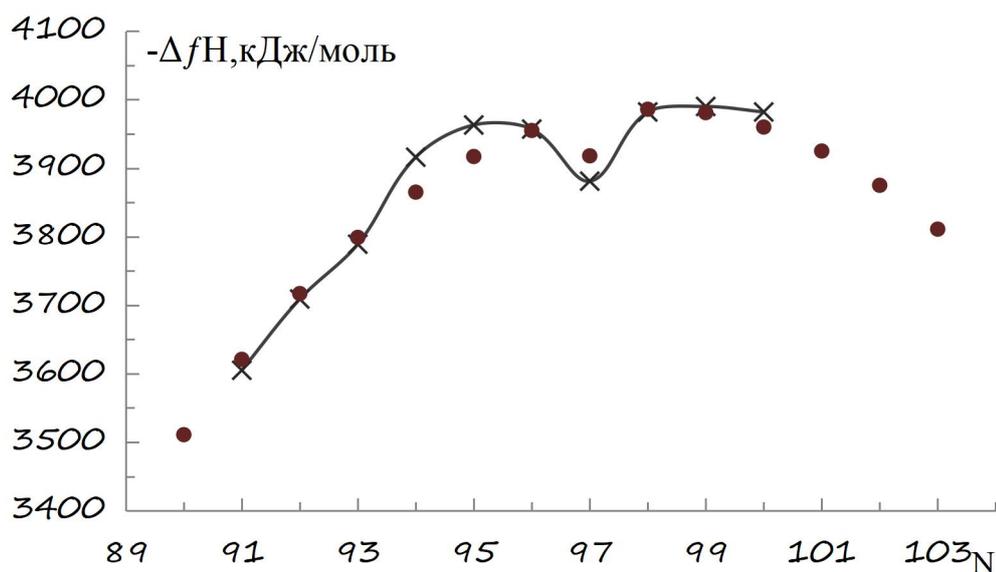
порядковых номеров актинидов, полученные результаты обобщены на рисунках 4.3 и 4.4 [145].

Полученные сведения позволили проводить математическое моделирование установленных закономерностей в стандартной программе MICROSOFT EXCEL. Полученные математические уравнения приведены в таблице 4.5.

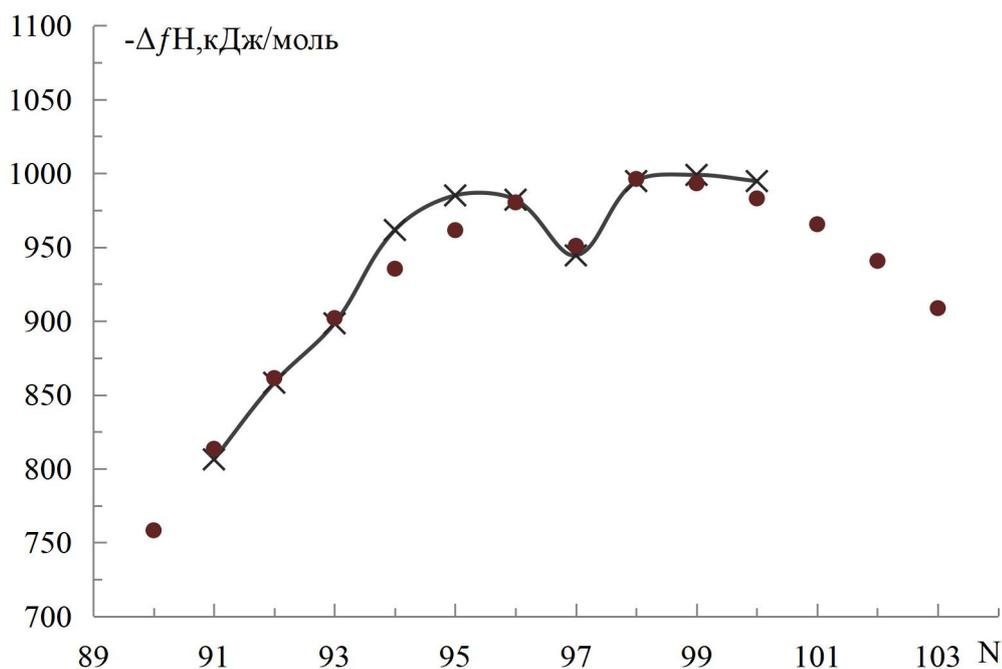
**Таблица 4.4**

Термодинамические характеристики перхлоратов актинидов

Ac(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Термодинамические характеристики, кДж/моль			
	$-\Delta H_{298}^0$		$-\Delta_f G_{298}^0$	$S_{298}^0$
	литература	Расчёт		
Th(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	758,3	-	-
Pa(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	806,3	813,5	436,9	378,4
U(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	858,2	861,4	482,4	355,1
Np(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	898,4	902,0	526,9	370,0
Pu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	961,6	935,4	585,6	360,4
Am(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	985,0	961,5	605,6	347,4
Cm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	982,1	980,3	602,1	362,9
Bk(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	944,4	950,9	566,9	375,4
Cf(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	994,7	996,2	617,2	376,7
Es(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	998,9	993,2	621,4	377,2
Fm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	994,7	983,0	-	-
Md(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	965,5	-	-
No(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	940,7	-	-
Lr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	908,7	-	-



**Рисунок 4.4.** Зависимости энтальпии образования сульфатов актинидов от порядковых номеров металлов (x – литературные сведения, ● - расчётные).



**Рисунок 4.5.** Зависимости энтальпии образования перхлоратов актинидов от порядковых номеров металлов (x – литературные сведения, ● - расчётные).

