

УДК 541.123:546.791.6

Физико-химические основы и расчет процессов упаривания высокоактивных азотнокислых растворов

ЕФИМОВ А. Н., ЖИХАРЕВ М. И., ЖИРНОВ Ю. П.

Образующиеся при экстракционной переработке облученного ядерного горючего высокоактивные сбросные водные азотнокислые растворы хранят в специальных емкостях, изготовленных из нержавеющей стали; для сокращения затрат на хранение их обычно упаривают [1].

Растворы, подлежащие упариванию, представляют собой многосолевые системы типа: $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}(\text{NO}_3)_n$, где $\text{Me} - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Be}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ и прочие ионы или их смеси.

Физико-химические основы процессов упаривания таких растворов составляют данные о равновесии жидкость — пар в рассматриваемых системах. Зная распределение HNO_3 между жидкостью и паром, можно проводить расчеты и выбор оптимальных, обеспечивающих высокую степень концентрирования схем процессов упаривания. Однако до сих пор в работах по изучению процессов упаривания наблюдается эмпирический подход — воспроизведение процесса на опытных установках [2], который дает решение частных задач.

В настоящей работе приводятся результаты изучения равновесия жидкость — пар в системах, имитирующих высокоактивные азотнокислые растворы, и предлагается метод расчета распределения HNO_3 в процессах упаривания. Данные о равновесии в некоторых из этих систем [3, 4] получены при атмосферном давлении, тогда как упаривание высокоактивных водных растворов проводят, как правило, под вакуумом и в выпарных аппаратах с очистной колонной, предназначенной для очистки вторичного пара от радиоактивности. Наличие очистной колонны влияет на распределение HNO_3 между кубовым остатком и конденсатом. Поэтому определение распределения кислоты при упаривании и в выпарном аппарате с очистной колонной является новой задачей, способ решения которой предлагается в настоящей работе.

Равновесие жидкость — пар в системах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}(\text{NO}_3)_n$. Это равновесие изучалось циркуляционным методом на видеоизменном приборе Отмера [5]. Полученные данные приведены в табл. 1—3, где x, c — концентрации HNO_3 (без учета соли) и соли в жидкой

фазе соответственно; P — давление; y — концентрация HNO_3 в равновесных парах, мол. %.

Анализ и математическая обработка данных показали, что равновесие жидкость — пар в

Концентрация HNO_3 в равновесных парах (y) в системах, содержащих нитраты Be, Cu, La и Ni Таблица 1

Системы	Р, мм рт. ст.	x, мол. %	c, мол. %			
			3,0	6,0	9,0	12,0
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Be}(\text{NO}_3)_2$	130	3,0	0,17	0,51	2,33	9,38
		6,0	0,61	1,96	5,94	16,43
		9,0	1,31	4,09	11,55	24,60
		15,0	5,99	13,72	27,21	42,06
		21,0	14,85	27,11	41,71	—
		24,0	21,09	32,86	—	—
	400	3,0	0,33	0,63	2,89	9,81
		6,0	0,77	2,42	7,12	17,47
		9,0	1,74	5,13	12,07	24,42
		15,0	6,47	14,42	27,21	39,76
		21,0	15,79	25,89	42,0	—
		24,0	20,95	32,87	—	—
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	130	3,0	0,15	0,70	2,14	7,60
		9,0	0,90	3,94	10,99	24,93
		15,0	4,80	12,18	25,78	42,72
		21,0	14,45	26,03	43,32	—
		27,0	26,43	41,53	—	—
		400	3,0	0,28	0,96	2,38
	9,0		1,49	4,52	12,28	25,30
	15,0		5,98	13,13	25,78	40,87
	21,0		15,34	25,46	39,05	—
	27,0		26,43	39,44	—	—
	400		6,0	0,91	2,59	6,80
		9,0	1,65	5,03	13,36	—
15,0		6,28	15,25	32,70	—	
24,0		21,57	40,83	—	—	
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	130	6,0	0,45	2,52	—	—
		15,0	2,97	15,61	—	—
		24,0	23,0	38,7	—	—
400	6,0	0,84	3,50	—	—	
	15,0	5,14	16,11	—	—	
	24,0	22,4	35,3	—	—	

Концентрация HNO_3 в равновесных парах (y) в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ Таблица 2

P , мм рт. ст.	x , мол. %	c , мол. %	
		2,0	5,0
130	6,0	0,38	3,44
	15,0	4,86	22,16
	24,0	22,16	45,6
400	6,0	0,79	4,66
	15,0	5,85	21,30
	24,0	21,13	40,9

рассматриваемых системах характеризуется следующим: как правило, нитраты металлов высаливают HNO_3 в паровую фазу; высаливающее действие нитратов, выраженное через коэффициент раздвижки I , удовлетворительно описывается уравнением [6]

$$\lg I = Ac, \quad (1)$$

где A — константа, c — постоянная.

