

THE PLASMACHEMICAL HIGH-FREQUENCY PLANTS FOR FRADE WASTE CONVERSION

V.A.Vlasov, S.A. Sosnovsky, I.A Tikhomirov

Tomsk polytechnical university

In the given work the analysis of conversion toxic waste process in conditions of low-temperature plasma of the high-frequency discharge is carried out. The principal capability of realisation of researched process is shown. The perspective of thermodynamic calculation of utilisation process of titanium alloys wasted pickling solution in conditions of low-temperature plasma of the hfT-discharge also is shown. The schemes of HFT-plasma reactors for realisation of plasma chemical processes in superfine condition are given. The received results can be used for development of high-frequency industrial-scale plants for conversion of toxic waste in conditions of the low-temperature plasma

УДК 66.061.5

МАССОПЕРЕДАЧА В ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОЛОННЕ С ПРОДОЛЬНОМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Е.Н. Семёнов, В.А. Матюха, В.М. Кондаков, А.С. Козырев, А.С. Рябов

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

Разработан метод расчёта массопередачи неравновесного экстракционного процесса в колонном аппарате, учитывающий влияние продольного перемешивания в водной и органической фазах.

Экстракционный процесс разделения актиноидов (Th, U, Pu, Np) и продуктов деления при переработке отработавшего ядерного топлива, реализуемый в пульсационной колонне с перфорированными тарелками, характеризуется большой сложностью. Это связано с тем, что на эффективность экстракционного процесса оказывает влияние наблюдающееся в колонне продольное перемешивание [1], а экстракционная система водная фаза – экстрагент оказывается неравновесной по высоте колонного аппарата. Математическое моделирование таких процессов требует учёта этих особенностей [2].

Для расчёта концентрационных профилей по высоте экстракционной колонны в переходных и стационарных режимах могут быть использованы только такие математические модели, в которых концентрации распределяющихся компонентов изменяются в водной и органической фазах как функции высоты колонны. Непрерывная (условно непрерывная) математическая модель экстракционного процесса, основанная на диффузионной кинетике и позволяющая рассчитывать концентрационные профили, изложена в работах [2, 3]. Согласно этой модели, расчёт неравновесного экстракционного процесса в колонне [3] проводится по ячейкам между сечениями, на которые она разбивается по высоте. Разработанный алгоритм расчёта точно соответствует схеме экспериментального моделирования переходных процессов противоточной экстракции, осуществляемой в смесителях-отстойниках [4]. Схема потоков водного и органического растворов при экспериментальном моделировании переходных процессов в смесителях-отстойниках и при расчёте в экстракционной колонне показана на рис. 1.

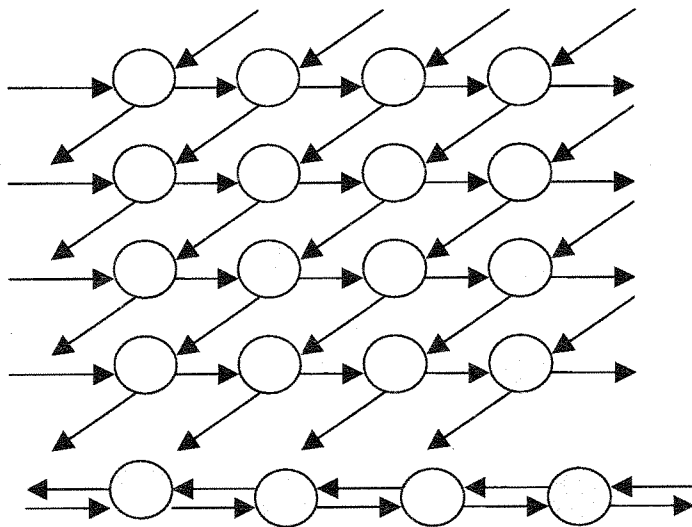


Рис.1. Схема моделирования процесса непрерывной противоточной экстракции из четырёх ступеней

Принципиальным отличием расчёта от эксперимента является то, что экстракционная колонна состоит при расчёте из 200-300 ячеек, вместо 3-4 в эксперименте, и в каждой ячейке процесс экстракции не доводится до равновесия. Это обусловлено тем, что время контакта фаз в каждой ячейке недостаточно для завершения процесса массопереноса до равновесного состояния. При общей высоте экстракционной колонны, равной 7000-9000 см, расстояние (Δh) между сечениями при расчёте составляет 2-5 см. При движении дисперсной водной фазы от выбранного сечения i к сечению $i+1$ между водной и органической фазами происходит массообмен.