Полученные сведения позволили проводить математическое моделирование установленных закономерностей в стандартной программе

MICROSOFT EXCEL. Полученные математические уравнения приведены в таблице 4.5.

**Таблица 4.5**

Уравнения закономерностей изменения термодинамических свойств сульфатов и перхлоратов актинидов от природы металлов.

Соединение	Свойства	N	Вид уравнения	T	R <sup>2</sup>
Ac <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -7,2857x^2 + 1429,1x - 66098$	П	1
	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -7,3393x^2 + 1440,1x - 66658$	П	1
Ac(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	90-96	$y = -3,6357x^2 + 713,24x - 33984$	П	1
	-ΔfH <sup>0</sup> <sub>298</sub>	98-103	$y = -3,6321x^2 + 712,56x - 33952$	П	1

Соответственно, полученные уточнённые величины термодинамических характеристик хлоридов, нитратов, сульфатов и перхлоратов актинидов позволили установить закономерности их изменения в группе актинидов. Установлена идентичность закономерности изменения термодинамических свойств соединений от порядкового номера актинидов.

Наблюдается разделение графика на две части у соединений берклия. К первой половине отнесены актиниды с порядковыми номерами 91-96, которые на 5f-орбиталях имеют по одному электрону, ко второй половине отнесены актиниды с порядковыми номерами 98-103, которые имеют спаренные электроны на 5f-орбиталях. В первой подгруппе наблюдается постепенное увеличение термодинамических характеристик соединений с ростом порядкового номера, а во второй – уменьшение. Для соединений берклия (порядковый номер Вк - N97) наблюдается отклонение от общей закономерности, обусловленное появлением чётных электронов, данный факт обнаружен впервые,

Представляет познавательный интерес сопоставление термодинамических свойств аналогичных соединений лантанидов и актинидов при одинаковых степенях окисления (III) и идентичности анионов на примере хлоридов, полученные данные обобщены в таблице 4.6, из которой следует, что с ростом порядкового номера f-элементов изменения энтальпии

образования хлоридов носят противоположный характер – для 4f-элементов наблюдается уменьшение, а для 5f-элементов – увеличение величин термодинамических характеристик.

**Таблица 4.6**

Энтальпия образования хлоридов f-элементов

Энтальпия образования $\Delta fH_{298}^0$ , кДж/моль											
N	LnCl <sub>3</sub>	$-\Delta fH^0$	N	LnCl <sub>3</sub>	$-\Delta fH^0$	N	AcCl <sub>3</sub>	$-\Delta fH^0$	N	AcCl <sub>3</sub>	$-\Delta fH^0$
58	Ce	1060	65	Tb	1001	90	ThCl <sub>3</sub>	886,2	97	BkCl <sub>3</sub>	1079,6*
59	Pr	1064	66	Dy	1002	91	PaCl <sub>3</sub>	941,4	98	CfCl <sub>3</sub>	1123,8
60	Nd	1051	67	Ho	1006	92	UCl <sub>3</sub>	989,5	99	EsCl <sub>3</sub>	1120,9
61	Pm	1036	68	Er	1004	93	NpCl <sub>3</sub>	1030,1	100	FmCl <sub>3</sub>	1110,4
61	Sm	1025	69	Tm	995	94	PuCl <sub>3</sub>	1063,2	101	MdCl <sub>3</sub>	1092,8
63	Eu	939	70	Yb	961	95	AmCl <sub>3</sub>	1089,0	102	NoCl <sub>3</sub>	1068,1
64	Gd	1005	71	Lu	987	96	CmCl <sub>3</sub>	1107,9	103	LrCl <sub>3</sub>	1035,9

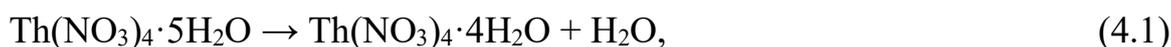
Проведены исследования термических свойств кристаллогидратов нитрата тория (IV) и сульфата уранила с помощью нескольких экспериментальных методов исследования, по результатам которых получены уточнённые и более полные сведения, характеризующие ступенчатый характер дегидратации и термического разложения кристаллогидратов Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3,5H<sub>2</sub>O.

По результатам количественных тензиметрических опытов и методами РФА, ДТГ установлены химические схемы, по которым протекают дегидратация и термическое разложение кристаллогидратов нитрата тория (IV) и сульфата уранила:

А) для кристаллогидрата Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O:

- дегидратация соединения Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O состоит из четырёх ступеней, протекающих по следующим схемам:

- первая ступень ( $\Delta T = 300-325$  К, по данным тензиметрии):



- вторая ( $\Delta T = 330-350 \text{ K}$ ):



- третья ( $\Delta T = 350-390 \text{ K}$ ):



- четвёртая ( $\Delta T = 400-425 \text{ K}$ ):



Пятая ступень соответствует процессу термического разложения ( $\Delta T = 427-440 \text{ K}$ ):



По результатам тензиметрических экспериментов составлены уравнения барограмм отдельных ступеней и рассчитаны их термодинамические характеристики (таблица 4.7).

