

На правах рукописи

Гладилов Дмитрий Юрьевич

**Термодинамическое описание равновесия в
системе**

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-TБФ}$

Шифр 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2013 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева в Институте материалов современной энергетики и нанотехнологии на кафедре химии высоких энергий и радиозэкологии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Очкин Александр Васильевич,
профессор кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Шадрин Андрей Юрьевич
заместитель директора Центра по обращению с ОЯТ и РАО и выводу из эксплуатации ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара».

доктор химических наук, профессор,
Степанов Сергей Илларионович
заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Ведущая организация: ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»

Защита состоится «12» декабря 2013 года на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ в 16.00.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09
кандидат технических наук

И.Л. Растунова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Переработка отработавшего топлива атомных электростанций проводится с помощью экстракционного технологического процесса, получившего название – Пурекс-процесс, с использованием в качестве экстрагента растворов три-н-бутилфосфата (ТБФ) в смешанных растворителях. Описанию равновесия в них посвящено огромное количество работ. Обычно расчет коэффициентов распределения в них проводится по эмпирическим уравнениям с использованием молярных концентраций. Основным недостатком такого метода расчета является привязка уравнений к определенной концентрации ТБФ, что не позволяет перейти к другой концентрации ТБФ без проведения дополнительных экспериментов. Оптимизация экстракционного процесса невозможна без разработки термодинамики процесса и прежде всего системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{ТБФ}-\text{разбавитель}$. Однако для того, чтобы использовать термодинамические соотношения, связывающие активности компонентов органической фазы (например, уравнение Гиббса – Дюгема), необходимо перейти от молярных концентраций к мольным долям и рациональным коэффициентам активности.

Цель работы

Целью работы была разработка термодинамического описания равновесия в системе $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}$ и смежных подсистемах: $\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}-\text{разбавитель}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}$, которые являются частью основной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{ТБФ}-\text{разбавитель}$ и для которых в литературе имеются экспериментальные данные в табличной форме.

Для достижения поставленной цели надо было решить основные задачи:

1. Разработать метод расчета концентрации воды в органической фазе в зависимости от активности воды, концентрации ТБФ и природы органического разбавителя, так как без решения этой задачи невозможно рассчитывать мольные доли компонентов в органической фазе.
2. Оценить точность экспериментальных данных, так как без решения этой задачи невозможно оценить адекватность термодинамического описания системы.
3. Разработать метод расчета концентрации азотной кислоты в органической фазе, так как экстракция в Пурекс-процессе происходит из азотнокислых растворов.
4. На базе данных для системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}$ оценить константу образования дисольвата нитрата уранила и разработать метод описания влияния межмолекулярного взаимодействия ТБФ и дисольвата нитрата уранила на коэффициенты активности друг друга.

Научная новизна работы.

1. Описание системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-ТБФ}$ с учетом взаимодействия дисольвата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и ТБФ с расчетом концентраций в органической фазе всех компонентов.

2. Разработан метод описания системы $\text{H}_2\text{O-HNO}_3\text{-ТБФ}$ с расчетом концентраций в органической фазе всех трех компонентов.

3. Разработан метод оценки и оценена точность экспериментальных данных для системы $\text{H}_2\text{O-HNO}_3\text{-ТБФ}$.

4. Разработан метод описания концентрации воды в органической фазе двухкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O-ТБФ}$ с помощью квадратного уравнения.

5. Предложен метод описания концентрации воды в органической фазе трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O-ТБФ-разбавитель}$ с помощью уравнения, содержащего четыре параметра.

Практическая значимость. Предложенные подходы и методика расчетов позволяют осуществлять моделирование экстракционных процессов с участием ТБФ. При этом при создании математических моделей с минимальным количеством констант можно использовать константы, полученные при описании распределения воды и азотной кислоты в данной работе.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004), Научной конференции «Научно-инновационное сотрудничество» (Москва, 2005), Пятой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2006» (Дубна, 2006), Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007), IV Международной конференция «Экстракция органических соединений ЭОС-2010» (Воронеж, 2010), International Solvent Extraction Conference ISEC2011 (Santiago, Chile, 2011), 43^{èmes} Journées des Actinides (Sestri Levante, Italy. 2013) и 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, ACTINIDES 2013 (Karlsruhe, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, из них 3 статьи опубликованы в журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической и расчетной частей, выводов и списка литературы. Основной материал изложен на 97 страницах и содержит 33 таблицы, 87 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, ее новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения цель работы и основные задачи.

В главе 1 рассмотрена история создания и внедрения Пурекс-процесса, названы основные проблемы при его применении. Рассмотрено применение ТБФ в качестве экстрагента, описаны его преимущества, физико-химические свойства, ограничения и риски, связанные с его использованием. Рассмотрены экстракционные системы, используемые в Пурекс-процессе. Исследованы работы посвященные методам и подходам к описанию равновесия в подсистемах H_2O -ТБФ, H_2O -ТБФ-разбавитель, H_2O - HNO_3 -ТБФ, являющимися составными частями системы H_2O - HNO_3 - $UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ-разбавитель, основной экстракционной системы Пурекс-процесса.

Глава 2 посвящена методике расчетов. За исключением распределения воды [1], при расчете систем придерживались следующей последовательности расчетов:

1. Оценка погрешности экспериментальных данных.
2. Предварительное определение констант образования сольватов и параметров в уравнениях для расчета коэффициентов активности.
3. Оптимизация набора констант образования сольватов и параметров в уравнениях для расчета коэффициентов активности.
4. Расчет состава органической фазы, который обычно проводили в два этапа: а) расчет мольных долей всех сольватов и свободных концентраций воды и ТБФ, и б) расчет молярных концентраций компонентов.
5. Расчет средних квадратичных относительных отклонений расчетных молярных концентраций компонентов от их экспериментальных концентраций.