Величина логарифма коэффициента раздвижки для систем, содержащих смеси нитратов,

Концентрация азотной кислоты в равновесных парах (y) в системах, содержащих нитраты Fe, Al Таблица 3

Системы	P , мм рт. ст.	x , мол. %	c , масс. %				
			10	20	30	40	50
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	130	3,08	0,06	0,14	0,49	1,64	5,01
		6,67	0,26	0,64	1,56	4,42	12,75
		10,91	1,18	2,40	4,54	10,38	25,13
		16,00	3,98	7,89	13,95	25,93	—
		22,23	10,70	18,42	29,68	—	—
	400	3,08	0,13	0,28	0,76	2,31	5,73
		6,67	0,51	1,05	2,48	5,60	13,18
		10,91	1,66	3,53	6,10	12,05	22,31
		16,00	5,26	9,33	16,17	23,98	—
		22,23	12,12	18,66	27,56	—	—
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	130	3,08	0,11	0,20	0,61	2,48	9,47
		6,67	0,40	0,91	2,60	8,30	24,84
		10,91	1,13	3,39	8,84	23,12	—
		16,00	4,57	11,24	20,45	—	—
		22,23	14,19	27,13	—	—	—
	400	3,08	0,19	0,35	0,99	3,13	10,02
		6,67	0,66	1,29	3,45	9,73	25,57
		10,91	1,67	4,40	9,20	23,70	—
		16,00	5,11	11,72	20,81	45,8	—
		22,23	13,52	25,03	47,1	—	—

приблизительно аддитивна:

$$\lg I_{\Sigma} = \frac{c_1}{c_{\Sigma}} \lg I_1 + \frac{c_2}{c_{\Sigma}} \lg I_2 + \dots + \frac{c_i}{c_{\Sigma}} \lg I_i, \quad (2)$$

где индексы Σ относятся к системе, включающей смесь нитратов, а 1, 2, ..., i — к системам, содержащим по одной соли, причем $c_{\Sigma} = c_1 + c_2 + \dots + c_i$.

Зависимость состава пара от давления (при неизменном составе жидкой фазы) с удовлетворительной для технических целей точностью описывается уравнением

$$\lg y = a \lg P + b, \quad (3)$$

где a, b — константы.

Способность нитратов высаливать HNO_3 позволяет отогнать кислоту, получить минимальную концентрацию ее в кубовом остатке и (поскольку растворимость нитратов увеличивается с уменьшением содержания кислоты) тем самым обеспечить практически максимальную степень концентрирования растворов. Для этого целесообразно вести упаривание до концентрации солей, близкой к насыщению при повышенных температурах (например, при температуре кипения), и затем разбавлять кубовый остаток водой.

Расчет процесса упаривания. На рис. 1 показана схема непрерывного процесса упаривания. Исходный раствор F упаривается в выпарном аппарате. Соковые пары V проходят через очистную колонну, орошаемую флегмой L и конденсируются. Флегма, пройдя через колонну, возвращается в выпарной аппарат. Конечные продукты процесса — кубовый остаток Q и конденсат D . Число тарелок и соотношение потоков флегмы и пара в колонне задаются, исходя из требований очистки соковых паров.

Распределение HNO_3 между паром y_D и кубовым остатком x_a должно удовлетворять условиям материального баланса и равновесного распределения. Следовательно, расчет процесса сводится к совместному решению уравнений материального баланса и равновесного распределения*. Уравнение равновесного распределения в аналитической форме неизвестно, поэтому расчет необходимо проводить графически.

Рассмотрим три основных варианта процесса.

1. Частный случай указанной выше схемы упаривания: выпарной аппарат без очистной колонны. В этом варианте, так как ЧТС (число теоретических ступеней) куба выпарного аппа-

* Уравнение (кривая) равновесного распределения выражает связь между концентрациями кислоты в дистиллате и кубе в статических условиях при ЧТС > 1.

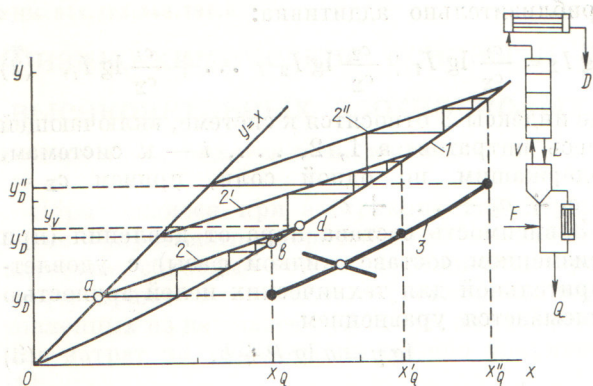


Рис. 1. Построение кривой равновесного распределения при расчете процесса упаривания бессолевого раствора (система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$)

рата равно единице, кривая равновесного распределения совпадает с кривой равновесия, которая строится по экспериментальным данным о равновесии жидкость — пар.