**Таблица 4.7**

Термодинамические характеристики дегидратации соединения  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (а) и термического разложения  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  (б)

ДТГ								Тензиметрия		
Процесс	Ступени	$\Delta T, \text{ K}$	n	Изменение массы, $\Delta m, \%$			$\Delta H$	Термодинамические характеристики ступеней		
				Опыт	Теория	Расхождение		$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
(а)	I	343-399	1	3,05	3,16	-3,5	15,71	12,98	33,46	3,00
	II	399-420	1	3,05	3,16	-3,5	13,42	15,12	38,50	3,65
	III	426-462	2	6,10	6,32	-3,5	26,85	24,83	63,45	5,92
	IV	463-476	1	3,09	3,16	-2,2	8,02	12,11	42,86	0,66
(б)	V	476-550	1	31,7	46,3	-31,5	55,67	58,27	130,1	19,51

*Примечание:* n – число дегидратированных молей воды;  $\Delta H$  и  $\Delta G$  - кДж/моль;  $\Delta S$  - Дж/моль·К.

Б) для кристаллогидрата  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ :

- процесс дегидратации  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  состоит из двух ступеней, протекающих по следующим схемам:

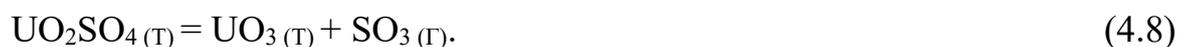
- первая ступень ( $\Delta T = 325-370 \text{ K}$ , по данным тензиметрии):



- вторая ( $\Delta T = 380-420 \text{ K}$ ):



Третья ступень соответствует процессу термического разложения ( $\Delta T = 480-573 \text{ K}$ ):



По результатам тензиметрических экспериментов составлены уравнения барограмм отдельных ступеней (таблица 4.8) и рассчитаны их термодинамические характеристики (таблица 4.9).

**Таблица 4.8**

Уравнения барограмм дегидратации и разложения соединения  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

Процесс	№ ступеней	$\Delta T, \text{ K}$	Коэффициенты уравнений $\text{LgP} = B - A/T \cdot 10^3$		Тип тренда	$R^2$
			$A \pm 0,05$	$B \pm 0,08$		
Дегидратация	I	329-373	2,697	9,668	Л	0,99
	II	381-417	3,849	11,985	Л	0,99
Разложение	III	478-573	1,584	2,196	Л	0,99

**Таблица 4.9**

Величины термодинамических характеристик дегидратации и термического разложения соединения  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

Соединения	Процесс	Ступени	$\Delta T, \text{ K}$	Термодинамические характеристики		
				$\Delta H_{T,}$ кДж/моль	$\Delta S_{T,}$ Дж/моль · К	$\Delta G_{T,}$ кДж/моль
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Дегидратация	I	329-373	$51,6 \pm 2$	$129,9 \pm 4$	$8,7 \pm 3$
		II	381-417	$73,7 \pm 3$	$174,3 \pm 6$	$7,4 \pm 4$
$\text{UO}_2\text{SO}_4$	Разложение	III	478-573	$30,3 \pm 3$	$42,7 \pm 5$	$28,5 \pm 2$

## ВЫВОДЫ

1. Проведено определение оптимальных условий (температуры процесса, времени, концентрации кислоты). Для извлечения концентратов урана из ураносодержащих руд и отходов проведена разработка обобщённых технологических схем их переработки с помощью минеральных кислот. Были использованы прецизионные методы, имеющиеся в лаборатории Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана, при которых соблюдался весь перечень норм и требований радиационной безопасности (НРБ-06), разработанных для Республики Таджикистан.

2. Методами дериватографии, калориметрии и тензиметрии установлено, что термическое разложение кристаллогидратов  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  состоит из пяти ступеней: начальные четыре ступени соответствуют процессу дегидратации и последняя – разложению  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , при этом происходит образование оксида тория (IV). Для каждой ступени дегидратации и термического разложения определены температурные интервалы и величины термодинамических характеристик.

3. Установлено, что термическое разложение кристаллогидратов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  состоит из трёх ступеней: начальные две ступени соответствуют процессу дегидратации и последняя – разложению  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  с образованием оксида уранила (VI). Для каждой ступени дегидратации и термического разложения определены температурные интервалы и величины термодинамических характеристик.

4. Для термодинамических характеристик хлоридов, нитратов, сульфатов и перхлоратов актинидов проведён системный анализ и показан сложный характер закономерностей их изменения в зависимости от природы актинидов с проявлением тетрад-эффекта.

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

1. Разработанные обобщённые технологические схемы переработки могут использоваться в процессах переработки ураносодержащих отходов и

ураносодержащих материалов минеральными кислотами с целью извлечения из них концентратов урана.

2. Результаты, полученные в рамках данного диссертационного исследования, полезны для Агентства по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана (на основании имеющегося акта внедрения), являются ценными и могут использоваться Министерством промышленности и новых технологий РТ, его подразделениями, проектными учреждениями и другими научными учреждениями НАН Таджикистана.