Массив данных для системы H_2O - HNO_3 -ТБФ и критерий Кохрена использовались для выбора между абсолютным или относительным средним квадратичным отклонением в качестве критерия оптимизации при определении набора констант образования сольватов и параметров в уравнениях для расчета коэффициентов активности. Сначала по параллельным экспериментам были выбраны 10 серий по 3 опыта для расчета средних квадратичных отклонений и средних относительных квадратичных отклонений и определения их однородности по критерию Кохрена. Была использована следующая процедура расчета:

1. Была вычислена средняя концентрация кислоты в водной фазе \hat{c}_{aw}
2. Рассчитаны интерполированные значения концентраций кислоты в органической фазе c_{aoi} по уравнению

$$c_{aoi} = \hat{c}_{aw} \cdot (c_{ao} / c_{aw}) \quad (1)$$

3. Вычислены средние значения \hat{c}_{aoi} внутри каждой серии
4. Для каждой серии были вычислены суммы квадратов абсолютных отклонений S_k и относительных отклонений S_{rk}

5. Были вычислены суммы $S_r = \sum S_{rk}$, $S = \sum S_k$ и критерии Кохрена $G_p = S_{kmax}/S$ и $G_{pr} = S_{rkmax}/S_r$

Таблица 1

Расчет критериев Кохрена

№ серии	\hat{c}_{aw} моль/л	Интерполированная c_{aoi}	$[(c_{aoi} - \hat{c}_{aoi}) / \hat{c}_{aoi}]^2$	$(c_{aoi} - \hat{c}_{aoi})^2$
1	0,466	$\hat{c}_{aoi}=0,37166$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 396,20$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 54,73$
2	0,7477	$\hat{c}_{aoi}=0,6528$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 450,49$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 191,96$
3	0,8383	$\hat{c}_{aoi}=0,7445$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 174,29$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 96,60$
4	1,125	$\hat{c}_{aoi}=0,9614$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 198,52$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 36,70$
5	2,4733	$\hat{c}_{aoi}=1,7253$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 148,16$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 440,99$
6	3,931	$\hat{c}_{aoi}=2,3213$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 65,73$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 354,17$
7	4,192	$\hat{c}_{aoi}=2,3911$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 336,79$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 1925,60$
8	5,525	$\hat{c}_{aoi}=2,8562$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 182,13$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 1485,13$
9	7,447	$\hat{c}_{aoi}=3,2677$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 46,26$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 493,93$
10	9,303	$\hat{c}_{aoi}=3,6777$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 805,76$	$\sum s^2 \cdot 10^6 = 10898$
			$\sum \sum s^2 \cdot 10^6 = 2645,5$	$\sum \sum s^2 \cdot 10^6 = 15979$
		G_p	0,305	0,682

Результаты расчета представлены в табл. 1. Критическое значение критерия Кохрена для 10 серий из 3 экспериментов для 5% уровня значимости не должно быть больше 0,445. Соответственно, только дисперсии относительных отклонений являются однородными и критерием оптимизации следует выбрать минимум суммы квадратов относительных отклонений расчетных значений концентраций кислоты c_{aoc} в органической фазе от экспериментальных $c_{ao} - \sum [(c_{ao} - c_{aoc}) / c_{ao}]^2$. В дальнейшем при расчетах других систем выбирался аналогичный критерий оптимизации.

Для оценки погрешности экспериментальных данных для систем H_2O-HNO_3 -ТБФ и $H_2O-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ использовался большой массив данных. Для определения погрешности по параллельным опытам использовалось уравнение

$$\hat{c}_{kw} = (\sum c_{kwi}) / n \quad (2)$$

где k обозначает вид компонента, n – число параллельных опытов.

Далее рассчитывают интерполированную концентрацию компонента k в органической фазе в каждом параллельном опыте c_{koi} по уравнению:

$$c_{koi} = \hat{c}_{kw} \cdot (c_{ko} / c_{kw}) \quad (3)$$

Затем рассчитывают средние значения \hat{c}_{koi} внутри серий параллельных опытов

$$\hat{c}_{koi} = (\sum c_{koi}) / n \quad (4)$$

Следующим шагом для каждой серии параллельных опытов были вычислены суммы квадратов относительных отклонений S_m по уравнениям

$$S_m = \sum [(c_{koi} - \hat{c}_{koi}) / \hat{c}_{koi}]^2 \quad (5)$$

где m – номер серии параллельных опытов.

После все S_m суммируются и вычисляют среднее квадратичное относительное отклонение по уравнению

$$s_k = [\sum S_m / \sum (n_m - 1)]^{0.5} \quad (6)$$

где n_m – число параллельных опытов в серии m .

Значение s_k сравнивается с со средним квадратичным относительным отклонением расчетных величин от экспериментальных δ_k .

При определении экспериментальной погрешности необходимо учесть различие экспериментальных значений. Так, уравнению (3) нужно придать следующий вид:

$$c_{koi} = \hat{c}_{kw} \cdot D \quad (7)$$

где $D = c_{ko}/c_{kw}$ является коэффициентом распределения. Тогда использование уравнения (3) или (7) для интерполяции допустимо только в том случае, когда изменение коэффициента распределения D в диапазоне изменения c_{kw} незначительно.

Если коэффициент распределения D в точках с концентрацией c_{awi} заметно отличается от D в точке со средней концентрацией \hat{c}_{kw} , то это различие следует учесть. Так как разность между c_{kwi} и \hat{c}_{kw} невелика, то для учета изменения коэффициента распределения D можно использовать приближенное уравнение

$$D_i = \check{D} + (\hat{c}_{kw} - c_{kwi}) \cdot (\partial D / \partial c_{kw}) \quad (8)$$

где производная в правой части вычисляется для средней концентрации \hat{c}_{aw} . Для расчета по уравнению (8) достаточно использовать линейные зависимости

$$D = a + b \cdot c_{kw} \quad (9)$$

Сравнение двух методов расчета показано на примере системы H_2O-HNO_3 -ТБФ.

