

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НАТРИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

П.Ю. Кривцов, В.М. Павлов*

Национальный ядерный центр Республики Казахстан, г. Курчатов

*Томский политехнический университет

E-mail: Krivtsov@nnc.kz; pavlov@tpu.ru

Получены количественные характеристики материальных потоков основных компонентов и продуктов реакции, исследована скорость протекания процессов при различных начальных условиях. Дано математическое описание химического процесса, физические свойства компонентов определены в виде аналитических зависимостей. Проведены модельные исследования химического реактора установки по переработке натрия.

Ключевые слова:

Натриевый теплоноситель, щелочь, модельные исследования, система управления.

Key words:

Sodium coolant, caustic, modeling researches, control system.

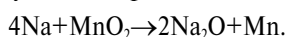
Введение

Развитие ядерной энергетики как одной из перспективных отраслей производства тепловой и электрической энергии непосредственно связано с решением комплекса задач, решение которых направлено на повышение эффективности и безопасности энергетических объектов, утилизации, переработки и захоронению ядерных отходов. Начатая в Республике Казахстан программа по выводу реактора БН-350 из эксплуатации затрагивает широкий комплекс проблем, одной из которых является переработка и захоронение натрия, который в реакторе использовался в качестве теплоносителя [1].

Конечным продуктом переработки радиоактивного натриевого теплоносителя реактора БН-350 является геоцементный камень, который получается путем смешивания полученной на установке по переработке натрия 35 % щелочи, шлакового вяжущего, глинистого и кремнистого компонентов. Геоцементный камень представляет собой продукт, удовлетворяющий нормативным требованиям Республики Казахстан к долговременному хранению и последующему захоронению твердых радиоактивных отходов.

В настоящее время известны и используют твердо-, газо- и жидкофазные способы переработки натрия.

Твердофазный способ переработки натрия заключается в использовании техногенных и природных окислителей в форме оксидов металлов с меньшим, чем у натрия родством к кислороду. Реакции с их участием являются экзотермическими, а некоторые из них самопроизвольными, т. е. не требующими применения внешнего нагрева, кроме кратковременного инициирования процесса. В качестве окислителя обычно используют диоксид марганца MnO_2 ; уравнение реакции записывается следующим образом:



Диоксид марганца является перспективным твердофазным окислителем, т. к. содержит значительное количество кислорода и может быть использован в форме дешевого минерала – пиролюзита. Способ достаточно сложен для промышленной реализации.

Газофазовый способ заключается в подаче газообразного реагента, например, углекислого газа в реакционную емкость при определенной температуре. Одним из преимуществ является то, что скорость взаимодействия веществ невелика. Недостаток способа в том, что продуктом взаимодействия является графит, что ограничивает возможность применения углекислого газа для переработки большего количества натрия.

Наиболее широкое распространение в промышленном применении получил жидкофазный способ, в котором радиоактивный натрий перерабатывается в концентрированный щелочной раствор – гидроксид натрия. Способ разработан для переработки натриевого теплоносителя реактора EBR-II и апробирован специалистами Argonne National Laboratory – West (ANL-W, США). Данный способ позволяет получить конечный продукт переработки с минимальным увеличением объема по сравнению с исходным объемом натриевого теплоносителя, а также, максимально компенсировать выделяющуюся теплоту реакции за счет теплоты испарения влаги с поверхности кипящего раствора.

В данной работе рассматривается ряд аспектов, связанных с изучением жидкофазной технологии переработки натрия, разработкой модели технологического процесса и проведением количественной оценки входных и выходных потоков химического реактора.

Выделены следующие этапы работы по созданию модели и проведению модельных исследований:

- формирование математического описания технологического процесса переработки натрия в химическом реакторе;

- синтез модели химического реактора в математическом пакете Matlab;
- формулировка целей и программы модельных испытаний;
- проведение модельных испытаний;
- интерпретация полученных результатов;
- формулировка выводов и рекомендаций по результатам испытаний.