3. Результаты исследования диссертационной работы могут быть полезными техническим вузам, технологическим факультетам для подготовки специалистов химико-технологического, химического и металлургического направлений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко, В. Б. Технология урана / В. Б. Шевченко, Б. Н. Сударенко. – М.: Госатомиздат, 1961. – 330 с.
2. Сиборг, Г. Химия актинидных элементов / Г. Сиборг, Дж. Кац / Пер. с англ. / Под ред. Г. Н. Яковлева. - М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960. - 542 с.
3. Некрасов, Б. К. Основы общей химии / Б. К. Некрасов. – М.: Химия, 1970. – Т. 3. – 415 с.
4. Неницеску, К. Д. Общая химия / К. Д. Неницеску. – М.: Мир, 1967. – 624 с.
5. Вдовенко, В. М. Химия урана и трансураниевых элементов / В. М. Вдовенко. – М.: Мир, 1960.
6. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
7. Мирсаидов, У. Борогидриды переходных металлов / У. Мирсаидов, Т. Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 124 с.
8. Мирсаидов, У. М. Борогидриды металлов / У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 140 с.
9. Поцелуев, А. А. Перспективы попутного извлечения драгоценных металлов из руд редкометалльных и урановых месторождений / А. А. Поцелуев // Цветные металлы. - 2007. - № 1. – С. 82-84.
10. Тураев, Н. С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. – М.: Руды и металлы, 2006. – 396 с.
11. Кац, Дж. Химия актиноидов / Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсе. – М.: Мир, 1999. – 647 с.
12. Усовершенствование активных зон реакторов РБМК-1500 Игналинской АЭС. Внедрение уран-эрбиевого топлива / Б. Воронцов, Г. Кривошеин, А. Юркиявичус [и др.]. – Вильнюс: Energetika (Lietuvos mokslų akademija). - 2007. – № 1. – Р. 45-49.
13. Опыт использования уран-эрбиевого топлива на энергоблоках с

РБМК-1000 / А. А. Быстриков, А. К. Егоров, В. И. Иванов [и др.] // Атомная энергия. - 2006. – Т. 100. - Вып. 3. – С. 165-170.

14. Повышение эффективности использования топлива в РБМК-1000 / В. Г. Адер, А. А. Петров, А. И. Купалов-Ярополк [и др.] // Атомная энергия. - 2007. – Т. 103. - Вып. 1. – С. 50-55.

15. Реакторные и послереакторные исследования твэлов РБМК с уран-эрбиевым топливом / Л. И. Менькин, В. И. Токарев, В. К. Трубина [и др.] // Атомная энергия. - 1997. – Т. 4. - Вып. 6. – С. 426-429.

16. Глубина йодной ямы в РБМК на уран-эрбиевом топливе / Е. В. Бурлаков, А. А. Балыгин, А. В. Краюшкин [и др.] // Атомная энергия. - 2002. – Т. 93. - Вып. 2. – С. 83-87.

17. Громов, Б. В. Введение в химическую технологию урана / Б. В. Громов. – М.: Атомиздат, 1976. – 336 с.

18. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Я. А. Угай, Н. Г. Коржуков – М.: Высшая школа, 2004. – 512 с.

19. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1993.

20. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1975.

21. Егунов, В. П. Введение в термический анализ: Монография / В. П. Егунов. – Самара, 1996. – 270 с.

22. Уэндландт, У. Термические методы анализа = [Thermal Methods of Analysis] / У. Уэндландт / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

23. Шестак, Я. Теория химического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ = [Thermophysical properties of solids: Their measurements and theoretical thermal analysis] / Я. Шестак / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.

24. Берг, Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – Изд. 2-е, доп. – М.: Наука, 1969. – 396 с.

25. Суворов, А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А. В. Суворов. – Л.: Химия, 1970. – С. 208.
26. Жарский, И. М. Физические методы исследования в неорганической химии / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.
27. Новиков, Г. И. Мембранный нуль-манометр для измерения давления пара в широком интервале температур / Г. И. Новиков, А. В. Суворов // Заводская лаборатория. Metallurgizdat. – 1959. – Т. 25. - № 6. – С. 750-752.
28. Мирсаидов, У. М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 84 с.
29. Мирсаидов, У. М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 117 с.
30. Мирсаидов, У. М. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия / У. М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. - 1982. – Т. 27. – № 2. - С. 2436-2439.
31. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. – Душанбе, 2000. – 237 с.
32. Хикматов, М. Синтез и физико-химические свойства тетрагидроборатов и дикарболлидов редкоземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Хикматов. – Душанбе, 1987. - 163 с.
33. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений / В. Махаев, А. П. Борисов, Н. Г. Мозгина, Г. Н. Бойко // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. - № 9. – С. 1726-1731.
34. Хаин, В. С. Борогидриды металлов // В. С. Хаин, Н. Н. Мальцева, А. А. Волков. – Ухта, 2001.
35. Бадалов, А. Б. Синтез, термическая устойчивость и

термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А. Б. Бадалов. – Ташкент, 1992.

36. Получение и термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария / Б. А. Гафуров, В. Я. Саидов, У. М. Мирсаидов, А. Бадалов // Международная научная конференция «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящённая 50-летию химического факультета. – Душанбе: ТНУ, 2009. – С. 12-13.

37. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики разложения борогидридов гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция / Б. А. Гафуров, В. Я. Саидов, А. Курбонбеков, А. Бадалов // Международная научная конференция «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящённая 50-летию химического факультета. – Душанбе: ТНУ, 2009. – С. 27-28.

38. Гафуров, Б. А. Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов цериевой подгруппы / Б. А. Гафуров, В. Я. Саидов, А. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2009. – Т. 52. - № 12. – С. 941-945.

39. Саидов, В. Я. Синтез, свойства и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы: дис. ... канд. хим. наук / В. Я. Саидов. – Душанбе, 2011.

40. Хамидов, Ф. А. Термическое разложение нитратов тория (IV) и урана (VI) / Ф. А. Хамидов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2014. - Т. 57. - № 4. – С. 304-308.

41. Термодинамика процесса дегидратации пентагидронитрата тория (IV) / Ф. А. Хамидов, И. У. Мирсаидов, К. М. Назаров [и др.] // Вестник Таджикского технического университета (ТТУ). - 2010. – № 2 (10). - С. 234-236.