При использовании критерия оптимизации при сравнении погрешностей измерений возникает проблема, когда точность экспериментальных данных по значениям концентраций для двух или более компонентов различается. В работе [2] даны «сглаженные» данные по концентрациям азотной кислоты и воды из-за большой погрешности определения концентрации воды в органической фазе. Точность сглаженных данных оценивается в 1% по кислоте и в 3% по воде. Тогда при расчете констант при оптимизации экспериментальных данных необходимо учитывать различие в погрешности измерения. Тогда различие экспериментальных $c_{эк}$ и рассчитанных $c_{рк}$ концентраций компонента «к» может быть рассчитано как

$$\delta = (c_{эк} - c_{рк}) / (c_{эк} \cdot s_k^2) \quad (10)$$

где s_k^2 – погрешность определения концентрации данного компонента. Тогда сумма квадратов относительных отклонений можно определить по уравнению:

$$\sum \delta^2 = \sum [(c_{эк} - c_{рк}) / c_{эк}]^2 / s_k^z \quad (11)$$

где значение z в общем случае равно 4. Однако возникает необходимость повысить значимость экспериментальных результатов для малых концентраций. Тогда значение z может быть уменьшено до 3.

В главе 3 рассмотрено применение мольных долей как шкалы концентраций и распределение воды в системах H_2O -ТБФ [1] и H_2O -ТБФ-разбавитель [3].

В двухкомпонентной системе соотношение между активностями компонентов выражается с помощью уравнения Гиббса – Дюгема, интегрируя которое, можно вычислить активности в мольных долях и через молярности c или моляльности m :

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = c_1 d \ln a_1 + c_2 d \ln a_2 = (10^3/M_1) d \ln a_1 + m_2 d \ln a_2 = 0 \quad (12)$$

Однако рациональные коэффициенты активности $f = a/x$ могут быть использованы только в другом виде уравнения Гиббса – Дюгема

$$x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \quad (13)$$

В трехкомпонентном растворе уравнение Гиббса – Дюгема имеет форму

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 + x_3 d \ln a_3 = 0 \quad (14)$$

Для интегрирования (14) необходимо использовать дополнительную зависимость. Например, при использовании моляльных концентраций получим

$$(10^3/M_1) d \ln a_1 + m_2 d \ln a_2 + m_3 d \ln a_3 = 0 \quad (15)$$

Далее использование перекрестных соотношений позволяет получить:

$$(\partial \ln a_i / \partial m_j)_{m_k, m_i} = (\partial \ln a_j / \partial m_i)_{m_k, m_j} \quad (16)$$

Данное уравнение позволяет определить взаимное влияние концентраций двух растворенных веществ на их активности и при переходе от бинарных растворов к трехкомпонентным, и далее. Такие расчеты возможны только при использовании в качестве концентрационной шкалы либо мольных долей, либо моляльностей.

В системе H_2O -ТБФ рациональные коэффициенты активности f близки к 1, а коэффициенты активности в молярной шкале и моляльной шкале сильно отличаются от 1. Причиной этого является сильное различие молярных объемов воды и ТБФ. Так с увеличением молярной концентрации воды от 0 до 3,59, концентрация ТБФ уменьшается с 3,65 до 3,42. Значит, данная «неидеальность» является кажущейся.

Описание системы H_2O -ТБФ базируется на данных [1]. Систему предложено описывать с помощью уравнения закона Генри: выполняется при активности воды $a_1 \leq 0,7$. Лишь при больших активностях воды f_1 становится меньше 1, а ее мольная доля больше термодинамической активности. Следовательно:

1. Взаимодействие молекул воды между собой и молекул ТБФ между собой и молекулы воды с молекулой ТБФ мало различаются, что приводит к выполнению закона Генри в широком диапазоне активности воды.

2. Отклонение от закона Генри при $a_1 > 0,7$ показывает, что взаимодействие молекул воды между собой все-таки немного сильнее, чем два других вида взаимодействия, что позволяет условно говорить об образовании «димеров» воды.

Тогда для расчета мольной доли воды во всем диапазоне a_1 можно использовать

$$x_1 = K \cdot a_1 + k_2 [K \cdot a_1]^2 \quad (17)$$

где второй член описывает отклонения от закона Генри при $a_1 > 0,7$, а константу k_2 можно условно трактовать как константу образования «димеров» воды.

Результаты расчета по уравнению (17) для данных представлены в табл. 2.

Таблица 2

Среднее относительное квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных σ и константа Генри K для различных значений константы k_2

k_2	0,0001	0,01	0,04	0,05	0,07	0,09	0,10	0,16	0,20	0,27
$\sigma, \%$	3,0	2,7	3,0	2,8	2,5	2,3	2,3	3,0	2,6	3,0
K	0,493	0,483	0,473	0,473	0,473	0,473	0,473	0,473	0,459	0,455
$f_i (a_1 = 1)$	1,046	1,063	1,075	1,072	1,066	1,061	1,058	1,041	1,062	1,054

Данные табл. 2 показывают, что система H_2O -ТБФ может быть описана с помощью уравнения (17) множеством способов, которые согласно критерию Фишера незначимо отличаются друг от друга. Тогда вместо определения значений констант K и k_2 необходимо установить допустимые границы их изменения. К сожалению, точность определения концентраций воды в работе [1] неизвестна, но она вряд ли существенно отличается от точности определения концентраций воды в работе [2], где оценена авторами в 3%. Тогда из табл. 2 следует, что допустимый диапазон изменения k_2 от 0 до 0,27, при этом величина K может изменяться от 0,493 до 0,455.

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема с использованием уравнения (17) приводит к следующему уравнению для активности ТБФ

$$\ln a_2 = 0,5 \ln x_2 - 0,25 \cdot I / (c \cdot k_2^{0,5}) \quad (18)$$

$$I = \ln[(c + 0,5k_2^{-0,5} + K \cdot k_2^{0,5} \cdot a_1) / (c - 0,5 \cdot k_2^{-0,5} - K \cdot k_2^{0,5} \cdot a_1)] - \ln[(c + 0,5 \cdot k_2^{-0,5}) / (c - 0,5k_2^{-0,5})] \quad (19)$$

$$\text{где } c^2 = 1 + 0,25 \cdot k_2^{-1}.$$

Значения коэффициентов активности ТБФ при $a_1 = 1$ представлены в табл. 2.

