

K. Brodowicz, W. Jędrzejewska, A. Kaliński  
S. Kasprzak, M. Zieliński

Instytut Techniki Ciepłej  
Politechniki Warszawskiej

## DESTYLACJA KWASU BOROWEGO DLA POTRZEB ENERGETYKI JĄDROWEJ

W pracy podano wyniki badań wybranych problemów związanych z rektyfikacją układu kwas borowy-woda w zakresie parametrów nawiązujących do potrzeb elektrowni jądrowej. Wyznaczono eksperymentalnie sprawność półkową i obliczono rozdział uzyskiwany przy zastosowaniu kolumny o 3 półkach. Badania te uzupełniono przedstawieniem danych dotyczących równowagi termodynamicznej badanego układu.

### WYKAZ OZNACZEŃ

- $c_G$  [g/l] - stężenie w oparach (fazie gazowej) wyznaczone po ich kondensacji i wyrażone w gramach kwasu na litr roztworu uzyskanego z kondensacji oparów;
- $c_L$  [g/l] - stężenie w fazie ciekłej kwasu borowego wyrażonego w gramach kwasu na jeden litr roztworu;
- $E_G$  - sprawność Murphree'go od strony gazu;
- X - udział molowy bardziej lotnego składnika (wody) w fazie ciekłej;
- Y - udział molowy wody w oparach.

### Indeksy

- D - destylat  
G - gaz  
L - ciecz

- n, n-1, n+1 -- numer półki, stężenie z indeksem n oznacza stężenie w strumieniu opuszczającym n-tą półkę
- W -- wyparka
- \* -- dotyczy równowagi

## 1. WSTĘP

Wodnego roztworu kwasu borowego używa się w elektrowniach jądrowych z reaktorami wodno-ciśnieniowymi, głównie jako dodatku do chłodziwa oraz w systemach przeciwwawaryjnych [1]. Zastosowanie kwasu borowego wynika z fizykochemicznych właściwości boru (izotopu  $^{10}_5\text{B}$ ) przejawiających się pochłanianiem neutronów w szerokim paśmie energii oraz brakiem emisji promieniowania  $\gamma$ . Istotną rolę odgrywa też jego stosunkowo niska cena i powszechna dostępność.

Dodatek kwasu borowego do chłodziwa wynika z potrzeby kompensacji wypalenia paliwa, przy czym zmniejsza się jego stężenie w miarę zużywania się izotopów rozszczepialnych w trakcie trwania kampanii paliwowej. Obniżanie stężenia kwasu borowego w chłodziwie uzyskuje się poprzez rozcieńczanie chłodziwa zdemineralizowaną wodą z jednoczesnym częściowym upuszczeniem chłodziwa ( $0,5 \div 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$ , reaktor WWER-440). Upusty kieruje się do zbiorników magazynowych, gdzie znajdują się duże ilości skażonego roztworu o stosunkowo niskim stężeniu kwasu borowego (średnio  $3 \text{ g/l}$ ). Zarówno względy ochrony środowiska naturalnego, jak i względy ekonomiczne (koszt demineralizacji wody) przemawiają za stosowaniem obiegu zamkniętego dla chłodziwa. Ponowne jego użycie jest możliwe po uzdatnieniu w odrębnej instalacji, składającej się z węzła wymiany jonowej i z węzła odzysku kwasu borowego. W węźle odzysku kwasu borowego otrzymuje się roztwór kwasu borowego zateżony do wartości  $45 \text{ g/l}$  oraz wodę o śladowych jego zawartościach.