42. Камалов, Д. Д. Физико-химические основы выделения урана из отходов урановой промышленности и термодинамические характеристики

выделенных соединений: дис. ... канд. техн. наук / Д. Д. Камалов. – Душанбе, 2009. – 134 с.

43. Гринвуд, Н. Н. Актиниды и трансактинидные элементы / Химия элементов: Учебное пособие / Н. Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – Т. 2. – 607 с.

44. Choppin, G. R. Radiochemistry and Nuclear Chemistry / G. R. Choppin, J. O. Liljenzin, J. Rudberg. – Butterworth-Heinemann, 2002. – 709 p.

45. Griveau, J.-C. Superconductivity in transuranium elements and compounds / J.-C. Griveau, E. Colineau // Comptes Rendus Physique. - 2014. - V. 15. - P. 599-615.

46. Marks, T. J. Chlozotris(n-cyclopentadyenyl) complexes of Uranium (IV) and Thorium (IV) / T. J. Marks, A. M. Segal, W. A. Wachter // J. Inorg. Chem. – 1976. – V. 16. – P. 147.

47. Banks, R. H. Volatability and molecular structure of neptunium (IV) borohydride / R. H. Banks, N. M. Edelstein, B. Spencey // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102. - № 2. – P. 620-623.

48. Schlesinger, H. I. Uranium (IV) borohydride / H. I. Schlesinger, H. C. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. - № 1. – P. 219.

49. Волков, В. В. Синтез тетрагидробората урана (IV) обменной реакцией хлорида урана (IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов / В. В. Волков, К. Г. Мякишев // Радиохимия. 1976. – Т. 18. - № 4. – С. 512-513.

50. Preparation and properties of the actinide borohydrides: Pa(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Np(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and Pu(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> / R. H. Banks, N. M. Edelstein, R. R. Rietz [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. - № 6. – P. 1957-1958.

51. Banks, R. H. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of neptunium (IV) borohydride and neptunium (IV) borodeuteride / R. H. Banks, N. M. Edelstein // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73. - № 8. – P. 3589-3599.

52. Волков, В. В. О природе борогидрида урана (IV) / В. В. Волков, З. А. Гранкина, К. Г. Мякишев // Радиохимия. – 1971. – Т. 31. - № 3. – С. 401-405.

53. Мякишев, К. Г. Гидразинаты тетрагидроборатов Ti (III), Zr (IV) и

U (IV) / К. Г. Мякишев, В. В. Волков // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. - № 5. – С.111-116.

54. The methyl derivatives of uranium (IV) borohydride / H. I. Schlesinger, H. C. Brown, I. Horvitz [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. - № 1. – P. 222.

55. Bond, A. C. Preparation of large cation salts containing complex tetrahydroborate anions of aluminium, beryllium and uranium and determination of the nature of the hydrogen bridging in these salts / A. C. Bond, F. L. Himpsl // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. - № 21. – P. 6906-6909.

56. Preparation and crystal structure of uranium (IV) borohydride-bis (tetra-hydrofuran) / R. R. Rietz, N. M. Edelstein, N. W. Ruben [et al.] // J. Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. - № 3. – P. 658-660.

57. Preparation and crystal structure of uranium (IV) borohydride-n-propyl ether / A. Zalkin, R. R. Rietz, D. H. Templeton [et al.] // J. Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. - № 3. – P. 661-663.

58. Charpin, P. Uranium (IV) boron hydride. A new crystalline form / P. Charpin, H. Margur-Ellis, G. Folcher // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V. 41. - № 8. – P. 1143-1144.

59. Moody, D. C. The chemistry of trivalent uranium 2 synthesis of  $UCl_3$  (18-crown-6) and  $U(BH_4)_3$  (18-crown-6) / D. C. Moody, R. A. Penneman, K. V. Salazar // J. Inorg. Chem. – 1979. – V. 18. - № 1. – P. 208-209.

60. Pains, R. T. Photometry of  $U(BH_4)_4$  and  $U(BD_4)_4$  / R. T. Pains, P. R. Schonberg, V. W. Light // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V. 41. - P. 1577-1578.

61. Негин, Е. А. Советский атомный проект – Нижний Новгород – Арзамас-16 / Е. А. Негин. – Нижний Новгород, 1995. – 205 с.

62. Жерин, И. И. Химия тория, урана и плутония: Учебное пособие / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - 147 с.

63. Торий в ядерном топливном цикле / В. И. Бойко, В. А. Власов, И. И. Жерин [и др.]. - М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. - 360 с.

64. Jing, Li. Two thermolysis routes to  $ThO_2$  nanoparticles from thorium

nitrate / Jing Li, Yan Chen, Yong Cai Zhang // II International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT-2012) - <https://www.atlantis-press.com/article/3520.pdf>; <https://www.atlantis-press.com/proceedings/emeit-12/3520>.

65. Size Effects in Nanocrystalline Thoria Cite this / T. V. Plakhova, A. Yu. Romanchuk, D. V. Likhosherstova [et al.] // J. Phys. Chem. – 2019. – V. 123. - № 37. – P. 23167–23176.

66. Стерлин, Я. М. Metallurgy of uranium / Я. М. Стерлин / Под ред. А. П. Вольского. – М.: Атомиздат, 1962. – 350 с.

67. Мирсаидов, И. У. Физико-химические и технологические основы получения урановых концентратов из местных сырьевых материалов Таджикистана: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / И. У. Мирсаидов. – Душанбе, 2016. - 46 с.

68. Хамидов, Ф. А. Физико-химические основы выделения уранового концентрата из отходов и термодинамические характеристики торий-урановых соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ф. А. Хамидов. – Душанбе, 2017. – 28 с.

