

Рис. 4. Относительное уменьшение себестоимости электроэнергии при эксплуатации АЭС с понижением мощности перед перегрузкой (второй случай) в зависимости от выработки энергии между перегрузками при $N_0 = 200 \text{ МВт}$, $C_T = C_P$ (при соответствующих долях перегружаемых каналов) и α , равном 6, 4 и $2 \text{ ГВт}\cdot\text{ч}/\text{МВт}$.

Эксплуатация АЭС с понижением мощности перед перегрузкой горючего наиболее целесообразна для снижения себестоимости электроэнергии.

Расчет и оптимизация процесса ионообменной деминерализации воды для ядерных реакторов

И. В. КОМАРОВА, В. А. НИКАШИНА, Р. Н. РУБИНШТЕЙН, М. М. СЕНЯВИН

УДК 541.183+621.039

Ионообменный метод прочно занял ведущее место в водоподготовке на тепловых и атомных электростанциях [1–3]. Значительные потребности электростанций в очищаемой воде, жесткие требования к степени ее деминерализации наряду со стремлением к предельно экономичным расходам материалов, реагентов и рабочей силы на осуществление процесса вызывают необходимость оптимизации процесса ионообменной деминерализации. Для воды заданного состава и установки заданной производительности необходимо решить вопросы выбора ионита, его количества и зернения, оптимальной скорости подачи воды.

Естественно, что оптимизация столь сложной совокупности параметров в многокомпонентных неравновесных ионообменных системах не мо-

жет быть осуществлена прямым экспериментальным путем, а требует надежных расчетных данных. Как известно, динамика ионообменной сорбции многокомпонентных смесей описывается в общепринятых обозначениях следующей системой дифференциальных уравнений:

$$-v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \kappa D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \frac{\partial a_i}{\partial t} + \kappa \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \varphi(c_1, c_2, \dots, c_i; a_1, a_2, \dots, a_i; v, r) - \text{уравнение баланса}; \quad (2)$$

$$a_i = f(c_1, c_2, \dots, c_i) - \text{уравнение изотермы ионного обмена}. \quad (3)$$

Решение уравнений (1) — (3) находится при заданных начальных $a_i(x, 0) = \psi(x)$ и граничных условиях $c_i(0, t) = \xi(t)$. Однако решения этой системы уравнений в общем виде для обмена смесей ионов до сих пор не существует ввиду значительных математических трудностей.

В данной работе излагаются возможные подходы к решению задачи ионообменной деминерализации воды на раздельных слоях ионитов, расчет и оптимизация этого процесса. Оптимизация процесса рассматривается для цикла сорбции на полностью регенерированной колонне. Такая задача, в частности, возникает в атомной промышленности, где по условиям производства из-за недостаточной стойкости ионит используется однократно. Кроме того, эта задача является первым этапом в любом процессе ионообменной деминерализации.

Предложенный нами и рассматриваемый здесь метод расчета сорбции смесей основывается на закономерности, установленной в результате послойного расчета многих систем [4]. Она состоит в том, что сорбция наименее сорбируемого иона на стадии параллельного переноса не зависит от природы и соотношения концентраций других компонентов смеси, а зависит лишь от их суммарной концентрации. Таким образом, задача сорбции смеси ионов на ионообменной колонне может быть сведена к задаче сорбции одного наименее сорбируемого иона смеси. Ранее [5] нами был предложен

прямой метод расчета динамики сорбции однокомпонентных систем, характеризуемых любой константой обмена, в области внешнедиффузионной кинетики.

Результаты решения были представлены графически в виде семейства выходных кривых в безразмерных координатах:

$$\left. \begin{aligned} u - T & \left(u = \frac{c}{c_0} \right), \\ q - X & \left(q = \frac{a}{a_0} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

для различных констант обмена k_{ij} .

В задачах водоподготовки мы имеем дело с разбавленными растворами, поэтому, как было предварительно показано, кинетика процесса ионообменной деминерализации воды также будет определяться внешней диффузией. Поэтому для расчета сорбции наименее сорбируемого иона была использована методика, описанная нами ранее [5] для однокомпонентной системы. Исходными данными для выбора соответствующего решения служит величина константы обмена наименее сорбируемого иона (или изотерма сорбции) и его кинетического коэффициента.