В качестве примера системы с разбавителем была использована система ТБФ- H_2O -бензол [3]. Гидратные числа ТБФ для этой системы увеличиваются с ростом его концентрации. Поэтому для учета уменьшения коэффициента активности воды с ростом концентрации ТБФ было использовано уравнение

$$\ln f_1 = b_1 \cdot \varphi_3^n \quad (20)$$

где индексы 1 и 3 относятся к воде и ТБФ, а индекс 2 оставлен для разбавителя, φ_3 - объемная доля ТБФ, $\varphi_3 = V_3 / (V_2 + V_3)$; показатель степени n немного больше 2. Подстановка (20) в уравнение Гиббса – Дюгема привело к уравнению для x_1 :

$$x_1 = K_1 \cdot \varphi_3 \cdot a_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \varphi_3^n) + k_2 [K_1 \cdot \varphi_3 \cdot a_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \varphi_3^n)]^2 + K_2 \cdot \varphi_2 \cdot a_1 \quad (21)$$

где $K_1 \cdot \exp(b_1) = K$. Т.е. можно рассматривать K_1 как константу Генри для распределения воды в разбавленные растворы ТБФ и ее значение зависит от свойств разбавителя. Результаты расчета диапазона возможных значений констант даны в табл. 3. В расчетах были использованы значения $V_2 = 89,4$ и $V_3 = 273,9 \text{ см}^3$ [4],

значение n было принято равным 2,05. Отклонения σ укладывались в 17% при изменении k_2 от 0 до 0,2, при этом область допустимых значений K_1 и b_1 суживалась.

Таблица 3

Среднее относительное квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных σ и произведение $K_1 \cdot \exp b_1$ для различных наборов констант K_1 , b_1 и k_2 для системы H_2O – ТБФ – бензол

K_1	0,12	0,125	0,101	0,15	0,125	0,123	0,105	0,146	0,124	0,125
b_1	1,60	1,55	1,86	1,20	1,50	1,45	1,68	1,18	1,38	1,32
k_2	0,001	0,01	0,01	0,01	0,05	0,1	0,10	0,10	0,15	0,20
$\sigma_1^{1)}$, %	13,3	12,9	16,9	16,9	13,3	14,5	16,8	16,8	15,7	16,7
$\sigma_2^{2)}$, %	10,7	12,0	13,0	16,3	13,5	14,4	16,7	16,8	15,6	16,8
$K_1 \cdot \exp b_1$	0,594	0,589	0,649	0,498	0,560	0,524	0,563	0,475	0,493	0,468

¹⁾ активность воды $a_1 = 1,0$; ²⁾ активность воды $a_1 = 0,6595$.

В уравнение (21) входят 4 константы, 3 из которых можно определить по данным для бинарных систем H_2O – ТБФ и H_2O – бензол. По данным для тройной системы следует определить лишь одну константу b_1 , но точность экспериментальных данных (около 15%) недостаточна для этого. Надо попытаться косвенно определить констант по данным о гидратации ТБФ в его разбавленных растворах. Для учета их связи с параметрами K_1 и b_1 использовалось уравнение

$$x_1 = K_1 \cdot \varphi_3 \cdot a_1 + K_2 \cdot \varphi_2 \cdot a_1 \quad (22)$$

где значение φ_2 близко к 1 и второй член в правой части равен растворимости воды в чистом разбавителе x_1^0 . K_1 можно рассчитать по значениям гидратного числа h

$$K_1 = h / [(V_3/V_2) \cdot a_1] \quad (23)$$

Значение b_1 можно рассчитать при $\varphi_3 \rightarrow 1$ из равенства

$$\lim [K_1 \cdot \exp(b_1 \cdot \varphi_3^n)] = K \quad (24)$$

где K – константа Генри для распределения воды в системе ТБФ- H_2O . Тогда

$$b_1 = \ln(K/K_1) \quad (25)$$

Уравнения (23) и (25) были использованы для расчета значений K_1 и b_1 по величинам гидратных чисел ТБФ h для разных разбавителей.

В главе 4 проведены оценка точности экспериментальных данных и расчет состава органической фазы в системе H_2O - HNO_3 -ТБФ (таблица 4).

Расчет равновесия с использованием мольных долей как концентрационной шкалы затруднен из-за разброса значений концентрации воды в органической фазе. Из-за этого приходится использовать сглаженные данные по концентрациям воды, а следовательно и по концентрациям кислоты. Оценка точности первичных экспериментальных данных проведена тремя методами:

1. По данным, использованным для вычисления критерия Кохрена: $s_{a0} = 0,0115$.
2. По полной базе данных: $s_{a0} = 0,0124$.

3. Расчет s_{a0} с учетом зависимости D от концентрации кислоты: $s_{a0} = 0,0125$.

Точность была оценена как 0,012 или 1,2%, что согласуется с оценкой в 1 % [2].

Определение соответствия погрешности «сглаженных» данных этому значению разделили на три части: средний массив данных, область малых концентраций кислоты и область больших концентраций. В области средних концентраций кислоты использованы значения большого количества экспериментов, и их погрешность соответствует погрешности первичных данных. В области малых концентраций «сглаженное» значение для концентрации 0,100 моль/л выходит за пределы экспериментальных значений с равновесными концентрациями кислоты в водной фазе 0,119, 0,148 и 0,300 моль/л. Оно было исключено так как погрешность превышает 1,2%. Аналогично было исключено «сглаженное» значение для $c_{aw} = 15,0$.

Для описания расчетной модели использована шкала мольных долей. Тогда образование сольватов азотной кислоты можно рассчитать по уравнению

$$x_{ij} = K_{ij} \cdot a_a^i \cdot a_t^j / f_{ij} \quad (26)$$

где a_a и a_t – активности азотной кислоты и ТБФ, x_{ij} и f_{ij} – мольная доля и рациональный коэффициент активности сольвата, состоящего из i молекул кислоты и j молекул ТБФ. Значения f_{ij} рассчитываются в рамках концепции нестехиометрической гидратации по уравнению:

$$f_{ij} = \exp[h_{ij} \cdot (1 - a_w)] \quad (27)$$

где h_{ij} – гидратное число сольвата, a_w – активность воды.

Далее предполагается переход в органическую фазу ионной пары $H^+ NO_3^-$, которая гидратирована и сольватирована ТБФ. При этом необходимо предусмотреть возможность распределения ионной пары по уравнению

$$x_{0,5} = K_{0,5} \cdot a_a^{0,5} \cdot a_t^j / f_{0,5} \quad (28)$$

где $f_{0,5}$ рассчитывают по уравнению типа (27), а оптимальное значение j равно 4.