69. Камалов, Д. Д. Извлечение урана из отходов урановой промышленности, термические и термодинамические характеристики полученных урановых соединений: автореф. дис. канд. техн. наук / Д.Д. Камалов. – Душанбе, 2008. – 19 с.

70. Мирсаидов, У. М. Отходы уранодобывающего производства в Таджикистане / У. М. Мирсаидов // Горный журнал. – 2012. - № 9. – С. 128-130.

71. Хакимов, Н. Физико-химические основы переработки отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, Х. М. Назаров, И. У. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2011. – 125 с.

72. Khakimov, N. Physico-chemical and Manufacturing Basis for Uranium Concentrates Production from Wastes of Hydrometallurgical Plants and Technical Waters / N. Khakimov, Kh. M. Nazarov, I. U. Mirsaidov. – Dushanbe, 2012. – 210 p.

73. Браун, Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов / Д. Браун. – М.: Атомиздат, 1972. – С. 272.
74. Термическое исследование урановых и урансодержащих минералов / Ц. А. Амбарцумян, Г. И. Басалова, С. А. Горжевская и [др.]. - М.: Госатомиздат, 1961. – 147 с.
75. Берсукер, И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И. Б. Берсукер. - Л.: Химия, 1971. – 312 с.
76. Карпов, В. И. Исследование некоторых физико-химических свойств уранилфосфатов / В. И. Карпов, Ц. Л. Амбарцумян // Журнал неорганической химии. - 1962. - Т. 7. - № 8. - С. 1838-1841.
77. Morss, L. R. - Chem. Rev. - 1976. - V. 76. - № 10. - P.827-841.
78. The chemical thermodynamic of actinide elements and compounds / G. F. Fuger, V. B. Parker, W. N. Hubbard. - Oetting Vienna: Intern. Atomic Energy Agency. -1983. – Pt. 8. - P. 424.
79. Hildenbrandt, D. L., Gurvich, L. V., Yungman V. S. - Ibid. - 1985. – Pt. 13. - P. 234.
80. Киселев Ю. М., Энергии решётки и термодинамика оксидов и фторидов лантанидов и актинидов / Ю. М. Киселев. – М., 1985. - 91 с. - Деп. в ВИНТИ АН СССР 07.06.85, № 4416.
81. Bratsch, S. G., Lagowski, J. J. - Ibid. - 1985. - V. 89. - № 15. - P. 3310-3316.
82. Ионова, Г. В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г. В. Ионова, В. Г. Вохмин, В. И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – С. 240.
83. Хамидов, Ф. А. Сравнительный анализ термодинамических характеристик оксидов лантаноидов (III) и актиноидов (III) / Ф. А. Хамидов, У. М. Мирсаидов, А. Бадалов // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. - Россия, Казань, 2014. – С. 448.
84. Энтальпия образования различных оксидов актиноидов / Ф. А. Хамидов, И. У. Мирсаидов, К. М. Назаров, А. Бадалов // Республиканская

конференция профессорско-преподавательского состава Таджикского аграрного университета им. Ш. Шотемура. – Душанбе, 2014.

85. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. – Ташкент, 1992.

86. Моделирование закономерностей изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов / А. Б. Бадалов, Ф. А. Хамидов, Д. Т. Исозода [и др.] // Известия НАНТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2021. - № 4 (185). - С. 60-65.

87. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, лантаноидов (II) и моделирование закономерности их изменения / Ф. А. Хамидов, М. Ю. Акрамов Д. Н. Эшов [и др.] // Известия НАНТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 1 (186). - С. 78-87.

88. Гафуров, Б. А. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / Б. А. Гафуров, У. Мирсаидов, А. Бадалов. - Душанбе: Дониш, 2014. - 84 с.

89. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов / Б. А. Гафуров, У. Мирсаидов, М. С. Исламова, А. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2002. - Т. 45. - № 1-2. - С. 83-89.

90. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидрида лантана / Б. А. Гафуров, М. С. Исламова, О. Хакимов, А. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2003. – Т. 40. - № 1-2. – С. 43-47.

91. Энергия кристаллической решётки комплексных борогидридов лантаноидов / Б. А. Гафуров, Д. Насруллоева, И. У. Мирсаидов, Х. Насруллоев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. - № 3. - С. 216-221.

92. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / Б. А. Гафуров, А. Б. Бадалов, И. У. Мирсаидов, Д. Насруллоева // Журнал физической химии. – 2013. - Т. 87. - № 10. - С. 1630-1635.

93. Gafurov, B. A. Physical and chemical bases metal of Hyoridae sin synthesis / B. A. Gafurov, U. Mirsaidov, A. Badalov // NATO Science for Peace and Security Series-C Environmental Security, 2008. - P. 123-126.
94. Simulating the Sinthesis and Thermodynamic Characteristiecs of the Lanthanaide Borohydraide tris-Tetrahydrofuranates / B. A. Gafurov, A. Badalov, I. U. Mirsaidov, D. Nasrulloeva // Russian Journal of Physical and Chemistry A. – 2013. - V. 87. - № 10. - P. 1601-1606.
95. Полуэктов, Н. С., Тищенко, М. А., Желтвай, И. И. – Доклады АН СССР. - 1974. – Т. 219. - № 2. – С. 364.
96. Мешкова, С. Б., Полуэктов, Н. С., Топилова, З. М., Данилкович, М. Н. - Координационная химия. - 1986. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 481.
97. Карапетьянц, М. Х. Основы и термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
98. Термодинамические характеристики процесса термического разложения кристаллогидратов нитратов уранила и тория (IV) / Ф. А. Хамидов, И. У. Мирсаидов, Ф. Д. Саломов [и др.] / XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (ТАК-13). - Санкт-Петербург, 2013. – С. 58-59.
99. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидратов и индивидуального сульфата уранила / И. У. Мирсаидов, Д. Д. Камолов, Ф. А. Хамидов, А. Бадалов // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2009): Тезисы докладов. – Казань, 2009. – С. 119.
100. Справочник химика / Редкол.: Б. П. Никольский [и др.]. – 3-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
101. Несмеянов, А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1978. – 362 с.
102. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. - С. 389.