Рассмотрим последовательно две стадии деминерализации — катионирование и анионирование — на примере очистки хлоридно-сульфатных вод. В этом случае при катионировании наименее сорбируемым ионом является натрий. Как было показано [6], сорбция натрия на водородной форме катионита КУ-2 описывается изотермой Лэнгмюра с константой обмена 1,25 [4]. Кинетический коэффициент β , изменяющийся в зависимости от скорости потока v и зернения d , рассчитывается по уравнению

$$\beta = 0,009 \omega \frac{v^{0,5}}{d^{1,5}}. \quad (5)$$

Для натрия $\omega = 1$. С помощью безразмерных графиков для $k = 1,25$ по описанной ранее методике [5] получена расчетная выходная кривая натрия, которая представлена на рис. 1. Для сравнения на том же рисунке приведена экспериментальная выходная кривая натрия из смеси. Как видно из рис. 1, расчетные и экспериментальные выходные кривые хорошо совпадают до $c/c_0 = 0,3$. Максимум на экспериментальной выходной кривой обусловлен эффектом взаимного вытеснения при обмене смеси ионов.

На стадии анионирования наименее сорбируемым ионом является хлор-ион. Рассмотрим вид изотермы обмена хлор-иона на анионите

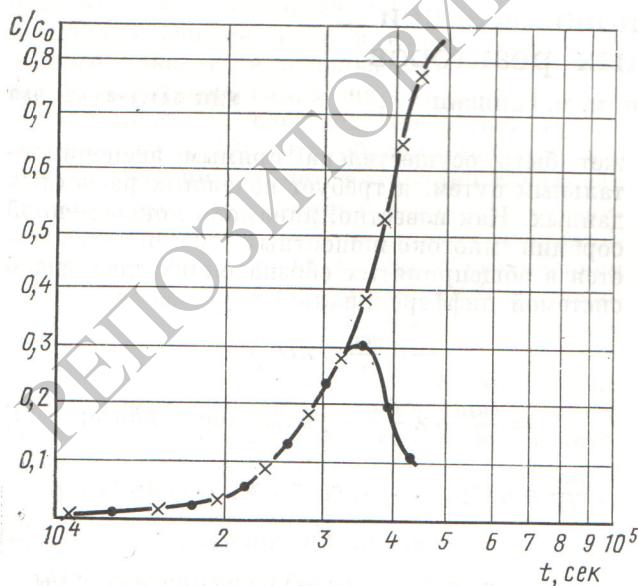


Рис. 1. Расчетная (×) и экспериментальная (●) выходные кривые натрия при катионировании воды.

в OH-форме в присутствии ионов водорода, т. е. в случае, когда обмен сопровождается реакцией нейтрализации.

Изотерма обмена хлора в безразмерных переменных имеет вид

$$q = \frac{Kc_0}{1 + \frac{Kc_0 u}{c_{OH}}} . \quad (6)$$

В уравнении правая часть может быть преобразована в соответствии с условием электронейтральности $c_{OH} + c_{Cl} = c_H$, поэтому $c_{OH} = c_H - c_{Cl}$. Поскольку на первом этапе сорбции (начальный участок изотермы) $c_{Cl} \rightarrow 0$, то $c_{OH} = c_H$ и c_{OH} может быть определена из уравнения $c_{OH} = c_H = \sqrt{K_w}$ или $c_{OH} = \sqrt{K_w}$, тогда изотерма примет вид

$$q = \frac{\frac{Kc_0}{\sqrt{K_w}} u}{1 + \frac{Kc_0}{\sqrt{K_w}} u} . \quad (7)$$

Обозначим коэффициент $K_{\text{эфф}} = \frac{Kc_0}{\sqrt{K_w}}$. Тогда

$$q = \frac{K_{\text{эфф}} u}{1 + K_{\text{эфф}} u} , \quad (8)$$

где $K_{\text{эфф}}$ — тангенс угла наклона на начальном участке изотермы в системе координат q, u . Известно, что если изотерма сорбции описывается изотермой Лэнгмюра, то при $K_{\text{эфф}} \geq 10$ изотерма практически сливается с осью ординат, т. е. процесс сорбции описывается изотермой, близкой к прямоугольной. Так как $K_{\text{эфф}} = \frac{Kc_0}{\sqrt{K_w}}$, то $K_{\text{эфф}} \geq 10$, если $c_0 \geq 5 \times 10^{-7}$ н. Мы рассматриваем $c_0 = 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ н.; кинетический коэффициент хлориона рассчитывается по уравнению (5); $\omega_{Cl} = 1,1$.