2. Упаривается бессолевым раствором — система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Здесь кривая равновесного распределения будет смещена относительно кривой равновесия. Величина этого смещения определится заданным значением ЧТС колонны и отношением потоков флегмы и пара. Практически соответствующие значения x_Q и y_D , определяющие положение кривой равновесного распределения, находятся следующим образом. В координатах $y-x$ (см. рис. 1) строится кривая равновесия 1 для двойной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Произвольно под углом, тангенс которого равен заданному отношению потоков флегмы и пара в колонне, проводится прямая 2. Между этой прямой и кривой равновесия, начиная с точки a пересечения прямой 2 с диагональю $y=x$, проводится построение заданного ЧТС очистной колонны (например, трех) и куба выпарного аппарата.

Искомые значения y_D и x_Q определяются ординатой точки a и абсциссой точки b , характеризующих соответственно составы равновесных паровой и жидкой фаз на первой и последней (т. е. в кубе выпарного аппарата) теоретических ступенях. Проводится несколько таких построений (кривые 2' и 2''), и по найденным соответствующим значениям $x_Q, y_D; x'_Q, y'_D; x''_Q, y''_D$ и т. д. строится кривая равновесного распределения 3.

Обычно в очистных колоннах флегма невелика и $L/V = 0,10 \div 0,15$. При таком соотношении потоков и величине ЧТС > 3 значения x_Q практически не зависят от числа ступеней и определяются абсциссой точки пересечения d

прямой 2 с кривой равновесия 1. При этом нахождение кривой равновесного распределения упрощается. Соответствующие значения x_Q и y_D определяются по соотношению

$$y_D = \frac{y_V - L/Vx_Q}{1 - L/V}, \quad (4)$$

которое следует из геометрических построений (см. рис. 1). При расчете x_Q задается произвольно, y_V определяется по кривой равновесия 1 для заданных значений x_Q .

3. Упаривается раствор, содержащий соли — система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Me}(\text{NO}_3)_n$. В этом случае летучие компоненты в кубе выпарного аппарата распределяются в соответствии с кривой равновесия для системы, содержащей соли. Нахождение значений x_Q и y_D , соответствующих кривой равновесного распределения, производится следующим образом. На диаграмме $y-x$ (рис. 2), так же как и в предыдущем варианте, между кривой равновесия 1 для двойной системы и прямой 2 проводится построение теоретических ступеней [очистной] колонны. Построение же теоретической ступени куба выпарного аппарата проводится между прямой 2 и кривой равновесия 3 для тройной системы. Искомые значения x_Q и y_D определяются соответственно абсциссой точки b и ординатой точки a и т. д., как и во втором варианте.

Если ЧТС очистной колонны больше трех, получаем выражение, аналогичное соотношению (4),

$$y_D = \frac{y_V - L/Vx_L}{1 - L/V}, \quad (5)$$

где x_L — состав флегмы, выходящей из колонны. При пользовании уравнением (5) задаются произвольно значением x_Q и по кривой равновесия 3 (см. рис. 2) определяем y_V . Затем по кри-

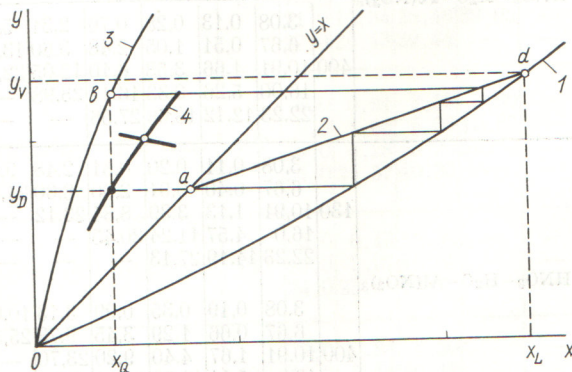


Рис. 2. Построение кривой равновесного распределения при расчете процесса упаривания солевого раствора (система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ —нитраты)

вой равновесия I для найденного значения y_V определяем x_L , подставляем y_V и x_L в выражение (5) и находим y_D . Соответствующие значения x_Q и y_D являются координатами точек, лежащих на кривой равновесного распределения 4.

Уравнение материального баланса для всех рассмотренных вариантов имеет вид

$$y_D = \frac{x_F n - x_Q}{n - 1}, \quad (6)$$

где x_F — концентрация кислоты в исходном растворе; n — заданная степень упаривания.

Координаты точки пересечения линии материального баланса и кривой равновесного распределения (см. рис. 1, 2) характеризуют кон-

центрации кислоты в кубовом остатке и в парах, покидающих очистную колонну.