Расчёт концентрации компонента x_{i+1} в сечении колонны по известной концентрации компонента x_i в соседнем сечении проводится для водной фазы по уравнению [3]:

$$x_{i+1} = x_i \cdot \exp \left\{ \left[- (D/\delta)_x \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{\alpha - K}{\alpha + \Delta K} \right] \cdot \Delta t_m^p \right\}. \quad (1)$$

Аналогичное уравнение для органической фазы имеет вид

$$y_i = y_{i+1} \cdot \exp \left\{ \left[(D/\delta)_y \cdot \frac{\Delta K}{K} \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{\Omega}{1 - \Omega} \cdot \frac{\alpha - K}{\alpha + \Delta K} \right] \cdot \Delta t_m^p \right\}, \quad (2)$$

где $x_{i,j+1}, y_{i,j+1}$ – концентрация в водной и органической фазах для выбранного сечения; $(D/\delta)_x$ и $(D/\delta)_y$ – отношение коэффициента диффузии к толщине слоя; $\Delta K = (D/\delta)_x / (D/\delta)_y$; $K = y/x$ – отношение концентраций в органической и водной фазах; F, V – поверхность и объём капли дисперсной фазы; Ω – задержка; α – коэффициент распределения; Δt_m^p – время массообмена с учётом продольного перемешивания при прохождении водной фазы от сечения i к сечению $i+1$.

Индексы:

Нижний: x, y – водная, органическая фазы;

i – номер сечения колонны;

m – массообмен.

Верхний: p – продольное перемешивание.

Расчёт концентрационного профиля проводится при допущении, что за время движения водной фазы между близко расположенными сечениями колонны i и $i+1$

величины, входящие в квадратную скобку правой части уравнений (1), (2), остаются постоянными.

Для учёта продольного перемешивания в экстракционной колонне разработано несколько моделей, которые в обобщённом виде описаны в монографии [5].

Ячесная модель [6] простейшая для описания процесса массопередачи с продольным перемешиванием, в которой его степень характеризуется уменьшением числа ступеней экстракционного аппарата, т.к. оно приводит к увеличению высоты эквивалентной теоретической ступени.

Модель с обратными потоками [5] (обратное перемешивание) предполагает, что часть потока (водного и органического) возвращается на предыдущую ступень, а поток основного направления увеличивается соответственно на эту часть.

Диффузионная модель [7] рассматривает перенос растворённого компонента по высоте колонны не только за счёт движения водной и органической фаз, но и перенос его внутри фазы в направлении понижения концентрации. Этот перенос описывается как процесс диффузии, т.е. дополнительный поток массы пропорционален градиенту концентраций. Обобщающей характеристикой продольного перемешивания для этой модели является коэффициент продольного перемешивания

Комбинированная модель [8] (прямое и обратное перемешивание) кроме возврата части потока на предыдущую ступень учитывает полидисперсность раздробленной фазы. Капли дисперсной фазы разного диаметра имеют разную скорость, что приводит к появлению прямого перемешивания.

Краткая характеристика существующих моделей показывает, что продольное перемешивание изменяет скорость потоков веществ вдоль колонны и с водной, и с органической фазой. Это приводит к изменению времени контакта, в течение которого осуществляется массопередача между фазами, и уменьшению эффективности колонного аппарата.

Целью работы является разработка метода расчёта массопередачи с учётом продольного перемешивания в водной и в органической фазах для неравновесных экстракционных процессов, реализуемых в колонных аппаратах..

В дальнейшем для расчёта времени массообмена воспользуемся физической картиной диффузионной модели продольного перемешивания. Рассмотрим случай, когда дисперсная (водная) фаза движется сверху вниз, а сплошная (органическая) навстречу снизу вверх. Скорости движения фаз будут определяться выражениями:

$$W_x = \frac{Q_x}{S \cdot \Omega} ; \quad (3)$$

$$W_y = \frac{Q_y}{S \cdot (1 - \Omega)} , \quad (4)$$

где W_x , W_y – скорости движения водной и органической фаз относительно стенки аппарата; Q_x , Q_y – объёмные скорости водной и органической фаз; S – площадь колонны.

