

3. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1976. 219 с.
4. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. // Технология урана. 1961. С.301-302.
5. Патент 2159742. РФ. Способ переработки смеси гексафторида урана с фтористым водородом / В.В. Лазарчук, А.А. Матвеев, А.И. Рудников и др.
6. Пека И. Исследование взаимодействия гексафторида урана с некоторыми твердыми фторидами: Дис. канд. хим. наук. // ИОНХ. 1965.

УДК 66.061.5

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В КАСКАДЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНН

**В.М. Кондаков, Е.Н. Семёнов, В.А. Матюха, А.С. Козырев,
А.С. Рябов, М.Д. Носков*, А.Д. Истомин***

ФГУП "Сибирский химический комбинат",

**Северский государственный технологический институт*

Разработана непрерывная (условно непрерывная) математическая модель каскада экстракционных колонн, основанная на диффузионной кинетике. При расчётах по математической модели учитывается неравновесность экстракционных процессов, наличие продольного перемешивания и гидродинамический режим колонн. Сравнение результатов расчета проводили с данными, полученными при работе реального каскада экстракционных колонн, которое показало, что математическая модель адекватно описывает переходные процессы для различных заданных режимов.

Основной целью создания математической модели каскада экстракционных колонн являлось определение количеств урана и плутония, накапливающихся в элементах оборудования технологической цепочки. Прямое измерение количества плутония в каскаде экстракционных колонн можно осуществить только при остановке технологического процесса с последующим выводом органических и водных растворов в емкостное оборудование, определением объемов растворов и концентраций в них плутония. Для остановки каскада, выполнения операций по определению количества плутония, последующего пуска и вывода технологического процесса в стационарный режим требуется не менее двух недель. Поэтому такой режим работы не совместим с непрерывным технологическим процессом по экономическим и техническим причинам. Прямое определение количества плутония в каскаде колонн может быть приурочено только к периодам остановок на капитальный ремонт оборудования.

В качестве расчетных методов определения количества плутония может использоваться только математическое моделирование экстракционных процессов в каскаде колонн. Это связано с тем, что непрерывные процессы в колоннах являются неравновесными, что фронты концентраций компонентов – нелинейные функции от высоты колонны, что режимы работы колонн не являются стационарными, что имеются неконтролируемые возвратные внутренние водные потоки с плутонием и т.п. Появление пика внутреннего накопления плутония, величина которого определяется многими параметрами, ещё более усложняет задачу учета и контроля количества плутония в каскаде экстракционных колонн.

Указанные причины показывают, что для этих целей может быть использована только непрерывная математическая модель, которая должна описывать экстракционный процесс, в котором участвуют несколько компонентов. Кроме того, она должна включать каскад экстракционных колонн, а не одну колонну и распростра-

няться на элементы оборудования, через которые проходят водные и органические растворы, содержащие плутоний.

Для учета всех факторов, проявляющихся при работе каскада экстракционных колонн, была разработана математическая модель, основанная на диффузионной кинетике и позволяющая описывать переходные режимы. В дальнейшем были разработаны алгоритмы расчёта экстракционного процесса, созданы программные обеспечения и проведены компьютерные испытания работы вначале одной экстракционной колонны, а затем каскада экстракционных колонн. При противоточном движении фаз скорость экстракции (реэкстракции) в колонне описывается диффузионной кинетикой и определяется разностью между концентрацией компонента на границе раздела фаз и его концентрацией в глубине фазы. На границе раздела фаз устанавливается равновесие в соответствии с коэффициентом распределения. Найдены формулы для расчета массопередачи через границу раздела фаз в зависимости от площади массообмена, времени массообмена, диффузионных параметров компонента и градиентов концентраций в каждой фазе [1, 2]. Для учета продольного перемешивания в экстракционных колоннах выбрана диффузионная модель. Продольное перемешивание в экстракционной колонне приводит к уменьшению времени контакта фаз (времени массообмена). Найдена зависимость времени массообмена от геометрических размеров колонны, объемной скорости органической и водной фаз, значений коэффициентов продольного перемешивания. Полученные зависимости введены в формулы для описания диффузионной модели массопереноса [3]. В математическую модель введён блок для расчёта гидродинамического режима работы колонн (расчет задержки). Было принято, что экстракционные колонны работают в оптимальном гидродинамическом режиме, которому соответствует диаметр капли дисперсной фазы, равный 0,8 мм. В математической модели учитываются температурные режимы каждой колонны.