На рис. 2 приведены расчетная и экспериментальная выходные кривые сорбции хлориона на анионите АВ-17 в OH-форме, показывающие хорошее соответствие. Следует отметить, что описанная выше математическая модель была дополнена уравнением, характеризующим зависимость гидравлического сопротивления слоя ионита h от параметров опыта. Эта зависимость, по данным работы [7], для любых зерненных материалов имеет вид

$$h = \frac{(150/Re + 1,75) xv^2 (1 - \kappa) j}{dx^3} , \quad (9)$$

где j — плотность раствора, $\text{кг}/\text{см}^3$; κ — пористость сорбента.

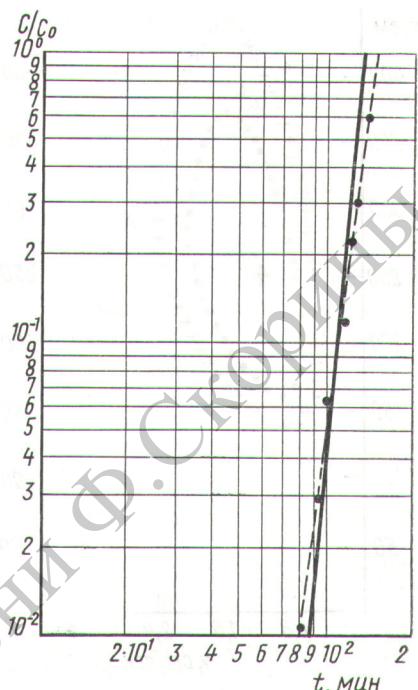


Рис. 2. Расчетная (—) и экспериментальная (---) выходные кривые хлора при анионировании воды.

Для проверки правильности аппроксимации зависимости гидравлического сопротивления от скорости потока был проведен эксперимент в довольно широком диапазоне изменения скоростей ($0,8 - 4,0$ см/сек) для слоя катионита КУ-2 высотой 50 см со средним диаметром зерна 0,04 см (рис. 3).

Все полученные результаты подтверждают адекватность принятой математической модели и позволяют использовать ее для нахождения оптимальных условий.

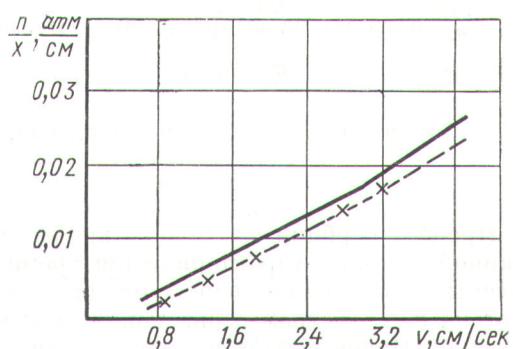


Рис. 3. Зависимость гидравлического сопротивления от скорости потока (высота слоя 50 см, диаметр зерна 0,04 см).