Математическое описание химического процесса

Структурное представление входных и выходных потоков химического реактора установки по переработке натрия приведено на рис. 1.

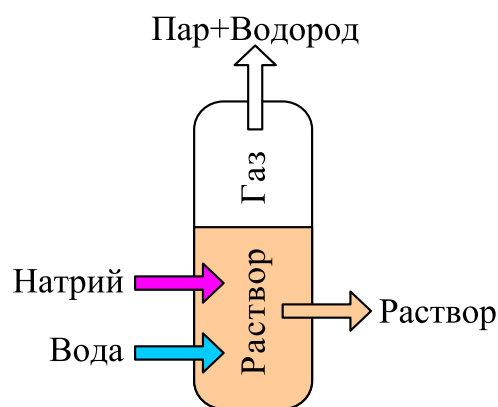


Рис. 1. Потоки реагентов и продуктов химической реакции

Принцип работы установки по переработке натрия заключается в осуществлении реакции натрия с водой в концентрированном растворе гидроксида в химическом реакторе [2]. Для получения раствора заданной концентрации необходимо осуществлять подачу натрия и воды в строго определённых количествах.

При взаимодействии натрия с водой выделяется большой объём водорода и высвобождается значительное количество тепловой энергии. Избыток тепла отводится за счёт испарения воды, температура в химическом реакторе поддерживается на уровне температуры кипения раствора при заданной концентрации.

В реакторе происходит взаимодействие натрия с водой с образованием гидроксида натрия и водорода, а также растворение гидроксида натрия в воде. Обе реакции экзотермические. Уравнение реакции записывается следующим образом:

$$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2 \text{H}_2$$

<i>P</i>	1	1	1	1/2	моль
<i>M_r</i>	22,99	18,02	40,00	2,02	г/моль
<i>m</i>	22,99	18,02	40,00	1,01	г
<i>H</i>	0	285,83	426	0	кДж

где *v* – количество молей вещества; *M_r* – молярная масса; *m* – масса; *H* – энтальпия образования.

Для построения модели проведен расчёт массового баланса входящих и выходящих из реактора веществ. Расчёт массовых соотношений производится согласно закону сохранения масс: общая

масса реагентов равна суммарной массе получающихся в реакции продуктов. Изменение общей массы раствора в реакторе зависит от входящих потоков натрия и воды, образующегося водорода, пара и отвода готового раствора из реактора и определяется следующим выражением:

$$\frac{dm}{dt} = G_{\text{Na}} + G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{Sol}} - G_{\text{Steam}} - G_{\text{H}_2},$$

где *m* – масса раствора в реакторе, кг; *t* – время, с; *G* – массовый поток, кг/с; *Sol* – раствор; *Steam* – пар.

Формула выходного массового потока водорода получена из соотношений химической реакции и характеризует выход водорода, пропорциональный прореагировавшему количеству натрия:

$$G_{\text{H}_2} = 0,04393G_{\text{Na}}.$$

Формула скорости изменения массы гидроксида натрия в реакторе получается при условии мгновенного реагирования натрия из соотношений химической реакции и учитывает образование гидроксида в результате реакции, а также отток гидроксида с выходным потоком раствора из реактора:

$$\frac{dm_{\text{NaOH}}}{dt} = 1,73989G_{\text{Na}} - G_{\text{Sol}}W,$$

где *W* – массовая доля гидроксида в растворе.

Изменение массы воды в реакторе зависит от количества поступающей в реактор воды, её расхода на реакцию, парообразование и на отвод воды с готовым раствором:

$$\frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = G_{\text{H}_2\text{O}} - 0,78382G_{\text{Na}} - G_{\text{Steam}} - G_{\text{Sol}}(1 - W).$$

В рабочем режиме в реакторе происходит постоянное кипение раствора, и его температура стабилизируется на уровне температуры кипения щелочи текущей концентрации. Лишняя энергия, выделяющаяся в результате химической реакции, отводится за счёт испарения воды из раствора. Для расчёта массы образующегося в реакторе пара составлено уравнение энергетического баланса. Изменение количества внутренней энергии раствора в реакторе определяется по входным и выходным потокам энергии и зависит от текущей концентрации раствора и его температуры. Поток пара должен быть таким, что температура раствора при заданной концентрации не превышала температуру кипения.