Для объяснения неограниченного смешивания ТБФ с дымящейся азотной кислотой, предполагается неограниченное последовательное присоединение молекул кислоты к полусольвату, которое можно представить уравнением реакции



С константой равновесия

$$K = a_{i+1,1} / (a_a \cdot a_{i,1}) = x_{i+1,1} \cdot f_{i+1,1} / (a_a \cdot x_{i,1} \cdot f_{i,1}) \quad (29)$$

Тогда мольная доля сольвата $x_{i+1,1}$ равна

$$x_{i+1,1} = x_{i,1} \cdot K \cdot a_a \cdot \exp[\Delta h \cdot (a_w - 1)] = x_{i,1} \cdot B \quad (30)$$

где B равно $K \cdot a_a \cdot \exp[\Delta h \cdot (a_w - 1)]$. Сумма всех мольных долей $x_{i,1}$ тогда равна

$$\sum x_{i,1} = x_{21} + x_{31} + x_{41} + x_{51} + \dots = x_{21} + x_{21} \cdot B + x_{21} \cdot B^2 + x_{21} \cdot B^3 + \dots = x_{21} / (1 - B) \quad (31)$$

где суммирование проводится как для геометрической прогрессии при условии $B < 1$.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные данные для системы H₂O-HNO₃-три-н-бутилфосфат.

№ п/п	Экспериментальные данные по фазам				Расчетные данные			
	Водная	Органическая			Органическая фаза			
	HNO ₃ , c _{ав} , моль/л	HNO ₃ , c _а , моль/л	H ₂ O, c _в , моль/л	ТБФ, c _т , моль/л	HNO ₃ , c _{ар} , моль/л	H ₂ O, c _{вр} , моль/л	ТБФ, c _{тр} , моль/л	Σx _і
1	0,2	0,105	3,58	3,411	0,107	3,749	3,398	1,048
2	0,3	0,201	3,57	3,396	0,197	3,666	3,390	1,036
3	0,4	0,304	3,54	3,383	0,299	3,587	3,379	1,024
4	0,5	0,409	3,52	3,367	0,409	3,499	3,368	1,014
5	0,6	0,513	3,47	3,356	0,514	3,435	3,356	1,003
6	0,7	0,617	3,43	3,344	0,620	3,364	3,347	0,995
7	0,8	0,709	3,39	3,331	0,716	3,313	3,333	0,986
8	0,9	0,796	3,35	3,32	0,809	3,262	3,322	0,979
9	1,0	0,87	3,32	3,312	0,900	3,205	3,312	0,976
10	1,5	1,185	3,08	3,282	1,261	3,012	3,268	0,958
11	2,0	1,48	2,76	3,257	1,541	2,758	3,243	0,971
12	2,5	1,733	2,50	3,234	1,771	2,571	3,220	0,969
13	3,0	1,95	2,30	3,213	1,985	2,368	3,200	0,972
14	3,5	2,15	2,12	3,191	2,185	2,174	3,180	0,971
15	4,0	2,33	1,95	3,172	2,376	1,963	3,161	0,982
16	4,5	2,5	1,79	3,153	2,548	1,794	3,142	0,982
17	5,0	2,65	1,65	3,136	2,698	1,628	3,127	0,993
18	5,5	2,79	1,52	3,12	2,827	1,500	3,113	0,997
19	6,0	2,92	1,40	3,105	2,942	1,401	3,100	0,998
20	6,5	3,04	1,31	3,09	3,045	1,332	3,088	0,994
21	7,0	3,15	1,25	3,076	3,140	1,270	3,077	1,001
22	7,5	3,26	1,22	3,059	3,232	1,232	3,065	1,003
23	8,0	3,37	1,20	3,043	3,326	1,222	3,052	0,996
24	8,5	3,48	1,20	3,026	3,425	1,222	3,037	0,991
25	9,0	3,59	1,20	3,009	3,532	1,231	3,021	0,987
26	9,5	3,7	1,22	2,991	3,649	1,250	3,001	0,986
27	10	3,82	1,24	2,97	3,774	1,278	2,978	0,981
28	11	4,07	1,31	2,926	4,055	1,344	2,928	0,976
29	12	4,37	1,41	2,872	4,402	1,421	2,871	0,992
30	13	4,74	1,53	2,808	4,787	1,497	2,800	1,001
31	14	5,22	1,69	2,723	5,251	1,570	2,724	1,032
Среднее отклонение					δ _а = 2,00%	δ _в = 2,52%	δ _т = 0,271%	Δx =0,0227

Уравнение для расчета молярных концентраций компонентов органической фазы c_і

$$c_i = x_i \cdot d \cdot 1000 / \sum x_i \cdot M_i \quad (32)$$

где d – плотность органической фазы, M_і – молекулярная масса компонента і.

При расчете Σx_і·M_і также надо учитывать последовательное присоединение молекул кислоты к полусольвату

$$\sum x_{i,1} \cdot M_{i,1} = x_{21} \cdot M_{21} / (1-B) + x_{21} \cdot B \cdot D / (1-B)^2 \quad (33)$$

где D = M_а + M_в · Δh · a_в. Здесь суммирование проводится для ряда вида

$$aqb+2aq^2b+3aq^3b+4aq^4b+\dots=(aqb)/(1-q)^2 \quad (34)$$

Уравнение для расчета общей концентрации кислоты в органической фазе

$$c_a = c_{0,5} + c_{11} + c_{12} + 2c_{21} + 3c_{31} + 4c_{41} + \dots \quad (35)$$

В уравнении (35) необходимо найти сумму

$$\sum ic_{i1} = 2c_{21}/(1-B) + c_{21}B/(1-B)^2 \quad (36)$$

где также использовано уравнение (34).

Для расчета общей концентрации воды в органической фазе используется уравнение

$$c_w = c_{wf} + c_{0,5} \cdot h_{0,5} \cdot a_w + c_{12} \cdot h_{12} \cdot a_w + c_{21} \cdot h_{21} \cdot a_w / (1-B) + c_{21} \cdot B \cdot \Delta h \cdot a_w / (1-B)^2 \quad (37)$$

где c_{wf} – концентрация свободной (не связанной в сольваты) воды.