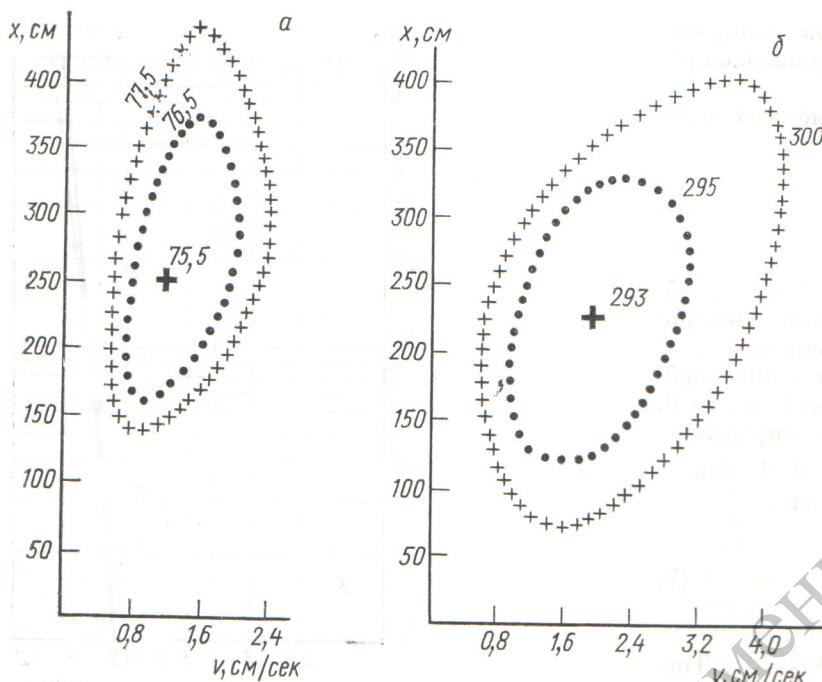


Рис. 4. Линии уровня критерия оптимизации Y при изменении скорости потока и высоты слоя ($c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ н., $c/c_0 = 0,01$, производительность $200 \text{ м}^3/\text{ч}$, $d = 0,05 \text{ см}$):
а — катионирование; б — анионирование.

Расчеты оптимальных режимов проводились на ЦВМ по предложенной ранее схеме и сформулированному критерию оптимизации [8]:

$$Y = E_k \lambda + E_m + E_a + E_{el}, \quad (10)$$

где E_k — капитальные затраты, тыс. руб., $E_k = f(v, x)$; λ — нормативный срок окупаемости; E_m — затраты на материалы (замена ионитов после каждого цикла очистки воды), тыс. руб., $E_m = \frac{f_1(v, x)}{t_{np}(v, x, d)}$;

E_a — затраты на амортизацию, тыс. руб.,

$$E_a = f_2(E_k);$$

E_{el} — затраты на электроэнергию, тыс. руб.,

$$E_{el} = f_3(v, x, d).$$

Процесс сорбции на полностью регенерированной колонне характеризуется тремя варьируемыми входными переменными: скоростью потока v , диаметром зерна ионита d и высотой слоя x . Поиск оптимума проводился по этим трем переменным в пределах $0,4 \leq v < 6 \text{ см/сек}$, $0,05 \leq d < 0,1 \text{ см}$, $25 \leq x < 300 \text{ см}$.

Было показано, что оптимальным значением величины диаметра зерна является его нижнее граничное значение. Это связано с тем, что с уменьшением величины зерна затраты на материалы E_m , зависящие от продолжительности фильтроцикла t_{np} , уменьшаются более резко, чем возрастает определяемая перепадом давления стоимость электроэнергии E_{el} . Таким образом, поиск оптимума осуществляется по двум переменным (v и x). На рис. 4 представлены линии уровня критерия оптимизации Y при изменении v и x для установки производительностью $200 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $d = 0,05 \text{ см}$; $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ н., $c/c_0 = 0,01$. В этом случае для катионитовых колонн оптимальными являются $v = 1,2 \text{ см/сек}$, $x = 250 \text{ см}$; для анионитовых колонн — $v = 2,0 \text{ см/сек}$, $x = 225 \text{ см}$. На основании этих данных можно судить и о градиенте критерия оптимизации.

Нами проведены также расчеты оптимальных условий процессов очистки, характеризующихся различными исходным солесодержанием и глубиной очистки. Результаты приведены в таблице.

Оптимальные режимы сорбции при условии замены ионита после каждого цикла для различных вод и глубины очистки (производительность $200 \text{ м}^3/\text{ч}$)

	Катионит			Анионит		
c_0 , н.	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
c , н.	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
c/c_0	0,01	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1
v , см/сек	1,2	2,0	1,2	2,0	2,0	2,0
x , см	250	50	175	225	75	125
Y , тыс. руб.	75,5	9,85	71,4	293	30,58	285,9

Из данных таблицы следует, что:

а) при равной глубине деминерализации ($c/c_0 = \text{const}$) с уменьшением солесодержания исходной воды целесообразно повышение скорости потока и уменьшение высоты слоя, т. е. необходимо изменять режим работы колонны на каждой ступени при многоступенчатой деминерализации.