Истинная (характеристическая) скорость водной фазы (W'_x) по отношению к органической фазе будет равна

$$W'_x = W_x + W_y . \quad (5)$$

Время перемещения водной фазы от сечения i к сечению $i+1$ составит:

$$\Delta t_x = \frac{\Delta h}{W'_x} , \quad (6)$$

где Δh – высота между сечениями i и $i+1$.

Время массообмена при перемещении водной фазы от сечения i к сечению $i+1$ без учёта продольного перемешивания равно

$$\Delta t_m = \frac{\Delta h}{W_x + W_y} . \quad (7)$$

Из выражений следует, что $\Delta t_m < \Delta t_x$. Время прохождения водной фазы через всю колонну равно сумме $\Sigma \Delta t_x$ (но не $\Sigma \Delta t_m$).

В диффузионной модели продольного перемешивания предполагается, что растворённое вещество движется внутри фазы в направлении понижения концентрации. Потоки вещества вдоль колонны с водной и органической фазами в соответствии с диффузионной моделью будут равны [6]

$$x \cdot W_x - D_x^p \cdot \frac{dx}{dh} = x \cdot \left[W_x - \frac{D_x^p}{x} \cdot \frac{dx}{dh} \right] = x \cdot W_x^p ; \quad (8)$$

$$y \cdot W_y + D_y^p \cdot \frac{dy}{dh} = y \cdot \left[W_y + \frac{D_y^p}{y} \cdot \frac{dy}{dh} \right] = y \cdot W_y^p , \quad (9)$$

где D_x^p , D_y^p – коэффициенты продольного перемешивания в водной и органической фазах; W_x^p , W_y^p – скорость компонента с водной и органической фазами с учётом продольного перемешивания.

Вторые члены в скобках представляют собой дополнительные составляющие скоростей растворённого компонента за счёт градиента концентраций. Они обусловлены продольным перемешиванием и показывают скорости движения компонента внутри водной и органической фаз. Потоки масс плутония в водной и органической фазах, в соответствии с уравнениями (8), (9), показаны на рис. 2, отражающем концентрационные профили урана и плутония по высоте экстракционной колонны. Эти потоки масс обусловлены встречным движением водной и органической фаз и наличием продольного перемешивания.