Представленная модель существенно отличается от описанных в литературе.

1. Включение в модель распределения ионной пары позволяет использовать ее для описания данных для малых концентраций азотной кислоты.

2. Модель неограниченного присоединения молекул азотной кислоты к моносольвату позволяет описать данные при высоких кислотностях, если будут известны активности кислоты в водных растворах, насыщенных ТБФ.

При использовании мольных долей в качестве концентрационной шкалы оптимизация набора констант протекает в два этапа. На первом этапе в качестве критерия оптимизации выступает минимум суммы квадратов отклонений суммы мольных долей от 1: $\sum[\sum x_i - 1]^2$. Для построения этого критерия необходимо определить мольные доли свободного ТБФ x_{tf} и свободной воды x_w .

Мольную долю свободного ТБФ x_{tf} вычисляем по его активности a_t :

$$x_{tf} = a_t / (1 + 0,0489 \cdot a_w^{5,5}) \quad (38)$$

где в правой части в скобке представлено выражение для расчета коэффициента активности ТБФ в бинарной системе H_2O -ТБФ [1].

Для расчета мольной доли воды, не связанной в сольваты, x_w было использовано уравнение, аналогичное уравнению для расчета мольной доли воды в тройной системе H_2O -ТБФ-разбавитель [3]:

$$x_w = K_1 \cdot \varphi_t \cdot a_w \cdot \exp(b_1 \cdot \varphi_t^n + b_a \cdot \varphi_a^n) + k_2 \cdot [K_1 \cdot \varphi_t \cdot a_w \cdot \exp(b_1 \cdot \varphi_t^n + b_a \cdot \varphi_a^n)]^2 \quad (39)$$

где φ_t и φ_a – объемные доли ТБФ и кислоты: $\varphi_t = c_t \cdot V_t / (c_t \cdot V_t + c_a \cdot V_a)$; при расчете использованы значения $V_t = 273,9 \text{ см}^3$ [4] и $V_a = 43,3 \text{ см}^3$, найденное по плотностям органической фазы, и $n=2,15$. В уравнение (39) в скобку с экспонентой добавлен второй член, необходимый для описания роста концентрации воды, который наблюдается при высоких концентрациях кислоты. На втором этапе оптимизации набора констант сначала были вычислены общие молярные концентрации ТБФ c_{tp} , воды c_{wp} и кислоты c_{ap} по уравнениям:

$$c_{tp} = c_{tf} + \sum j \cdot c_{ij} + 3c_{0,5} \quad (40)$$

$$c_{wp} = c_{wf} + \sum h_{ij} \cdot a_w \cdot c_{ij} + h_{0,5} \cdot a_w \cdot c_{0,5} \quad (41)$$

$$c_{ap} = \sum i \cdot c_{ij} \quad (42)$$

Далее рассчитывали средние квадратичные относительные отклонения.

После этого проводили второй этап оптимизации. Так как изменение любой константы приводило обычно к разнонаправленному изменению δ_w и δ_a , то был использован критерий оптимизации $\delta = \{[(\delta_w/3)^2 + (\delta_a/1,2)^2 + (\Delta x/0,02)^2]/3\}^{0,5}$, причем применяли ограничение $\Delta x = \{[\sum(1-\sum x_i)^2]/(k-1)\}^{0,5} < 0,03$.

В главе 5 рассчитан состав органической фазы системы $H_2O-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ.

Расчет концентрации воды в органической фазе c_{wo} был проведен по найденному эмпирическому уравнению

$$c_{wo} = 3,402 \cdot a_w^{1,2} - 3,529 \cdot c_{Uo}^{1,34} \cdot a_w^{0,633} + 1,28 \cdot c_{Uo}^2 \quad (43)$$

где a_w – активность воды, c_{Uo} – молярная концентрация урана в органической фазе. Среднее квадратичное относительное отклонение рассчитанных по этому уравнению концентраций воды от экспериментальных составляет 6,6%, а расчет экспериментальной погрешности молярной концентрации нитрата уранила привел к величине 7,0%. Исходные данные представлены в табл. 5.

Уравнение Гиббса-Дюгема для тройной системы имеет вид:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 + x_3 d \ln a_3 = 0 \quad (44)$$

где подстрочные индексы относятся 1 к воде, 2 к ТБФ и 3 к дисольвату.

Расчет по уравнению (44) затруднен из-за неточности экспериментальных данных, и необходимо использовать другой вид уравнения Гиббса-Дюгема:

$$x_2 d \ln f_2 + x_3 d \ln f_3 = 0 \quad (45)$$

где первым членом уравнения пришлось пренебречь. Положим, что

$$\ln f_{2U} = b_1 \cdot \varphi_3^n \quad (46)$$

где f_{2U} – коэффициент активности ТБФ, связанный с взаимодействием с дисольватом нитрата уранила, φ_3 – объемная доля дисольвата, $\varphi_3 = x_3 V_3 / (x_1 V_1 + x_2 V_2 + x_3 V_3)$, V_i – мольный объем компонента i , n – показатель степени, который немного больше 2.

Продифференцируем (46) и подставим в (45)

$$n b_1 \cdot \varphi_3^{n-1} \cdot x_2 d \varphi_3 + x_3 \cdot d \ln f_3 = 0 \quad (47)$$

После преобразования из (47) получим

$$\ln f_3 = 0,9433 b_1 \cdot (V_3 / V_2) \cdot \varphi_3^n - 0,9406 b_1 \cdot (V_3 / V_2) \cdot [n / (n-1)] \cdot \varphi_3^{n-1} = -0,9406 b_1 \cdot (V_3 / V_2) \cdot \varphi_3^{n-1} \cdot [n / (n-1) - 1,0028 \varphi_3] \quad (48)$$

Коэффициенты активности ТБФ зависят также от активности воды a_1

$$f_{2w} = 1 + 0,0489 \cdot a_1^{5,5} \quad (49)$$

Общий коэффициент активности ТБФ равен произведению

$$f_2 = f_{2w} \cdot f_{2U} \quad (50)$$

Для расчета равновесия составляется квадратное уравнение

$$K_U \cdot a_U \cdot f_2^2 \cdot x_2^2 / f_3 + x_2 + x_1 = 1 \quad (51)$$

Расчет по уравнению (51) позволяет определить значения x_2 и перейти к расчету молярных концентраций по уравнению

$$c_i = x_i \cdot 1000 / \sum x_i \cdot V_i \quad (52)$$

где V_i – молярные объемы воды, ТБФ и дисольвата нитрата уранила: воды $V_1=17,3$ см³, ТБФ $V_2=273,9$ см³ и дисольвата нитрата уранила $V_3 = 640,4$ см³ [4].