$$\frac{dH}{dt} = G_{\text{Na}}h_{\text{Na}} + G_{\text{H}_2\text{O}}h_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{R+S}V - G_{\text{H}_2}h_{\text{H}_2} - G_{\text{Sol}}h_{\text{sol}} - G_{\text{Steam}}h_{\text{Steam}},$$

где *h* – удельная энтальпия; ΔH_{R+S} – энтальпия тепловыделения реакции и растворения гидроксида.

Подготовка исходных данных для моделирования

Когда получены основные соотношения, необходимо задать физические свойства компонентов системы в виде аналитических зависимостей. Для составления уравнений, описывающих

материальный баланс в химическом реакторе, определены зависимости плотности компонентов и продуктов реакции от температуры. Для энергетического баланса заданы зависимости энтальпии компонентов от температуры.

Проведена аппроксимация таблично заданной функции плотности щелочи, аргументами которой являются концентрация и температура раствора. Ввиду отсутствия доступной информации о физических свойствах щелочи при температурах выше 100 °С, требуемые зависимости определены экстраполяцией [3, 4]. Получена следующая форма зависимости плотности от температуры и концентрации раствора:

$$\rho = -237,91W^2 + 1202W + 999,84 - \frac{T}{100}(65,384W^3 - 141,9W^2 + 110,71W + 42,713),$$

где ρ – плотность раствора, кг/м³, T – температура, °С.

Зависимость энтальпии водного раствора щелочи от концентрации и температуры определяется выражением:

$$H_0 = 6,3174 \cdot 10^5 - 3,2186 \cdot 10^5 W + 5,0987 \cdot 10^6 W^2 - 4,0076 \cdot 10^7 W^3 + 1,5109 \cdot 10^8 W^4 - 2,5871 \cdot 10^8 W^5 + 2,0929 \cdot 10^8 W^6 - 6,5277 \cdot 10^7 W^7 + T \cdot \begin{pmatrix} 4,2389 \cdot 10^3 - 3,6361 \cdot 10^3 W - \\ -1,0095 \cdot 10^4 W^2 + 1,4328 \cdot 10^5 W^3 - \\ -4,6442 \cdot 10^5 W^4 + 5,9596 \cdot 10^5 W^5 - \\ -2,7052 \cdot 10^5 W^6 \end{pmatrix}.$$

Зависимость тепловыделения в реакции натрия с водой и растворения гидроксида определяется как:

$$\Delta H_{R+S} = G_{Na} \begin{pmatrix} 1,51351 \cdot 10^7 W^6 - 6,75877 \cdot 10^7 W^5 + \\ + 1,05815 \cdot 10^8 W^4 - 6,62949 \cdot 10^7 W^3 + \\ + 1,15367 \cdot 10^7 W^2 - 4,53606 \cdot 10^5 W + \\ + 8,03306 \cdot 10^6 \end{pmatrix}.$$