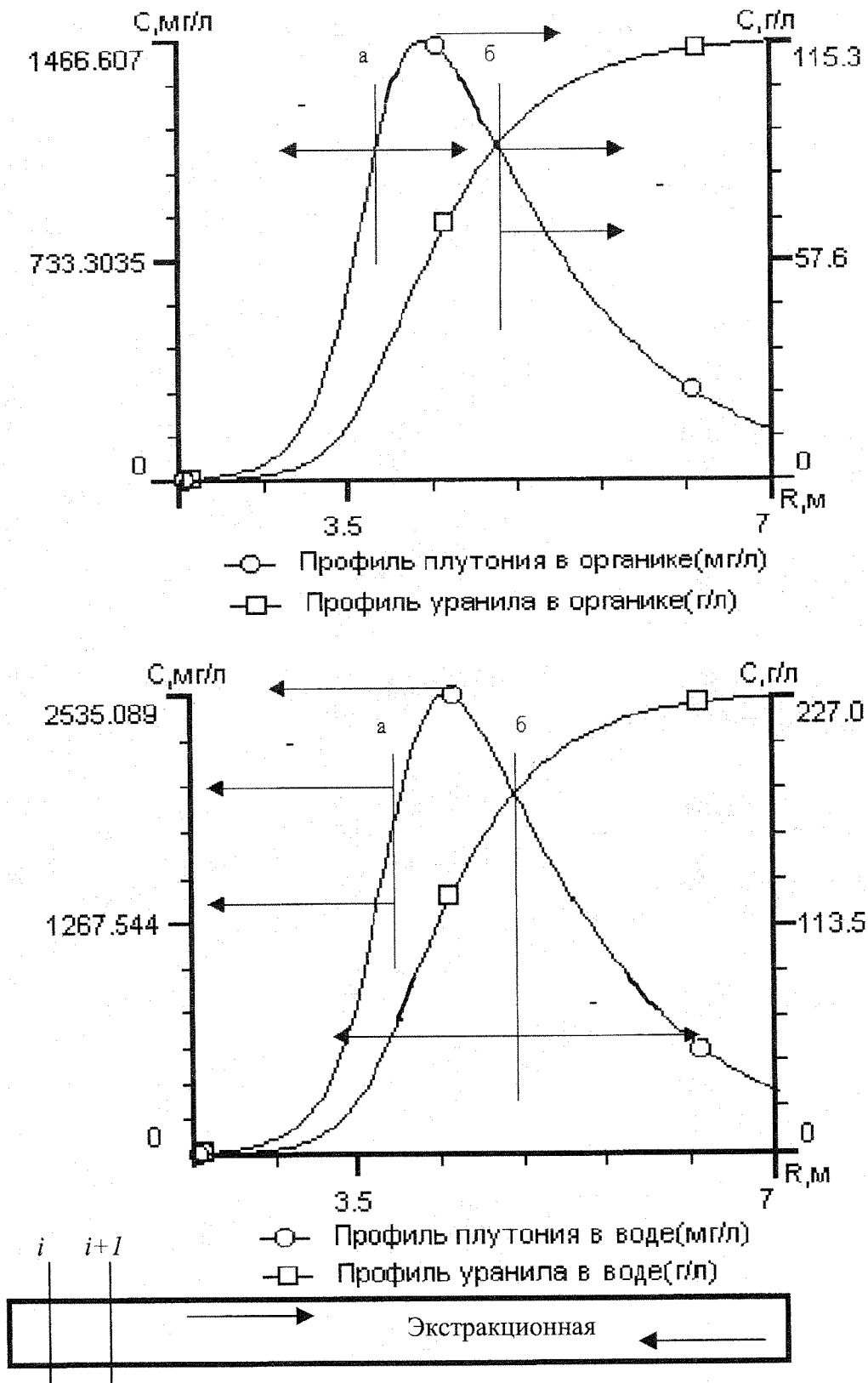


Рис. 2. Потoki масс плутония в водной и органической фазах согласно диффузионной модели продольного перемешивания

W_x, W_y – скорости водной и органической фаз; x, y – концентрации плутония в выбранных сечениях; D_x, D_y – коэффициенты продольного перемешивания; сечения:

a – экстракция плутония; $б$ – рекстракция плутония; $i, i+1$ – границы ячейки

Время контакта (массообмена) водной и органической фаз на участке колонны Δh с учётом продольного перемешивания составит

$$\Delta t_m^p = \frac{\Delta h}{W_x - \frac{D_x^p}{x} \cdot \frac{dx}{dh} + W_y + \frac{D_y^p}{y} \cdot \frac{dy}{dh}} = \frac{\Delta h}{W^p} \quad (10)$$

Полученное выражение может быть использовано при расчёте переходных и стационарных режимов.

Из уравнений (1) и (2) с учётом соотношения (10) найдём производные dx/dh , dy/dh и подставим их значения в уравнения (8), (9)

$$W_x + D_x^p \cdot (D/\delta)_x \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{\alpha - K}{\alpha + \Delta K} \cdot \frac{1}{W^p} = W_x^p; \quad (11)$$

$$W_y + D_y^p \cdot (D/\delta)_x \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{\Omega}{1 - \Omega} \cdot \frac{\alpha - K}{\alpha + \Delta K} \cdot \frac{1}{W^p} = W_y^p. \quad (12)$$

После сложения уравнений (11), (12) и, принимая во внимание $W_x^p + W_y^p = W^p$, будем иметь

$$(W^p) \cdot (W_x + W_y) + (D/\delta)_x \cdot \frac{F}{V} \cdot \frac{\alpha - K}{\alpha + \Delta K} \cdot \left[D_x^p + D_y^p \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{\Omega}{1 - \Omega} \right] = (W^p)^2. \quad (13)$$

Решение квадратного уравнения относительно W^p позволяет по уравнению (10) определить время массообмена с учётом продольного перемешивания. Разность $|\alpha - K|$ должна браться по абсолютной величине, так как при изменении знака ($\alpha > K$ или $\alpha < K$) изменяется направление потоков в уравнениях (8), (9), решение которых в любом случае приводит к уравнению (13).