Разработанный алгоритм расчёта точно соответствует схеме экспериментального моделирования переходных процессов противоточной экстракции, осуществляемой в смесителях-отстойниках. Отличием расчёта от эксперимента является то, что экстракционная колонна состоит при расчёте из 300-500 ячеек, вместо 3-4 в эксперименте, и в каждой ячейке процесс экстракции не доводится до равновесия (как в смесителях-отстойниках). Это обусловлено тем, что время контакта фаз в каждой ячейке недостаточно для завершения процесса массопереноса до равновесного состояния. При общей высоте экстракционной колонны, равной 700-900 см, высота одной ячейки при расчёте составляет 2-5 см.

При разработке математической модели каскада экстракционных колонн за основу был взят действующий каскад первого экстракционного цикла переработки облученных урановых блоков РХЗ СХК. В каскад включены колонны и элементы оборудования, в которых заполняющие их водные и органические растворы содержат плутоний. Таким образом, в математическую модель вошли экстракционно-промывная колонна, промывная колонна и колонна реэкстракции плутония. Схематично каскад показан на рис. 1. Экстракционно-промывная колонна рассматривается как две отдельные колонны, а от колонны реэкстракции плутония рассматривается только нижняя отстойная зона. Всё оборудование каскада разделено на отдельные элементы, предназначенные для выполнения различных технологических функций: насадочные части колонн – массообмен, отстойные зоны и сепаратор – разделение эмульсий, выносные пульсасосы – перекачка растворов. На рис. 1 показано окно управления математической моделью, на котором отражена аппаратная схема. В дальнейшем компьютерные испытания проводились с введением в условия расчёта

реальных геометрических размеров элементов оборудования, потоков водной и органической фаз, исходных концентраций различных компонентов, а также данных, характеризующих оптимальный гидродинамический режим. В окне управления программой квадратами показаны элементы оборудования (насадочные и отстойные зоны колонн, сепаратор и пульсасосы) и потоки технологических продуктов. При нажатом состоянии квадрата отображается информация о массах урана, плутония, тория, нептуния, азотной кислоты, накопленных в этом элементе. Для колонн, кроме того, выводится информация о входных, выходных, равновесных концентрациях и коэффициентах распределения урана, плутония, азотной кислоты. В течение расчёта отражаются переходные процессы, протекающие в каскаде колонн, и расчёт продолжается до установления стационарного режима. Информация о переходных процессах отражается графически в окнах как временная зависимость входных и выходных концентраций макро- микрокомпонентов, а также масс плутония, урана, азотной кислоты. Профили концентраций макро-, микрокомпонентов в экстракционных зонах показываются на отдельных графиках. С помощью функции «инспектор» в любой точке профиля концентраций можно снять показания текущих концентраций в фазах, равновесных концентраций на границе раздела фаз и коэффициентов распределения. Для массообменных зон колонн графически выводится информация о величине рассчитываемой задержки.

