

DORDF方程研究TBP和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 二元体系热力学

李以圭 陆九芳 李继定 陈 健

(清华大学化学工程系, 北京)

本文用液上空间气相色谱法测定了由TBP-稀释剂、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -稀释剂(稀释剂为 $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 , CHCl_3)所组成的20个二元体系和7个三元体系中组分活度系数,并由作者自行从分子径向分布函数与阻尼振荡相类比而推导得出的DORDF方程进行关联,从而回归得到9种化合物的分子作用参数。由这些二元体系获得的参数可用于推算相应的三元体系。文中还将DORDF方程与其它活度方程进行了比较。

关键词 TBP, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 二元体系, DORDF方程。

一、前 言

TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系由于在核化工中普遍采用,其热力学研究在国内外早已被许多学者所关注。Пушиленков和Шуваолов^[1]采用玻璃膜压力计测定了TBP-稀释剂、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -稀释剂二元体系的蒸汽压(稀释剂为 $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, CCl_4 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, CHCl_3),并用三参数Margules经验式关联活度数据。Розен等^[2]采用等压法测定了上述二元体系的活度,并用三尾标Margules方程及三尾标规则溶液方程进行关联。Харченко等^[3]也用玻璃膜压力计测定了TBP-稀释剂四个二元体系的蒸汽压,并用四尾标Margules方程关联活度数据。高宏成等^[4,5]用 ^{32}P 标记 ^{32}P -TBP-稀释剂测定TBP的活度系数和用等蒸汽压法测定 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ - C_6H_6 体系中萃合物的活度系数。钟云霄^[6,7]等应用集团展开统计理论对TBP-稀释剂二元体系中稀释剂的活度系数进行了计算。本文作者采用液上空间气相色谱法测定了TBP-稀释剂、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -稀释剂(稀释剂为 $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 , CHCl_3)共20个二元体系和7个三元体系在25℃下的活度系数,^[8]并用作者自行导出的DORDF方程^[9]进行关联,考察其预测功能。

中国核工业总公司科研基金和国家青年自然科学基金资助项目

1990年8月6日收到,1990年11月17日收到修改稿。

二、实 验

1. 试剂

稀释剂 $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 和 CHCl_3 均为市售分析纯试剂, 用硫酸、氢氧化钠溶液以及去离子水洗涤纯化, 用氯化钙脱水、过滤和常压蒸馏提纯。

TBP亦为市售分析纯试剂, 用氢氧化钠溶液和去离子水洗涤, 硫酸钠脱水、过滤、真空蒸馏提纯。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 由本实验室自行合成, 将分析纯结晶 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于TBP中直到饱和, 用 $3\text{ \AA}$ 分子筛脱水, 测得到产品的铀:TBP为1:2。

2. 仪器及测定

采用北京分析仪器厂生产的SF2305型气相色谱仪测定液相中挥发组分的平衡分压, 用美国惠普公司(Hewlett-Packard)的19395A型液上空间自动取样器与上述气相色谱仪相联, 该自动取样器可同时放置24个汽液平衡样品以连续进行自动测量其平衡蒸汽压力。样品在 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恒温槽中维持汽液平衡。色谱条件为: 氢气载气压力为 $(1.5-2.0) \times 10^5\text{Pa}$, 恒温 80°C , 热导检测室温度为 150°C 。电桥电流为 180mA 。样品中挥发组分的活度系数 f_i 为:

$$f_i = \frac{p_i}{p_i^\circ x_i} = \frac{A_i}{A_i^\circ x_i} \quad (1)$$

式中 p_i 和 p_i° 分别为与混合液样品和纯液体组分 i 呈平衡的汽相组分 i 的蒸汽分压, A_i 和 A_i° 分别为混合液和纯液体组分 i 的色谱峰面积, 它们可以从积分仪上自动记录下来。混合液样品中的TBP和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 由于是非挥发性组分, 它们的蒸汽压很低, 以致不能从气相色谱峰中检测出, 本文采用Gibbs-Duhem公式计算得到其活度系数 f_i :

$$\ln f_i = - \int \frac{x_i}{x_i} d \ln f_i \quad (2)$$

式中 x_i 和 x_j 分别为混合液样品中非挥发组分 i 和挥发组分 j 的摩尔分数。

本实验室进行了20组二元体系的实验测定, 每个二元体系包含11个液体样品, 每一个样品量为 2.5ml , 其组成从纯组分1到纯组分2, 在全浓度范围内配制。实验测得的挥发组分活度系数值以及从Gibbs-Duhem公式计算得到的不挥发组分活度系数值已在文献[8]中列出, 本文不再重复。7组三元体系的实验测定也在本实验室进行, 其部分数据也已列入文献[8]中。