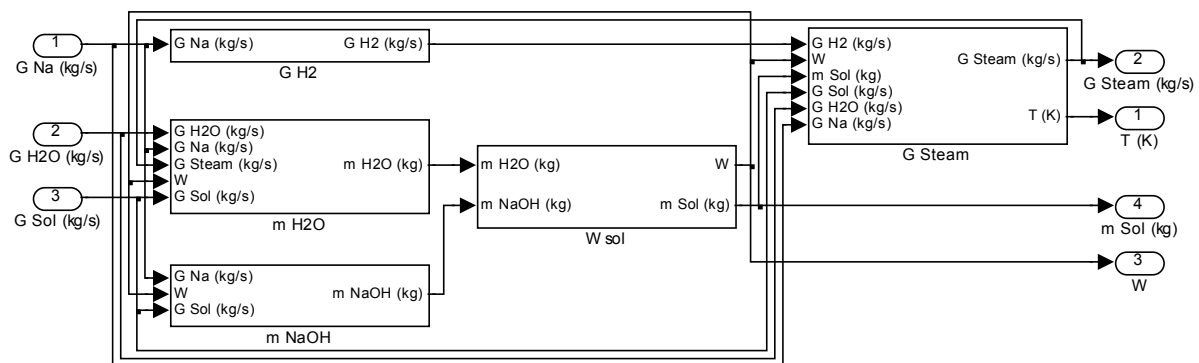


Рис. 2. Модель химического реактора в Matlab

При взаимодействии единицы массы натрия с водой выделяется фиксированное количество тепла. Также тепло выделяется при последующем растворении полученного в результате реакции гидроксида натрия в концентрированном растворе. Тепловыделение при растворении максимально при низких концентрациях раствора и стремится к нулю при высоких концентрациях. Количество выделяемого в обоих случаях тепла можно суммировать и привязать к количеству прореагировавшего натрия.

Реализация модели

Синтез модели химического реактора выполнен в приложении имитационного моделирования Simulink инженерного математического пакета Matlab и представляет собой отдельный модуль, на входе которого задаются входные потоки натрия, воды и выходной поток получаемого раствора. На выходе модуля отображаются основные параметры технологического процесса: температура раствора, поток пара, концентрация раствора и масса раствора в реакторе, рис. 2.

Модель химического реактора содержит функциональные модули расчета:

- потока водорода;
- массы воды, накопленной в реакторе;
- массы гидроксида, накопленного в реакторе;
- концентрации раствора в реакторе;
- потока пара и температуры раствора.

Проведение модельных исследований

Основная задача модельных исследований – получение количественной оценки входных и выходных потоков основных компонентов и продуктов реакции при работе химического реактора с постоянным расходом натрия 170 л/ч на концентрациях раствора 30, 50 и 70 %. Натрий подается в жидком состоянии с температурой 200 °С и расчетным давлением 0,3 МПа.

К дополнительным задачам исследований можно отнести:

- исследование отклика системы на ступенчатое изменение входных потоков натрия и воды;

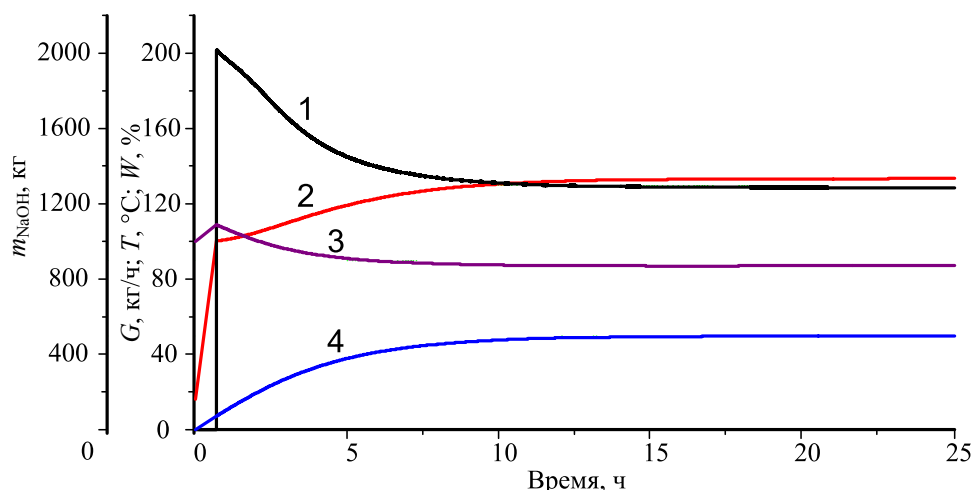


Рис. 3. Выход химического реактора на уровень 50 % концентрации: 1) поток пара; 2) температура раствора; 3) масса раствора; 4) концентрация

- определение возможности запуска реактора при температурах ниже температуры кипения раствора;
- определение влияния начальной массы раствора в реакторе на динамичность протекания процессов;
- проверка возможности осуществления запуска реактора с различных начальных концентраций раствора (от 0 до рабочей концентрации).