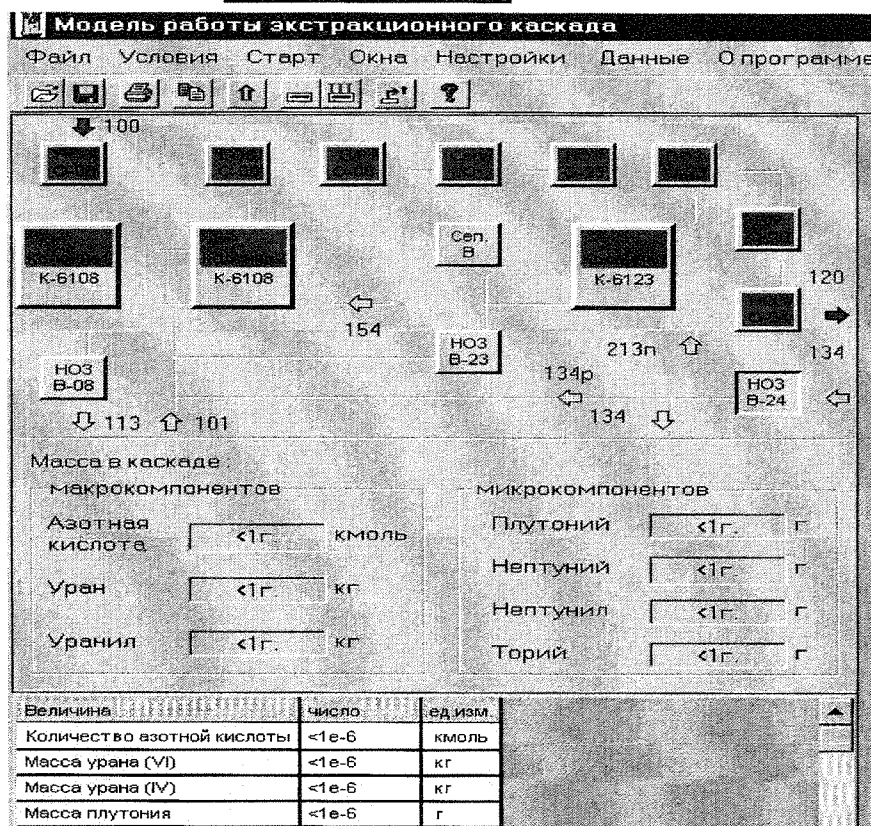
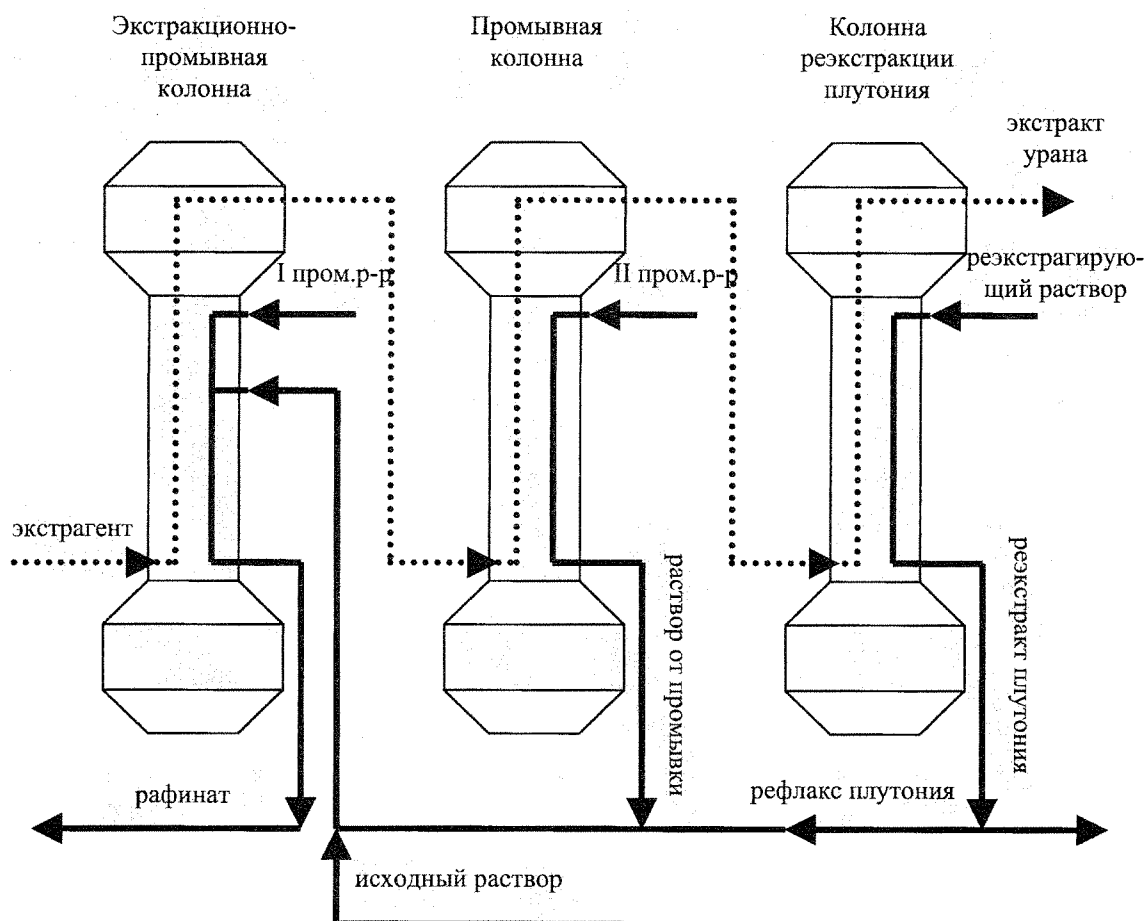