Zagęszczenie kwasu borowego przy jednoczesnym uzysku wody śladowo zanieczyszczonej można realizować przez destylację prostą w aparatach wyparnych ze skraplaczami, albo destylację prostą i rektyfikację realizowaną w wyparce połączonej z kolum-

ną odpędzającą i skraplaczem. Dobór instalacji do zagęszczania związany jest z wartością śladowych zanieczyszczeń uzyskiwanej wody. Zastosowanie procesu rektyfikacji dla rozdziaku w zakresie niskich stężeń może stwarzać trudności w ocenie ilościowej procesu i dlatego przeprowadzono badania w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej, przy współpracy Zakładu IV Instytutu Badań Jądrowych oraz Głównego Biura Studiów i Projektów Energetycznych "Energoprojekt". Celem tych badań było wyznaczenie niezbędnych danych dla potrzeb projektowania węzła odzysku kwasu borowego budowanej elektrowni jądrowej.

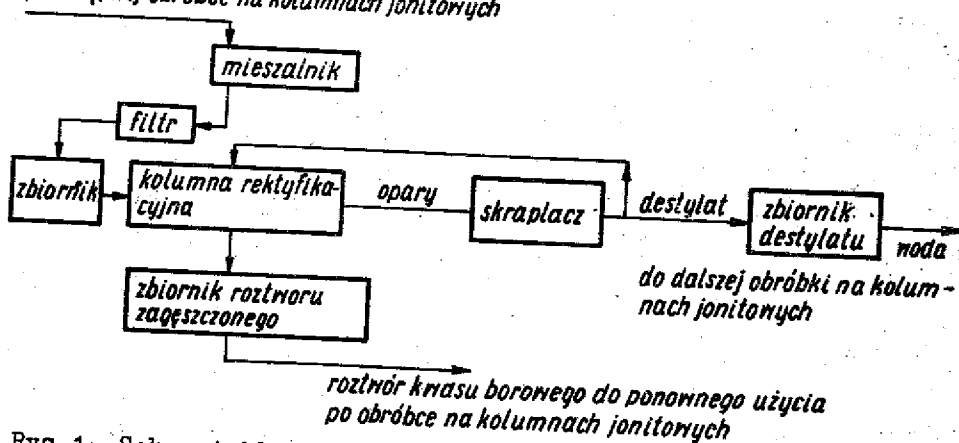
Badania wykazały poprawność w uzyskiwaniu rozdziaku na żądanym poziomie stężeń poprzez rektyfikację realizowaną zarówno w kolumnie z wypełnieniem, jak i w kolumnie półkowej. Ponieważ w dostępnej literaturze dotyczącej równowagi termodynamicznej układu kwas borowy-woda [2], [3] występują rozbieżności, przeprowadzono dodatkowe badania równowagi. Wykonano je na fragmencie instalacji ówierótechnicznej w zakresie parametrów o praktycznym znaczeniu dla potrzeb energetyki jądrowej. Nie uwzględniono obecności związków chemicznych dodawanych do chłodziwa w celu korekty pH, produktów reakcji rozszczepienia oraz produktów korozji, których wpływ na rozdział kwasu borowego nie powinien być istotny.

Wyniki badań dotyczące sprawności półki przedstawiono w postaci wartości liczbowych, a na podstawie tak uzyskanych danych podano obliczenia rozdziaku jaki się uzyskuje przy zastosowaniu trzech półek. Wyniki badań równowagi termodynamicznej przedstawiono w postaci wykresu, omawiając jednocześnie sposób ich otrzymania.

Badania wykonano w związku z pracami prowadzonymi w ramach problemu węzłowego Nr 04.1., Wytwarzanie Energii Elektrycznej w Elektrowniach Ciepłych z Reaktorami Jądrowymi, który jest koordynowany przez Główne Biuro Studiów i Projektów Energetycznych "Energoprojekt" w Warszawie. W ramach tej pracy wykonano instalację badawczą ówierótechniczną (rys.1). Przedstawione w niniejszej pracy wyniki podjęte zostały w ramach prac własnych Instytutu Techniki Ciepłej, przy czym wykorzystano w nich pewne fragmenty wymienionej instalacji. Uzyskane i podane

tu wyniki rozszerzają zakres informacji ważnych przy projektowaniu instalacji w skali technicznej.