Из уравнений (11), (12), (13) следует, что в максимуме внутреннего накопления компонента, когда $\alpha = K$ [2], продольное перемешивание отсутствует. Действительно, максимуму профиля концентрации по высоте колонны любого компонента соответствуют значения $dx/dh = 0$ и $dy/dh = 0$, и уравнение (10), определяющее время массообмена с продольным перемешиванием, переходит в уравнение (7). Ниже приведены результаты расчёта скорости с учётом продольного перемешивания в зависимости от изменения коэффициента распределения. Отметим, что коэффициент распределения плутония (Рис. 2) непрерывно уменьшается с высотой колонны (от 0 к 7 м).

Расчётные значения скорости $W_x^p + W_y^p = W^p$ в зависимости от коэффициента распределения α для следующих условий: $W_x = 1$ см/сек; $W_y = 0,278$ см/сек; $D_x^p = D_y^p = 30$ см²/сек; $(D/\delta)_x = 4 \cdot 10^{-3}$ см/сек; $F/V = 60$ см²/см³; $K = 0,4$; $\Delta K = 2$; $\Omega = 0,1$.

α	∞	100	10	5	2,5	1	0,8
W^p , см/сек	3,73	3,70	3,43	3,17	2,81	2,14	1,95
α	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0
W^p , см/сек	1,70	1,28	1,54	1,75	1,95	2,05	2,14

Результаты расчёта показывают, что время массообмена на любом выбранном участке колонны Δh для разных компонентов будет различным. Определяться оно будет крутизной профиля концентрации компонента, которая, в свою очередь, зависит от индивидуальных, присущих каждому компоненту, значений α и (D/δ) . По мере удаления от максимума внутреннего накопления влияние продольного перемешивания на время массообмена усиливается (время массообмена уменьшается). Таким образом, в максимуме внутреннего накопления продольное перемешивание отсутствует (т.к. $dx/dh = 0$), а участки спадающих ветвей профиля концентрации размы-

ваются тем сильнее, чем дальше они находятся от максимума. Уравнение (13) может быть использовано для расчёта времени массообмена компонента между фазами в переходных и установившемся стационарных режимах экстракционного процесса. В таблице приведены расчетные значения концентраций урана и плутония в рафинате, полученные по математической модели экстракционной колонны [3], в зависимости от величины коэффициента продольного перемешивания.

Таблица 1

Влияние коэффициента продольного перемешивания на содержание урана и плутония в рафинате

$D, \text{см}^2/\text{сек}$	1	15	30	50	100
U, мг/л	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,039	0,454	3,48	54,98
Pu, мкг/л	2,3	24	114	451	3130

На рис. 2 приведены концентрационные профили плутония, рассчитанные по математической модели [3], в зависимости от величины коэффициентов продольного перемешивания (концентрационные профили урана и азотной кислоты не показаны). Из них следует, что чем больше коэффициент продольного перемешивания, тем сильнее размывается пик внутреннего накопления плутония и тем меньше эффективность колонного аппарата.

В заключение необходимо отметить, что учёт продольного перемешивания в модели с обратными потоками также может быть сделан расчётом времени массообмена. Выбор диффузионной модели продольного перемешивания в данной работе сделан из-за того, что известны экспериментальные значения коэффициентов продольного перемешивания для пульсационной колонны с перфорированными тарелками [9].

Литература

1. Розен А.М., Рубежный Ю.Г., Мартынов Б.В. // Хим. пром. 1970. Т.52. № 2. С. 52–57.
2. Карелин А.И., Семёнов Е.Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 11. С. 1852–1854.
3. Семёнов Е.Н., Карелин А.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1526–1528.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: / Под ред. Кагана С.З.: Пер. с англ. – М.: Химия, 1966. 724 с.
5. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. Пер. с англ. – М.: Химия, 1974. 448 с.
6. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Ягодина Г.А. – М.: Химия, 1981. 400 с.
7. Rod.V. // Brit.Chem.Eng. 1964. V.9. № 5. P. 300–304.
8. Rod.V. // Brit.Chem.Eng. 1966. V.11. № 6. P. 483–487.
9. Разработка и применение пульсационной аппаратуры: Сб.статей / Под ред. Карпачёвой С.М. – М.: Атомиздат, 1974. 256 с.

MASS TRANSFER IN EXTRACTION LONGITUDINAL MIXTURE COLUMN

E.N. Semyonov, V.A. Matyukha, V.M. Kondakov, A.S. Kozyrev, A.S. Ryabov

FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises"

A calculation method for mass transfer of non-equilibrium extraction process in a column apparatus was developed with regard to the influence of longitudinal mixing in aqueous and organic phases.