Рис.1. Каскад экстракционных колонн и окно управления математической моделью

Компьютерные испытания показали, что моделирование экстракционного процесса в одной колонне не дает представления о сложности процессов, происходящих в каскаде колонн. При запуске в работу или при изменении режима в каскаде колонн наблюдаются переходные процессы, сопровождающиеся изменением концентраций выходных потоков (водного и органического) из насадочных частей колонн. Из-за взаимосвязанных потоков (в т.ч. возвратных) работа одной колонны влияет на работу других колонн. Переходные процессы вызывают необходимость вводить регулировку расхода исходного уранового раствора, так как невозможно задать расход технологических растворов, исходя из материального баланса, так как это делается при моделировании экстракционного процесса в одной колонне. Было проверено два приёма осуществления регулирования – по внутреннему параметру (поддержание концентрации урана на выбранной высоте экстракционной колонны) и по массе урана в экстракционной колонне. Лучшим оказался второй вариант, который с некоторыми изменениями используется в реальном технологическом процессе.

При увеличении массы урана в экстракционной зоне первой колонны фронт концентраций урана смещается к низу колонны, что приводит к увеличению концентраций урана и плутония в выходящей водной фазе (рафинате). Максимальная концентрация плутония в рафинате, заложенная в технологическом регламенте, определяет наиболее низкое положение фронта урана. Изменение положения фронта концентраций урана по высоте колонны приводит к очень незначительному изменению расхода исходного уранового раствора, что в действительности наблюдается для реального процесса. Эти изменения составляют менее 0,1 % от потока исходного уранового раствора.

Проведенными расчетами определено время переходных процессов после пуска до выхода технологического процесса на стационарный режим, а также время переходных процессов при переходе от одного режима к другому. В течение переходных процессов происходит изменение концентраций в растворах, циркулирующих в каскаде колонн, в стационарном режиме концентрации в растворах остаются постоянными. Время переходных процессов зависит от объемов оборудования, производительности по органической фазе (времени обмена раствора в каскаде), режима технологического процесса (насыщения ураном органической фазы). Время переходных процессов (от запуска до выхода на стационарный режим) для урана, азотной кислоты существенно отличается от времени переходных процессов для плутония. Если первая экстракционная колонна по урану выходит на стационарный режим в течение 1,5 ч, то для каскада в целом требуется 7-8 ч. Для плутония время переходных процессов, кроме того, зависит от времени формирования пика внутреннего накопления в экстракционной колонне, времени обмена водной фазы в нижней отстойной зоне колонны рекстракции плутония. Время переходных процессов в зависимости от режима технологического процесса может составлять 3 и более суток. Изменения концентраций (C) урана, азотной кислоты и плутония в экстрактах после пуска каскада колонн в работу показаны на рис. 2-3.