三、理论公式

对于由 $n_1, n_2, \dots, n_m$ 摩尔纯液体混合而成的流体溶液, 此混合过程的过量Gibbs自由能应为:

$$G^E = H^E - TS^E = U^E + PV^E - TS^E \quad (3)$$

此处:

$$U^E = U - \sum_i n_i U_i \quad (4)$$

$$U = \frac{N_0}{2} \sum_i n_i \sum_k \rho_k \int_0^\infty g_{ik}(r, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m, T) u_{ik}(r) 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

$$U_i = \frac{N_0}{2} n_i \rho_i^0 \int_0^\infty g_{ii}(r, \rho_i, T) u_{ii}(r) 4\pi r^2 dr \quad (6)$$

本文假定过量体积 $V^E=0$ ，而过量熵则采用 Flory-Huggins 方程：

$$S^E = -R \sum_i n_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (7)$$

式中 ϕ_i 为组分 i 的体积分数： $\phi_i = \frac{x_i V_i^0}{\sum_i x_i V_i^0}$ ， V_i^0 为组分 i 的摩尔体积（液体）。 ρ_i 为液体中组分 i 的分子数密度， $U_{ik}(r)$ 为分子 i 和 k 间的位能函数， $g(r)$ 为分子径向分布函数，作者在文献 [9] 中曾将它与物理学中的阻尼振荡相类比，从而得出径向分布函数表达式如下：

$$g_{ij}(r, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i, \rho_j, \dots, \rho_m, T) = \left[1 - \left(\frac{r - r_{eij}}{\sigma_{hij} - r_{eij}} \right)^2 \right] \left\{ 1 + K_{ij} \left[e^{-u_{ij}(r_e)/kT} - 1 \right] \sin \left[\frac{\pi}{2} + 2\pi \left(\sum_{l=1}^m \frac{\rho_l}{\rho_l^0} \right) \right] \right\} \quad (\sigma_{hij} \leq r \leq r_{eij}) \quad (8)$$

$$g_{ij}(r, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i, \rho_j, \dots, \rho_m, T) = 1 + K_{ij} \left[e^{-u_{ij}(r)/kT} - 1 \right] \sin \left[\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi r}{r_{eij}} \left(\sum_{l=1}^m \frac{\rho_l}{\rho_l^0} \right) \right] \quad (r \geq r_e) \quad (9)$$

式中 ρ_l^0 为与体系同温度 T 时纯液体 l 的分子数密度， σ_h 为分子的硬球直径， r_e 为分子径向分布函数曲线上第一最高峰处距离（即位能函数曲线上最低位置处距中心分子的距离）， K_{ij} 为待定常数，其表达式见文献 [9]。式 (8) 和式 (9) 称 DORDF 方程（即 Damping Oscillation and Radial Distribution Function 的缩写）。

将式 (8)，(9) 代入式 (5)，(6)，再代入式 (4)，(3)，利用下列关系式：

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \quad (10)$$

将 G^E 对 n_i 求导，可以得到：

$$\ln f_i = \sum_j C_i A_{ij} + \sum_j \left(\frac{C_i C_j}{C_j^0} \right) B_{ij} + \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \sum_{i \neq j} \phi_i \left(1 - \frac{V_j}{V_i} \right) - C_i^0 (A_{ii} + B_{ii}) \quad (11)$$

式中 f_i 表示组分 i 的活度系数，其参考态为纯 i 液体； C_i 是溶液中组分 i 的体积摩尔浓度； C_i^0 是纯 i 液体（温度、压力与溶液相同）的体积摩尔浓度； A_{ij} ， B_{ij} 是分子 i 和分子 j 之间的相互作用参数，其表达式十分繁琐（见文献 [10]），它们是分子微观参数 ϵ/k 和 σ 的复杂函数，由于本文所涉及的分子，其微观参数 ϵ/k （ ϵ 为 Lennard-Jones 最低位能， k 为 Boltzmann 常数）和 σ 值不知，故 A_{ij} ， B_{ij} 值从活度系数实验值中回归得到。