Поступила в Редакцию 22/1 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing. Paris, OECD, 1972.
2. Clelland D. In: Proc. IAEA Symp. «Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes», Vienna, 1963, p. 63.
3. Ципарис И. Н. В сб.: Влияние солей на фазовое равновесие между жидкостью и паром. Наука, 1966.
4. Wolf S., Schier K. «Chem. Ing. Techn.», 1967, v. 19, N 6, p. 339.
5. Ефимов А. Н., Жихарев М. И., Жирнов Ю. П. «Радиохимия», 1970, т. 12, вып. 5, с. 766.
6. Розен А. М. «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, № 5, с. 863.

Abstracts of Articles in This Issue

UDC 620.91

Golovin I. N. On the Role of Hybrid Reactors in the World's Energy System.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 379.

The future role in the world's energy system of hybrid thermonuclear reactors using magnetic confinement is considered. Parameters of hybrid reactors using ignition and external injection are presented. The following confinement laws are assumed: neoclassical, empirical and one-hundred Bohm lifetimes. (2 figures, 2 tables, 5 references.)

UDC 621.313.12:538.4

Velikov E. P., Volkov Yu. M., Golubev V. S., Lobanov N. V., Rutberg F. G. and Yakushev A. A. A Plasma MHD Generator for Modelling the Transformation of Energy of Pulsed Thermonuclear Reactors.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 387.

A design project for a model pulse MHD-generator of the Faraday type with continuous electrodes and lithium plasma is considered in this paper. The parameters of the working body in the chamber of the plasmatron are $p_* = 400$ bar and $T_* = 12 \cdot 10^8$ K. The purpose of the project is the investigation of problems associated with the construction of a plasma-type MHD-generator for use with a thermonuclear reactor and problems of achieving a high coefficient of conversion of thermal energy into electricity with quasi-stationary MHD-generators. (4 figures, 5 references.)

UDC 621.039.514

Kolesov V. F., Petrov Yu. V. and Shtarev S. K. Kinetics of a System of Coupled Pulse Reactors.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 392.

Equations describing transient processes in a system of two coupled pulse reactors, as well as analytical and numerical solutions of these equations, are presented. The dependence of component pulse characteristics on system input parameters has been investigated on the basis of obtained solutions.

In particular, it is shown that: in most cases pulse widths in components differ from one another by no more than a factor of 1.5; the relative shift of pulses in components does not exceed 1/3 of the pulse width; the pulse form in each component is characterized by a delayed decrease; and the ratio of fission rates in components changes sharply during the transient process. (1 figure, 14 references.)

UDC 621.039.562:621.039.515

Aleksakov G. N. Optimal Control Theory as a Basis of Nuclear Reactor Control Design.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 397.

This paper considers two interconnected parts of the system approach to nuclear reactor control design: physical meaning of

the optimal control processes in the reactor itself and interpretation of the achieved results as requirements for the technical characteristics of measuring, data processing and controlling devices which enable to produce the optimal or sub-optimal control processes. The theory is illustrated by the design of a specialized device for nuclear reactor state indication and optimal control (BIR-1). (3 figures, 4 tables.)

UDC 621.039.548:621.039.524.4—98

Pshenichnikov B. V. Gas Release from a Defective Fuel Pin After Reactor Shut-Down.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 400.

A mathematical model of gas release from a defective ceramic fuel pin in the core of a light-water reactor after shut-down is considered. It is shown that the pressure transient inside and outside the fuel pin lasts only several seconds. A large part of the gaseous products emerges from the cladding of the defective fuel pin and enters the coolant as the pressure inside the reactor decreases from operating to atmospheric levels. (7 references.)

UDC 621.039.5:532.5

Mironov Yu. V. and Shpanski S. V. Distribution of Two-Phase Flow Thermo-Hydraulic Parameters over the Cross-Section of Channels with Rod Clusters.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 403.

A system of equations of hydraulic two-phase flow in rod clusters based on a sub-channel model is presented to analyze the effects of non-uniform distribution of thermohydraulic parameters over the cross-section of channels. Theoretical results and experimental data are compared. (5 figures, 12 references.)

UDC 621.039.54.

Gerasimov V. V., Gromova A. I. and Denisov V. G. Quantitative Analysis of Aluminium Alloy Corrosion Under Conditions of Heat Transfer.—«Atomnaya energiya», 1975, v. 39, p. 409.

The corrosion stability of aluminum alloy X8001 conditions of heat transfer was determined on the basis of the results obtained in testing aluminum alloys under static and dynamic conditions at various temperatures. A differential equation describing the dependence of the extent of corrosion on testing time is given.

It was found that there is a satisfactory correlation between calculated and experimental data on corrosion stability of aluminum alloy X8001 under conditions of heat flux in water of high temperature. (2 figures, 1 tables.)

Continued on page 426