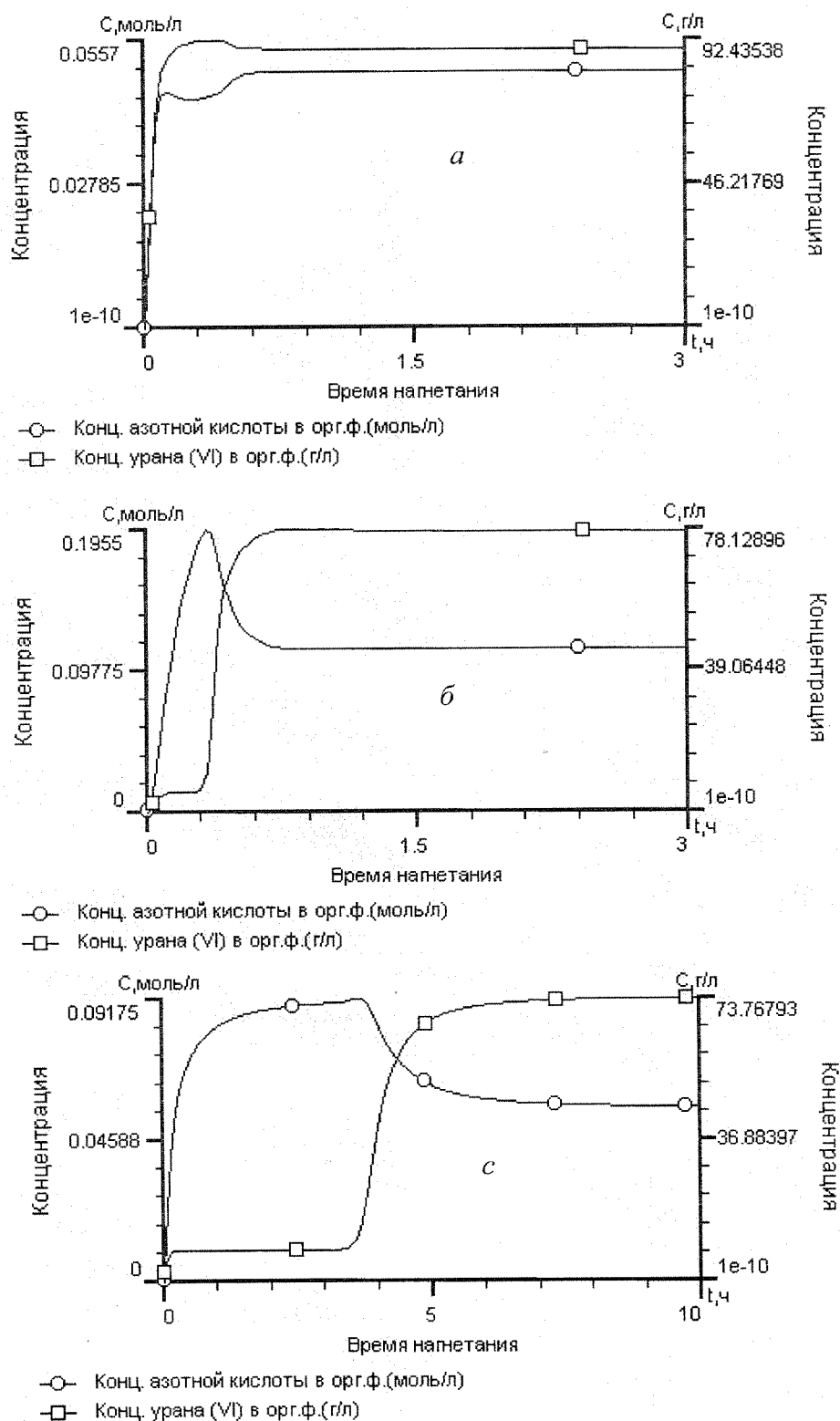
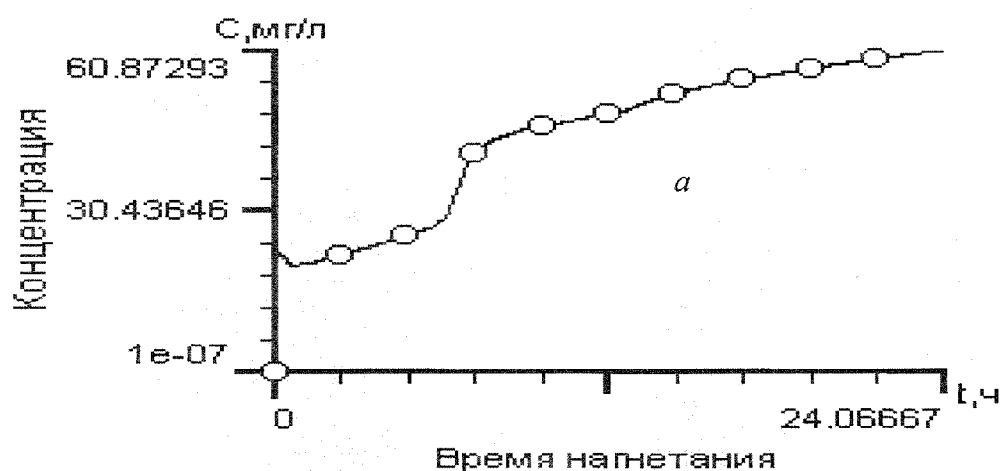
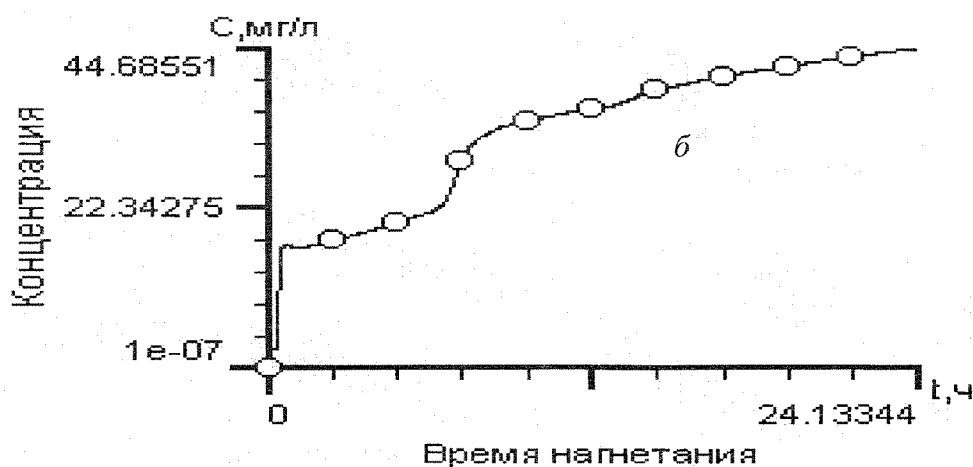