对二元体系，式 (11) 可简化为：

$$\ln f_1 = C_1 A_{11} + C_2 A_{12} - C_1^0 (A_{11} + B_{11}) + \left(\frac{C_1^2}{C_1^0} \right) B_{11} + \left(\frac{C_1 C_2}{C_1^0} \right) B_{12}$$

$$+\ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right)+1-\frac{\phi_1}{x_1} \quad (12)$$

$$\ln f_2 = C_2 A_{22} + C_1 A_{12} - C_2^0 (A_{22} + B_{22}) + \left(\frac{C_1 C_2}{C_2^0}\right) B_{12} + \left(\frac{C_2^2}{C_2^0}\right) B_{22} \\ + \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} \quad (13)$$

对三元体系: $\ln f_1$ 的表达式为:

$$\ln f_1 = C_1 A_{11} + C_2 A_{12} + C_3 A_{13} - C_1^0 (A_{11} + B_{11}) + \left(\frac{C_2^2}{C_1^0}\right) B_{11} \\ + \left(\frac{C_1 C_2}{C_1^0}\right) B_{12} + \left(\frac{C_1 C_3}{C_1^0}\right) B_{13} + \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \quad (14)$$

四、数据处理

1. 二元体系的数据处理

用式(12), (13)同时对20个二元体系活度数据进行回归,得到了9种化合物之间的分子相互作用参数 A_{ij} 和 B_{ij} 值(见表1和表2),由这些参数计算20个二元体系各组分活度系数,计算值与实验值的平均相对误差($\delta f_i = \frac{1}{N} \sum_N \left[\frac{(f_{i(ex)} - f_{i(cal)})}{f_{i(ex)}} \right]$)列入表3。表4列出了用Scatchard-Hildebrand方程(加Flory-Huggins熵修正)、NRTL方程和UNIQUAC方程计算的总平均相对误差(这三种方程对每个二元体系的平均相对误差见文献[8])。这四种方程计算误差的顺序为: NRTL < UNIQUAC < DORDF < SH-FH。

表1 回归得到的分子间相互作用参数 A_{ij} 表(25°C)

A_{ij}	TBP	TBPU*	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	C_6H_6	C_6H_{12}	CCl_4	CHCl_3
TBP	-0.2997		0.1862	0.1563	0.2051	-0.0258	0.1637	-0.03341	-0.3531
TBPU*		-0.4851	0.1329	0.4789	0.5436	1.010	-0.06836	0.1120	0.07456
$n\text{C}_6\text{H}_{14}$			0.001733	-0.01957	-0.01663	0.08629	0.00995		
$n\text{C}_7\text{H}_{16}$				-0.1455	-0.04701			0.02252	
$n\text{C}_8\text{H}_{18}$					-0.14455				
C_6H_6						0.00646			
C_6H_{12}							-0.0014		
CCl_4								-0.0119	
CHCl_3									-0.1225

* TBPU为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 分子。

2. 三元体系的数据处理

本文用二元体系回归得到的 A_{ij} 和 B_{ij} 值,预测了7个三元体系的活度系数值,DORDF方程的平均相对误差列入表4,联同其它三种方程的总平均相对误差列入表5。由表5可见,所有四种方程均有预测推算功能,无需增添新的调节参数,尽管计算误差略大于二元体系,这四

表2 回归得到的分子相互作用参数 B_{ij} 值 (25°C)

B_{ij}	TBP	TBPU*	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	C_6H_6	C_6H_{12}	CCl_4	CHCl_3
TBP	0.2025		-0.1572	-0.08793	-0.1366	0.03268	-0.1420	0.03988	0.2665
TBPU*		0.0894	-0.00139	-0.4427	-0.5503	-1.007	-0.0488	-0.1814	0.2746
$n\text{C}_6\text{H}_{14}$			0.00360	0.06181	0.0530	-0.1041	0.0648		
$n\text{C}_7\text{H}_{16}$				0.0977	0.1162			-0.00045	
$n\text{C}_8\text{H}_{18}$					0.0968				
C_6H_6						-0.0088			
C_6H_{12}							0.00355		
CCl_4								0.00301	
CHCl_3									-0.1023