103. Справочник химика. – М., Л.: Химия, 1966. - Т. 1. - С. 1070.
104. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties / F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. A. Evans [et al.]. - C.N. Bur Stand. 500. - 1952. - P. 1268.
105. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. - С. 107.
106. Cox, J. D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. - Hemisphere Publishing Corp., N.Y., 1989.
107. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. - Минск: Современная школа, 2005. - 608 с.
108. Термические константы веществ: Справочник в 10-и томах / Под ред. акад. В. П. Глушко. - М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1965-1982.
109. Культура безопасности. Экология и ресурсы. Спецвыпуск. – Киев, 2007.
110. Культура безопасности. Серия изданий по безопасности. № 75-INSAG-4. Международная консультативная группа по ядерной безопасности. – Вена: МАГАТЭ, 1992 (русск. изд.).
111. Оценка воздействия объектов энергетики на окружающую среду / По ред. Ф. В. Стольберга. – Харьков, ХГАГХ, 2002. – 182 с.
112. Иванова, М. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / М. А. Иванова. – М.: Риор, 2018. – 544 с.
113. Иванова, М. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебное пособие / М. А. Иванова. – М.: ИЦ РИОР, 2013. – 289 с.
114. Ищенко, А. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: В 2-х т.: - Т.1: Учебник /А. А. Ищенко. – М.: Академия, 2017. – 352 с.
115. Ищенко, А. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: В 2-х т.: - Т. 2: Учебник / А. А. Ищенко. – М.: Академия, 2018. – 384 с.
116. Кристиан, Г. Д. Аналитическая химия: В 2-х т.: - Т. 1 / Г. Д. Кристиан. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 1127 с.
117. Кристиан, Г. Д. Аналитическая химия: В 2-х т.: - Т. 2 /Г. Д. Кристиан. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 1128 с.

118. Петрухин, О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учебное пособие / О. М. Петрухин. – М.: Альянс, 2016. – 400 с.
119. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений / Под ред. Н. Хилла, П. Дэй. – М.: Мир, 1970. – 284 с.
120. Новиков, Г. И. Мембранный нуль-манометр для измерения давления пара в широком интервале температур / Г. И. Новиков, А. В. Суворов // Заводская лаборатория. Metallurgizdat. – 1959. - Т. 25. - № 6. - С. 750-752.
121. Новиков, Г. И. Физические методы неорганической химии / Г. И. Новиков – Минск: Высшая школа, 1975. – 261 с.
122. Суворов, А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А. В. Суворов. - Л.: Химия, 1970. – 208 с.
123. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. ак. Н. П. Лаверова. – М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. – 446 с.
124. Уран, сплавы урана и соединения урана: Энциклопедия промышленной химии Ульмана / М. Пихс, Т. Уолтер, С. Уолтер, М. Земек. - Вайнхайм: Wiley-VCH, 2007.
125. Залкин, А. Структура нового гидрата сульфата уранила  $\alpha$ - $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$  / А. Залкин, Х. Рубен, Д. Х. Темплтон // Неорганическая химия. – 1978. - № 17 (12). – С. 3701-3702.
126. Обогащение урана / Е. Беккер, Ф. Босхотен, Б. Бриголи [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 320 с.
127. Бойко, В. И. Топливные материалы в ядерной энергетике / В. И. Бойко, Г. Н. Колпаков, О. В. Селиванова. – М.: Атомиздат, 1972. – 256 с.
128. Кислородные соединения урана / В. Г. Власов, В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко, А. Р. Бекетов. – М.: Атомиздат, 1972. – 256 с.
129. Галкин, Н. П. Технология переработки концентратов урана / Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верятин. – М.: Атомиздат, 1960. – 162 с.
130. Химия и технология фтористых соединений урана / Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верятин [и др.]. – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.
131. Технология урана / Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин

[и др.]. – М. Атомиздат, 1964. – 310 с.

132. Кац, Дж. Химия актиноидов / Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морс. – М.: Мир, 1991. – Т. 1. – 522 с.

133. Лебедев, В. М. Ядерный топливный цикл: Технологии, безопасность, экономика / В. М. Лебедев. – М. Энергоатомиздат, 2005. – 316 с.

134. Технология урана / А. А. Маслов, Г. В. Каляцкая, Г. Н. Амелина [и др.]. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 97 с.

135. Тураев, Н. С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. – М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. – 407 с.

136. Эшов, Дж. Н. Выделение урановых концентратов из рассолов, дренажных и технических вод / У. М. Мирсаидов, Б. Б. Баротов, К. О. Бобоев, Дж. Н. Эшов, И. Мирсаидзода // Доклады НАН Таджикистана. – 2021. – Т. 64. - № 3-4. – С. 219-223.

137. Эшов, Дж. Н. Переработки местного ураносодержащего сырья Таджикистана / К. О. Бобоев, М. Д. Бобоёров, Дж. Н. Эшов, Б. Б. Баротов, А. М. Мирзоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». – Душанбе, Институт химии имени В. И. Никитина НАНТ, 2022. – С. 103-104.