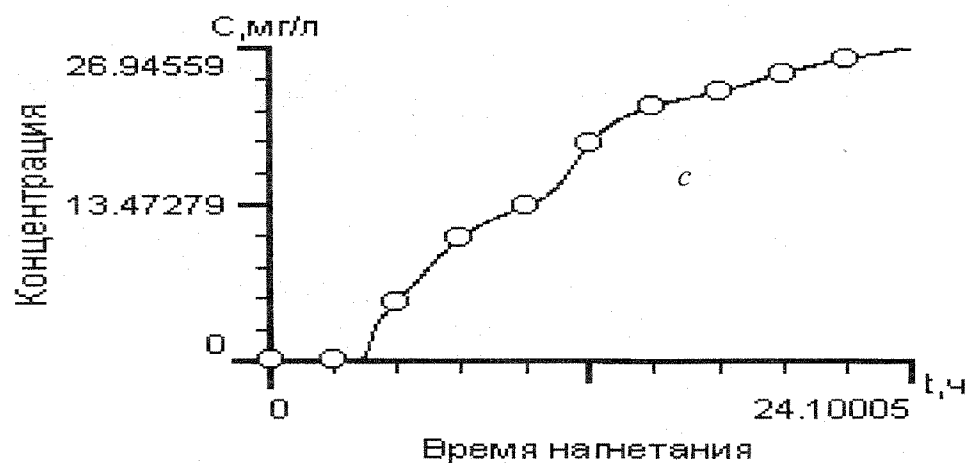
Рис. 2. Изменение концентрации урана и азотной кислоты после пуска каскада колонн в экстрактах после экстракционной (а) и промывной (б) зон первой колонны и в экстракте (с) промывной колонны