Кроме того, такое изменение параметров влечет за собой существенное изменение абсолютного значения критерия оптимизации;

б) при заданном качестве получаемой воды ($c = \text{const}$) с уменьшением исходного солесодержания оптимальная скорость возрастает, а высота слоя уменьшается;

в) при заданном исходном солесодержании ($c_0 = \text{const}$) с возрастанием требований к глубине очистки воды необходимо увеличивать высоту слоя и одновременно уменьшать линейную скорость;

г) сопоставление режимов работы анионитовых и катионитовых колонн показывает, что оптимальные условия для анионитов смешены в сторону больших скоростей и меньших длин по сравнению с катионитами для одних и тех же вод и глубины очистки.

С увеличением производительности положение оптимальной точки смешается в сторону меньших скоростей и больших высот слоя. Значение критерия оптимизации растет с увеличением производительности по закону, близ-

кому к линейному (с точностью до нескольких процентов).

Поступила в Редакцию 11/V 1970 г.
В окончательной редакции 26/X 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Ф. Г. Прохоров, М. С. Шкроб. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций. М.—Л., Госэнергоиздат, 1951.
- А. А. Кастальский. Проектирование установок для химического обессоливания воды. М., Стройиздат, 1964.
- А. А. Кот. Водоподготовка и водный режим атомных электростанций. М., Атомиздат, 1964.
- Н. К. Галкина, М. М. Сенявин. Ж. физ. хим., 43, 1783 (1969).
- В. А. Никашина, Р. Н. Рубинштейн, М. М. Сенявин. Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Неорганические ионообменные материалы» (Ленинград, 1970), стр. 8.
- В. А. Никашина, Б. И. Волков. Теория ионного обмена и хроматографии. М., «Наука», 1968, стр. 166.
- К. О. Беннет, Дж. Е. Майерс. Гидродинамика, теплообмен, массообмен. М., «Недра», 1966.
- И. В. Комарова, Р. Н. Рубинштейн, М. М. Сенявин. Труды научно-технической конференции по очистке воды. Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1971, стр. 6.

Очистка контурных вод методом дистилляции

В. Ф. БАГРЕЦОВ, С. И. ЗАХАРОВ

Очистка вод первых контуров реакторов и бассейнов выдержки в НИИАР производится дистилляцией на выпарных аппаратах ВН [1]. Для очистки пара применяется сепарационное устройство, состоящее из двух промывочных и одного выравнивающего листов. Первые результаты работы выпарной установки были изложены в докладе [2]. В настоящем сообщении приведены данные о влиянии уровня упариваемого раствора, производительности аппарата, количества флегмы, концентрации солей в упариваемом растворе и давления вторичного пара на количество получаемого дистиллята. Перед исследованием в схеме установки были проведены некоторые изменения: 1) на трубах слива флегмы установлены гидрозатворы высотой 250 мм (исключена возможность протечки пара из испарителя в сепаратор помимо промывочных листов); 2) исходный раствор подавали в нижнюю часть циркуляционной трубы; 3) для непрерывного контроля за качеством получаемого дистиллята после конденсатора установили солемер с датчиком. Вторичные приборы поместили на щит управления.

Химический и радиохимический составы исходных растворов были такими же, как

и ранее [2]. Результаты опытов приведены в табл. 1—4.

Влияние «холодного» уровня

Таблица 1

упариваемой жидкости на качество получаемого дистиллята

Уровень жидкости в испарителе, мм	Удельная активность, кюри/л		
	дистиллята	флегмы среднего листа	флегмы верхнего листа
-180	$3 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$
-100	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
-50	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
+100	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
+250	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$

Условия опыта: производительность 5 м³/ч; расход флегмы 500 кг/ч; давление вторичного пара 0,2 кг/см². Нулевое положение «холодного» уровня жидкости в испарителе находилось на 250 мм ниже квадратного фланцевого перехода между греющей камерой и сепаратором.

Объем сепаратора между упариваемой жидкостью и промывочным листом значителен (4,8 м³) и казалось бы, что небольшое изменение этого