138. Эшов, Дж. Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов горнорудной промышленности / Ф. А. Хамидов, Дж. Н. Эшов, А. Бадалов, Д. Т. Исозода, И. Мирсаидзода // II Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвящённая 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Ш. Х. Халикова. – Душанбе, 2021. – С. 308-311.

139. Эшов, Дж. Н. Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении урансодержащих руд серной кислотой/ К. О. Бобоев, М. Д. Бобоёров, Дж. Н. Эшов, Б. Б. Баротов, У. М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 1 (186). - С. 88-92.

140. Эшов, Дж. Н. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики ураниловых соединений / Дж. Н. Эшов, Ф. А. Хамидов, Ф. Дж. Саломов, А. Бадалов, У. М. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: Достижения, проблемы и будущие перспективы». – Гулистан, Таджикистан, Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, 2023. - С. 96-100.

141. Эшов, Дж. Н. Термодинамические характеристики процесса термического разложения  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . / У.М. Мирсаидов, Дж.Н. Эшов, Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов. Журнал Физической Химии РФ, 2024 г. №3. (т.98). ст. 10-14.

142. Dj.N. Eshova. Chemical thermodynamics and thermjchemistry. Thermodynamic Characteristics of the Thermal Decomposition of  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  / U.M. Mirsaidova., Dj.N. Eshova., F.A. Khamidova., A.B. Badalova. ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, © Pleiades Publishing, Ltd., 2024, No. 3. Vol. 98. p. 358.

143. Эшов, Дж. Н. Термодинамическая оценка некоторых соединений актинидов / Ф. А. Хамидов, Дж. Н. Эшов, Дж. Т. Исозода // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития», посвящённая 30-летию Государственной независимости РТ и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования, с участием СНГ. – Бохтар, Республика Таджикистан, 2021. – С. 26-29.

144. Эшов, Дж. Н. Термодинамические свойства хлоридов и нитратов актинидов / Ф. А. Хамидов, Дж. Н. Эшов, Д. Т. Исозода // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития», посвящённая 30-летию Государственной независимости РТ и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере

науки и образования, с участием СНГ. – Бохтар, Республика Таджикистан, 2021. – С. 29-31.

145. Эшов, Дж. Н. Термодинамическая оценка сульфатов и перхлоратов актинидов / Ф. А. Хамидов, Дж. Н. Эшов, А. Бадалов, Д. Т. Исозода, И. Мирсаидзода // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Душанбе, Институт химии НАНТ, 2021. - С. 70-74.

146. Эшов, Дж. Н. Энтальпия образования оксидов актинидов и моделирование закономерности их изменения / И. Мирсаидзода, Ф. А. Хамидов, Дж. Н. Эшов // II Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвящённая 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ширинбека Халиковича. – Душанбе, 2021. – С. 315-319.

147. Эшов, Дж. Н. Закономерности изменения термодинамических свойств хлоридов и нитратов актиноидов / Ф. А. Хамидов, И. Мирсаидзода, М. Д. Бобоёров, К. О. Бобоев, У. М. Мирсаидов // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан. – Душанбе, Институт химии НАНТ, 2021. - С. 74-78.

148. Эшов, Дж. Н. Процессы дегидратации кристаллогидрата и термического разложения нитрата тория (IV) / Дж. Н. Эшов, С. Садиров, Ф. А. Хамидов, И. Мирсаидзода, А. Бадалов // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». – Душанбе, Институт химии имени В. И. Никитина НАНТ, 2022. – С. 26-30.

149. Эшов, Дж. Н. Термические и термодинамические свойства нитрата тория / Дж. Н. Эшов, // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2023. - № 1 (190). - С. 53-58.

150. Эшов, Дж. Н. Термодинамическая оценка сульфатов и перхлоратов 5f- элементов / Дж. Н. Эшов, Ф. А. Хамидов, Ф. Дж. Саломов, А. Б. Бадалов // Международная научно-практическая конференция «Химическая,

биологическая, радиационная и ядерная безопасность: Достижения, проблемы и будущие перспективы». – Гулистан, Таджикистан, Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, 2023. – С. 73-77.

151. Эшов, Дж. Н. Термодинамическая оценка хлоридов и нитратов 5f-элементов / Дж. Н. Эшов, Ф. А. Хамидов, Ф. Дж. Саломов, И. Мирсаидзода, А. Бадалов // Международная научно-практическая конференция «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: Достижения, проблемы и будущие перспективы». – Гулистан, Таджикистан, Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, 2023. – С. 77-81.

152. Эшов, Дж. Н. Закономерности изменения термодинамических характеристик оксидов актинидов / Дж. Н. Эшов, Ф. А. Хамидов, Ф. Дж. Саломов, А. Бадалов, У. М. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: Достижения, проблемы и будущие перспективы». – Гулистан, Таджикистан, Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, 2023. – С. 70-73.

153. Эшов, Дж. Н. Моделирование закономерности изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов /А.Бадалов, Ф.А.Хамидов, Д.Т.Исозода, Дж.Н. Эшов//Известия НАН Таджикистана. Отд. физ-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2021. - №4(185).- С. 60-65.

154. Эшов, Дж. Н. Системный анализ термодинамических закономерности их изменения /Ф.А Хамидов, М.Ю. Акрамов, Дж.Н. Эшов, Д.Т. Исозода, А. Бадалов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 1 (186). - С. 78-87.