—○— Конц. плутония в орг.ф.(мг/л)



—○— Конц. плутония в орг.ф.(мг/л)



—○— Конц. плутония в орг.ф.(мг/л)

Рис. 3. Изменение концентрации плутония после пуска каскада колонн в экстрактах после экстракционной (а) и промывной (б) зон первой колонны и в экстракте (с) промывной колонны

Степень насыщения (концентрация урана в экстрагенте) в экстракте из экстракционной зоны первой колонны больше концентрации урана в экстракте из промывной зоны. Это приводит к «запиранию» плутония в экстракционной зоне и к появлению максимума внутреннего накопления плутония, располагающегося на фронте концентраций урана. Поэтому изменение фронта концентраций урана приводит к изменению положения максимума плутония и его величины. При увеличении массы урана в экстракционной зоне концентрация плутония в максимуме растет. Одновременно растет масса плутония в экстракционной зоне первой колонны и в целом по каскаду колонн. Масса плутония в промывной зоне колонны и масса плутония в промывной колонне при изменении режима регулировки меняются незначительно. В экстракционной зоне масса плутония может изменяться в несколько раз, что приводит к изменению массы плутония в целом по каскаду.

Аналогичные зависимости наблюдаются для урана. Массы урана в промывной зоне первой колонны и промывной колонне остаются практически постоянными при переходе от одного режима к другому. Изменения массы в экстракционной зоне первой колонны приводят к таким же изменениям массы урана в каскаде колонн.

Математическая модель дает возможность определить массу плутония, накопленного в каждом элементе оборудования каскада колонн. Расчеты показали, что >50 % плутония накапливается в нижней отстойной зоне колонны рекстракции плутония. Масса плутония в экстракционной зоне колонны в зависимости от режима составляет 10-30 % от массы в каскаде колонн. В других элементах оборудования количества плутония незначительно изменяются при переходе от одного режима к другому.

Сравнение результатов расчета проводили с данными, полученными при работе реального каскада экстракционных колонн. Для этого проводили запуск реального каскада в одном не меняющемся режиме и в том же режиме проводили расчет. Сравнение показало, что математическая модель адекватно описывает переходные процессы для различных заданных режимов.

Литература

1. Семёнов Е.Н., Карелин А.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т.70. №9. С.1526-1528.
2. Карелин А.И., Семёнов Е.Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т.70. №11. С.1852-1854.
3. Розен А.М., Волк В.И., Кондаков В.М. и др. // Третья Российская конф. по радиохимии. Радиохимия-2000: Тез. докл. Санкт-Петербург, 28 ноября –1 декабря 2000 г. – С.-П.: ГУП НПО “Радиес-
вый институт им. В.Г. Хлопина”, 2000. С. 132.

MATHEMATICAL SIMULATION OF TRANSIENT PROCESSES IN EXTRACTION COLUMN CASCADE

V.M. Kondakov, E.N. Semyonov, V.A. Matyukha,
A.S. Kozyrev, A.S. Ryabov, M.D. Noskov*, A.D. Istomin*

*FUSE “Siberian Group of Chemical Enterprises”,
Seversk State Technological Institute

A continuous (conditionally continuous) mathematical model of extraction column cascade based on diffusion kinetics was developed. Nonequilibrium of extraction processes, longitudinal mixing and hydrodynamics of the columns are taken into account in calculations under the model. The calculation results were compared with the experimental data from the extraction column cascade. The model proved to adequately simulate the transient processes in different modes.