表3 用DORDF方程计算二元体系各组分活度系数的平均相对误差 (25°C)

体 系		$\delta f_1, \%$	$\delta f_2, \%$	体 系		$\delta f_1, \%$	$\delta f_2, \%$
组分 1	组分 2			组分 1	组分 2		
TBP	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	1.9	2.7	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	2.3	2.6
TBP	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	1.6	2.3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	1.4	2.1
TBP	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	1.9	2.1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	1.5	5.9
TBP	C_6H_6	2.7	1.8	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	C_6H_6	3.9	2.7
TBP	C_6H_{12}	1.4	1.2	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	C_6H_{12}	2.8	4.0
TBP	CCl_4	2.6	3.8	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	CCl_4	2.8	3.0
TBP	CHCl_3	5.0	7.2	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	CHCl_3	9.9	7.5
$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	6.5	5.7	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	C_6H_{12}	3.7	2.8
$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	2.9	5.8	C_6H_6	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	3.6	2.3
$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	2.1	2.4	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	CCl_4	4.7	5.3

表4 用DORDF方程预测三元体系组分活度系数的平均相对误差 (25°C)

体 系			$\delta f_2, \%$	$\delta f_3, \%$
组分 1	组分 2	组分 3		
TBP	C_6H_{12}	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	8.7	6.8
TBPU*	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	CCl_4	4.2	7.3
TBP	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	CCl_4	3.6	6.1
TBP	C_6H_6	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	11.0	11.8
TBP	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	2.4	6.7
TBP	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	9.2	5.7
TBP	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	2.4	10.0

* TBPU为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 分子。

DORDF方程对 A_{ij} 和 B_{ij} 而言, 是线性方程, 易于回归求解, 它本身又是分子微观参数的函数, 有一定的物理意义。对多元体系中每一组分活度系数计算时并不需要所有的 A_{ij} 和 B_{ij} 值, 对某些二元体系 (如TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 体系) 由于不易挥发, 不便测定其 A_{ij} 和 B_{ij} 值时, DORDF方程仍能进行运算, 这是它的优点, 故该方程具有潜在的工业应用前景, 值得进一步研究。

表5 用各种方程计算TBP和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系组分活度系数的总平均相对误差 (25°C)

	DORDF SH-FH NRTL UNIQUAC			
20组二元体系 $\delta f, \%$	3.5	3.9	2.2	2.7
7组三元体系 $\delta f, \%$	6.9	6.3	8.7	7.1

种方程对三元体系的计算误差顺序为: SH-FH < DORDF < UNIQUAC < NRTL, 恰好与二元体系的顺序相反。

3. 讨 论

本科研课题为中国核工业总公司科研基金和国家青年自然科学基金资助的项目,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Пушленков, М.Ф., Шувалов, О.Н., *Радиохимия*, 5, 536 (1963).
- [2] Розен, А.М., и др., *ДАН СССР*, 153(6)1387 (1963)
- [3] Харченко, С.К., и др., *АН СССР из Сядрского отд., Серия Хим. Наук*, No.11, Вып.3, 30 (1964).
- [4] 高宏成等, 高等学校化学学报, (2), 218 (1983).
- [5] 高宏成等, 铀矿冶1 (1), 23 (1982).
- [6] 钟云霄, 核化学与放射化学, 3(4), 193 (1981).
- [7] 张其苏等, 核化学与放射化学, 7 (2), 108 (1985).
- [8] 李继定等, *Fluid Phase Equilibria*, 58 (3), 307 (1990).
- [9] 李继定等, 化工学报41 (1), 58 (1990).
- [10] 李继定等, 化工学报, 41 (1), 66 (1990).

A THERMODYNAMIC STUDY ON TBP AND $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ BINARY SYSTEMS BY DORDF EQUATION

LI YIGUI LU JIUFANG LI JIDING CHEN JIAN

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing)

ABSTRACT

In this paper, the DORDF equation, deduced from damping oscillation and radial distribution function, is used to correlate the experimental activity coefficient data for 20 binary systems, including TBP and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ and using $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 , CHCl_3 as diluents. The energy parameters for 9 compounds from binary systems are regressed. The activity coefficient values for ternary systems can be predicted successfully without additional parameters. Some other activity equations are also compared.

Key words TBP, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Binary system, DORDF equation.