По результатам модельных исследований определены наиболее важные технологические параметры химического реактора во время его работы на стационарном уровне концентрации с постоянной производительностью без изменения уровня раствора, рис. 3.

Начальная масса раствора (рис. 4) значительно влияет на скорость процессов, протекающих в химическом реакторе. Поэтому для обеспечения плавного запуска химического реактора необходи-

мо заполнить его емкость максимально возможным объемом щелочи.

Влияние начальной концентрации раствора на режим запуска и дальнейшую работу установки можно сформулировать следующим образом: чем меньше разница между начальной и рабочей концентрацией, тем менее динамичны переходные процессы, рис. 5. Тем не менее, по результатам модельных исследований определено, что существует возможность запуска установки с раствора практически любой начальной концентрации, а скорость химической реакции должна контролироваться при помощи системы управления.

Исследования отклика динамической системы на ступенчатое изменение управляемых потоков показали, что изменение выходного потока раствора из реактора влияет только на изменение уровня в реакторе и не влияет на остальные технологические параметры. Незначительные изменения вход-

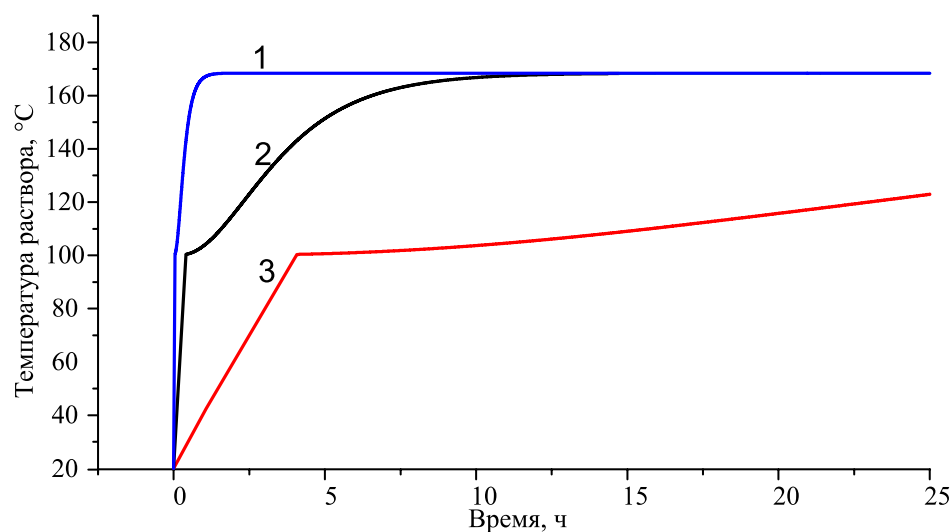


Рис. 4. Температура раствора в реакторе при различных начальных значениях массы, начальная масса раствора, кг: 1) 100; 2) 1000; 3) 10000