Таблица 5

Система H₂O-UO₂(NO₃)₂-ТБФ

Эксперимент и вычисленные значения					Расчет системы			
$c_{Uв}$, моль/л	$c_{Uо}$, моль/л	c_w , моль/л	m_U , моль/ кг	$c_{тt}$, моль/л	$c_{Uо}$, моль/л	c_w , моль/л	$c_{тf}$, моль/л	$c_{тt}$, моль/л
0,0394	0,0375	3,358 ^{*)}	0,0396	3,379	0,0327	3,369	3,3671	3,432
0,0403	0,0316	3,366	0,0405	3,428	0,0345	3,359	3,3546	3,424
0,0497	0,0529	3,155	0,0500	3,434	0,0588	3,142	3,3089	3,427
0,0534	0,076	3,295 ^{*)}	0,0537	3,379	0,0675	3,314	3,2931	3,428
0,0544	0,0672	3,196	0,0548	3,426	0,0719	3,186	3,2766	3,420
0,0692	0,122	3,431	0,0697	3,394	0,1178	3,441	3,1620	3,397
0,0754	0,163	3,120 ^{*)}	0,0760	3,341	0,1471	3,156	3,1256	3,420
0,079	0,149	2,933	0,0796	3,415	0,1679	2,893	3,0551	3,391
0,0931	0,26	3,14	0,0939	3,364	0,2192	3,236	2,9791	3,418
0,122	0,358	2,504	0,1235	3,378	0,3800	2,461	2,5829	3,343
0,129	0,418	2,504	0,1306	3,348	0,4090	2,522	2,5457	3,364
0,13	0,44	2,785	0,1315	3,333	0,3969	2,882	2,5883	3,382
0,153	0,53	2,436	0,1548	3,312	0,5167	2,465	2,3016	3,335
0,156	0,536	2,402	0,1581	3,354	0,5308	2,413	2,2628	3,324
0,184	0,66	1,933	0,1869	3,334	0,6683	1,919	1,9581	3,295
0,234	0,834	1,646	0,2386	3,276	0,8479	1,624	1,5497	3,246
0,244	0,862	1,416	0,2488	3,262	0,8908	1,376	1,4491	3,231
0,335	1,054	1,003	0,3439	3,244	1,1069	0,944	0,9438	3,158
0,409	1,15	0,738	0,4232	3,214	1,2199	0,678	0,6773	3,117
0,592	1,323	0,457	0,6209	3,169	1,3738	0,426	0,3548	3,102
0,634	1,349	0,461	0,6649	3,175	1,3934	0,434	0,3157	3,102
0,796	1,419	0,278	0,8441	3,161	1,4547	0,264	0,1931	3,103
0,812	1,427	0,31	0,8660	3,149	1,4591	0,296	0,1850	3,103
1,02	1,474	0,212	1,1114	3,142	1,4994	0,204	0,1042	3,103
1,042	1,49	0,208	1,1317	3,131	1,5057	0,203	0,1005	3,112
1,295	1,53	0,16	1,4282	3,111	1,5327	0,159	0,0550	3,120
1,727	1,548	0,15	1,9785	3,144	1,5486	0,150	0,0209	3,118
					$\delta_U=7,2\%$	$\delta_w=3,3\%$	$\delta_{тf}=19,4\%$	$\delta_{тt}=1,3\%$

^{*)}Значения c_w откорректированы по уравнению (43).

Далее рассчитывали средние квадратичные относительные отклонения

$$\delta_{тf}=100 \left\{ \sum [(c_{тfр}-c_{тf})/c_{тf}]^2 / (k-1) \right\}^{0,5} \quad (53)$$

$$\delta_w = 100 \left\{ \sum [(c_{wp} - c_w) / c_w]^2 / (k-1) \right\}^{0,5} \quad (54)$$

$$\delta_U = 100 \left\{ \sum [(c_{Up} - c_U) / c_U]^2 / (k-1) \right\}^{0,5} \quad (55)$$

$$\delta_{tf} = 100 \left\{ \sum [(c_{tfp} - c_{tf}) / c_{tf}]^2 / (k-1) \right\}^{0,5} \quad (56)$$

где индекс «р» означает, что использованы расчетные величины.

В табл. 6 приведен результаты расчета системы по 4 вариантам: 1) по первым 17 точкам; 2) по значениям c_w , приведенных в столбце 3 табл. 5; 3) по значениям c_w , рассчитанным по уравнению (43); 4) после оптимизации значений x_2 . Результаты расчета представлены в табл. 6.

Таблица 6

Основные результаты расчета

Вар.	Критерий оптимизации	Число опытов	K_U	$-b_2$	δ_{U_0} , %	δ_w , %	δ_{tf} , %	δ_{tt} , %
1	δ_{U_0}	17	298,2	0,2252	8,7	-	3,5	-
2	δ_{U_0}	27	300,6	0,2594	7,2	3,3	19,4	1,3
3	δ_{U_0}	27	303,9	0,2825	6,1	-	17,7	1,1
4	$\delta_{U_0} + \delta_w$	27	311,1	0,3410	6,1	7,4	13,3	0,49

По результатам трех вариантов среднее значение $K_U = 300,9$ с погрешностью около 1%, а среднее значение b_2 , которое характеризует взаимодействие дисольвата уранила со свободным ТБФ, равно -0,2557. Расчеты по четвертому варианту приводят к завышенным значениям.