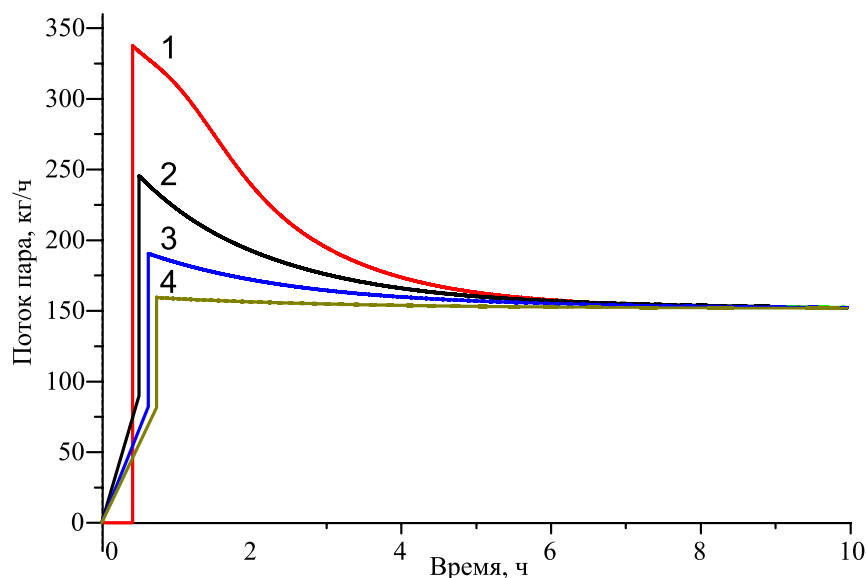


Рис. 5. Изменение потока пара при различных начальных значениях концентрации: 1) 0; 2) 30; 3) 50; 4) 70 %

ных потоков натрия и воды не приводят к значительным изменениям состояния системы. Но, в некоторых случаях, возникают переходные процессы с обильным парообразованием, что может привести к заметному росту давления в ёмкости реактора.

Заключение

В результате модельных исследований получены количественные характеристики входных и выходных потоков основных компонентов и продуктов реакции, проведен анализ реакции объекта управления на ступенчатое изменение входных потоков, определено влияние начальной массы

и концентрации раствора на скорость протекания процессов в химическом реакторе.

Установлено, что основной задачей системы управления применительно к химическому реактору является регулирование массы раствора в емкости и его концентрации, а объем образующегося пара характеризует качество управления процессом. Конструктивные особенности технологического оборудования установки по переработке натрия накладывают определенные ограничения на контур управления концентрацией. В частности, основным требованием к системе управления является обеспечение непрерывного стабилизи-

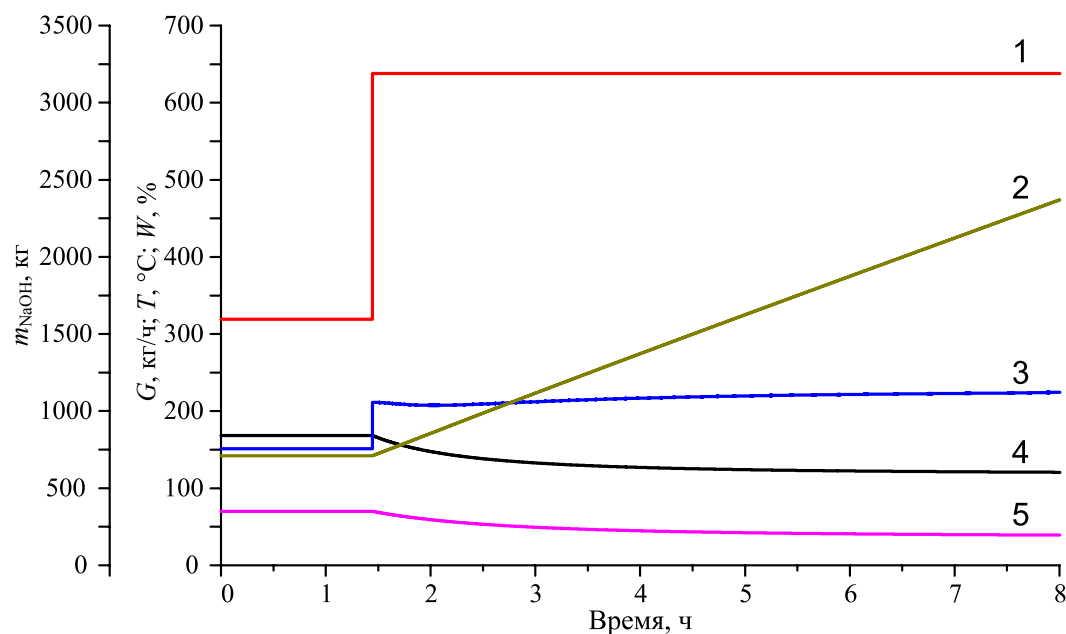


Рис. 6. Изменение технологических параметров при ступенчатом изменении входного потока воды: 1) расход воды; 2) масса раствора; 3) поток пара; 4) температура; 5) концентрация

ванного потока натрия, в связи с чем регулировать концентрацию раствора щелочи в химическом реакторе можно только за счет входного потока воды.

Результаты анализа процессов, проходящих при взаимодействии компонентов реакции, будут использованы для идентификации технологического

объекта управления. Математическая модель химического реактора позволит выполнить отладку алгоритмов запуска и останова технологического процесса, а также провести синтез и настройку контуров управления массой и концентрацией раствора в емкости реактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tazhibayeva I., Herrick A. Sodium Coolant Handling Project of BN-350 Fast Breeder Reactor. – Almaty: Glory Ltd., 2010. – 304 p.
2. Garcia H.E. Modeling and Control of a Sodium Conversion Process Applied to Nuclear Decommissioning Activities // Nuclear Technology. – 1998. – V. 123. – № 8. – P. 54–60.

3. Daubert T.E. Chemistry WebBook // NIST Standard Reference Database Number 69. 2004. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry> (дата обращения: 15.09.2009).
4. Occidental Chemical Corporation // Caustic Soda Handbook. 2000. URL: <http://www.oxychem.com> (дата обращения: 06.12.2009).

Поступила 21.10.2010 г.

УДК 543.063

РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И СЕРЕБРА ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДЕГРАДАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

Г.Б. Слепченко, Т.М. Гиндуллина, Е.Г. Черемпей, И.А. Хлусов*, Т.И. Щукина, Т.А. Федущак**

Томский политехнический университет

*Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

**Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: microlab@tpu.ru

Рассмотрены вопросы о применении электрохимических методов для контроля токсичности наночастиц в биообъектах. Впервые показана возможность использования метода вольтамперометрии для определения ионов серебра, железа и оценки степени деградации наночастиц Fe_3O_4 .

Ключевые слова:

Вольтамперометрия, биологические объекты, наночастицы, микроэлементы, метод.

Key words:

Voltammetry, biological objects, nanoparticles, microelements, method.

Наночастицы поступают в организм человека и животных через воздух, желудочно-кишечный тракт, парэнтеральным путем (кровь, оперативные вмешательства) при использовании наноразмерных и наноструктурных материалов (системы доставки лекарственных препаратов, имплантаты для клапанов сердца, для травматологии и ортопедии, стоматологии и т. п.). При этом деградация самих нанообъектов, неизбежно возникающая в жидкостях и тканях, приводит к выделению ионов, что значительно усиливает площадь поражения биологических объектов, и может вызывать полиорганическую патологию. Накопление наноразмерных объектов и продуктов их деградации (ионы, мономеры) в тканях и жидкостях таит огромную, до сих пор мало изученную потенциальную опасность для здоровья. В связи с этим, неизбежно возникла новая область научных знаний – нанотоксикология.

Сравнительный анализ 100 лучших публикаций в области наномедицины за 2007–2009 гг. в журналах с высоким уровнем цитируемости (в частности,

«Science», «Nature»), проведенный нами на основе международной базы данных Ion Channel Media Group Ltd, позволил установить распределение исследований по темам (табл. 1) и частоту упоминаний (%) наночастиц в научных статьях.

Согласно табл. 1, современная наномедицина сосредоточена, прежде всего, на создании материально-технической базы (приборы, методы выделения, анализа и детекции наночастиц). Среди аналитических методов исследования наночастиц на атомном и молекулярном уровнях одно из ведущих мест принадлежит электрохимическим методам анализа.

Практическое применение нанотехнологий в биологии и медицине составляет гораздо меньший процент публикаций. Одним из объяснений, на наш взгляд, является сложность наночастиц как физико-химических объектов и живых организмов для изучения их поведения при взаимодействии. В связи с токсичностью наночастиц [1] и недостаточными фундаментальными обобщениями их ро-