Цитируемая литература:

1. Roddy, J.W., & Mrochek, J. *Activities and interaction in the tri-n-butyl phosphate-water system*. J. inorg. nucl. chem. 1966. V. 28, p. 3019.
2. Davis, W., Mrochek, J. & Hardy, C.J. *The system: Tri-n-butyl phosphate (TBP)-Nitric acid-Water – I. Activities of TBP in equilibrium with aqueous nitric acid and partial molar volumes of three components in the TBP phase*. J. inorg. nucl. chem. 1966. V. 28, p. 2001.
3. Михайлов В.А., Харченко С.К., Пономарева Л.И. Ж. физич. хим. 1967. Т. 41. С. 822.
4. Девис В., Мрочек Дж. *Активность трибутилфосфата в системе трибутилфосфат – уранилнитрат – вода*. В кн. «Химия экстракции. Доклады Международной конференции, Гетеборг, Швеция. 27 августа – 1 сентября 1966 года». Ред. А.А.Пушков. М. Атомиздат. 1971. С. 152.

ВЫВОДЫ

1. Проведено описание систем H_2O -ТБФ, H_2O -ТБФ-разбавитель, H_2O - HNO_3 -ТБФ и H_2O - $UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ с использованием мольных долей и рациональных коэффициентов активности.

2. Для описания концентрации воды в органической фазе двухкомпонентной системы H_2O -ТБФ использовано квадратное уравнение. Определены допустимые

интервалы изменения констант уравнения, при которых среднее квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 3%.

3. Проведено описание концентрации воды в органической фазе трехкомпонентной системы H_2O -ТБФ-разбавитель с помощью уравнения, содержащего четыре параметра, два из которых определяются по данным для системы H_2O -ТБФ, а один – по данным для бинарной системы H_2O -разбавитель. Определены интервалы изменения констант уравнения.

4. Для оценки точности экспериментальных данных системы H_2O - HNO_3 -ТБФ использован критерий Кохрена. Показано, что дисперсии относительных концентраций кислоты являются однородными. Точность определения концентрации кислоты для системы H_2O - HNO_3 -ТБФ оценена в 1,2%.

5. Предложено описание системы H_2O - HNO_3 -ТБФ с расчетом концентраций в органической фазе всех трех компонентов. Среднее квадратичное относительное отклонение расчетных молярных концентраций от экспериментальных составило по кислоте 2,43%, по воде 2,57% и по ТБФ 0,31%.

6. Проведен анализ литературных данных для системы H_2O - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ. На основании эмпирического уравнения скорректированы значения концентрации воды, что позволило определить значения мольных долей компонентов органической фазы.

7. При описании системы H_2O - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ было учтено взаимодействие дисольвата с ТБФ с помощью уравнения, связывающего рациональный коэффициент активности ТБФ с объемной концентрацией дисольвата. Рассчитаны концентрации всех компонентов органической фазы, а также значения константы образования дисольвата нитрата уранила и параметры взаимодействия дисольвата с ТБФ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых журналах

1. *Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* Термодинамическое описание распределения воды в системах H_2O -ТБФ и H_2O -ТБФ-разбавитель. Журн. физич. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2172-2178.
2. *Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Расчет состава органической фазы системы H_2O - HNO_3 -три-*n*-бутилфосфат. Журн. физич. хим. 2009. Т. 83. С. 1988-91.
3. *Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Расчет состава органической фазы в системе H_2O - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -трибутилфосфат. Журн. физич. хим. 2013. Т. 87. С. 1507-9.

Другие публикации

1. *Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Описание распределения воды в ТБФ и ТБФ-разбавитель единым уравнением. XIII Российская конференция по экстракции. 19-24 сентября 2004. Тезисы докладов, ч. 1. Москва. 2004. с. 120-122..

2. *Очкин А.В., Гладиллов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}$. Там же, с. 123.
3. *Очкин А.В., Гладиллов Д.Ю., Обручиков А.В.* Моделирование равновесия в экстракционных системах с ТБФ. Расчет равновесия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}$ и подсистемах. Научная конференция «Научно-инновационное сотрудничество». Сборник научных трудов в 3 ч. Ч. 1. МИФИ. 2005.с. 44-45.
4. *Гладиллов Д.Ю., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* Термодинамическое описание системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}$. Пятая Российская конференция по радиохимии. «Радиохимия – 2006». Тезисы докладов. Дубна. 2006. с.126.
5. *Гладиллов Д.Ю., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* Описание распределения воды в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}$ -разбавитель единым уравнением. Там же, с. 127.
6. *Очкин А.В., Гладиллов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Расчет системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}$. Международная конференция по химической технологии. Москва, 17-23 июня 2007 г. Материалы, 2007 .т. 4. с. 166-167.
7. *Очкин А.В., Гладиллов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Моделирование экстракции одноосновной кислоты. IV Международная конференция «Экстракция органических соединений ЭОС-2010». Воронеж, 20-24 сентября 2010 г. Каталог докладов, с. 38.
8. *Очкин А.В., Гладиллов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* Оценка погрешности экспериментальных данных, используемых при моделировании. Там же, с. 39.
9. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Development of the method of equilibrium calculation in extraction systems with TBP. International Solvent Extraction Conference ISEC2011. Santiago, Chile. 3-7 October, 2011. Abstracts., p. 132.
10. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Calculation of the organic phase composition in system $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{TBP}$. *Ibid.*, p. 130.
11. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Calculation of the organic phase composition in system $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{TBP}$. *Ibid.*, p. 131.
12. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Optimization of solvent extraction reprocessing using mathematical modeling. *Procedia Chemistry* (2012), v. 7, pp. 315-321.
13. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Some Problems of Spent Fuel Reprocessing. 43^{èmes} Journées des Actinides. Sestri Levante, Italy. 6-9 April 2013. Abstracts, p. 16.
14. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Calculation of Organic Phase Composition in $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{TBP}$ System. *Ibid.* p. 18.
15. *Ochkin A.V., Gladilov D., Nekhaevskiy S.* Optimization Criteria for $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{TBP}$ System. 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, ACTINIDES 2013. Karlsruhe, Germany, 21 - 26 July, 2013. Abstracts.

Подписано в печать 05.11.2013

Заказ № 8693

Тираж 100 экз.

Объем 1 пл.

Формат 60x90/16

Отпечатано:

ООО «ВП24»

г. Москва, ул. Трубная, д.21

Телефон 651-64-48

www.vp24.ru