*roztwór z upustem i przecieków obiegu pierwotnego po wstępnej obróbce na kolumnach jonitowych*



Rys.1. Schemat blokowy instalacji badawczej ówierćtechnicznej

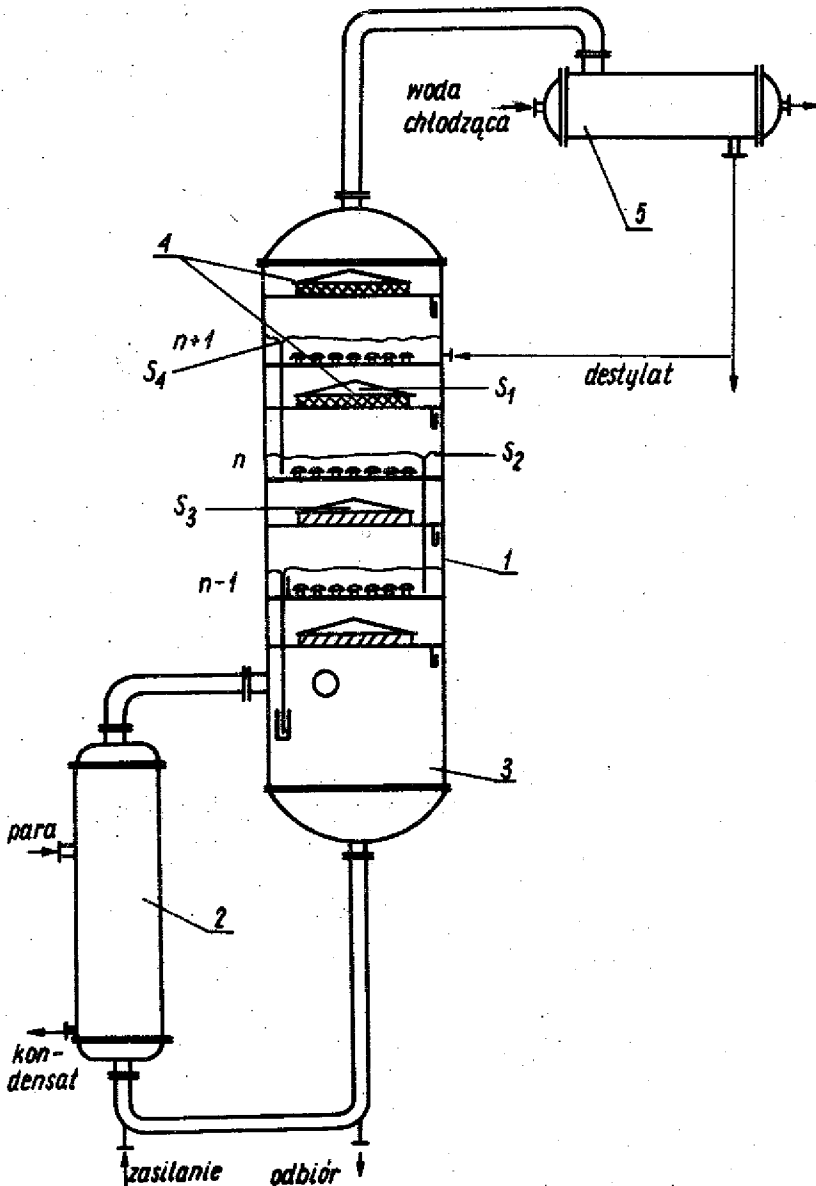
### 1. BADANIE SPRAWNOŚCI PÓŁKI I OKREŚLENIE NA PODSTAWIE UZYSKANYCH DANYCH ROZDZIAŁU W KOLUMNIE REKTYFIKACYJNEJ Z TRZEMA PÓLKAMI

Sprawność półki, zwana również sprawnością Murphree'go, zdefiniowana jest zależnością

$$E_G = (Y_n - Y_{n-1}) / (Y_n^* - Y_{n-1}),$$

przy czym indeks G oznacza określenie sprawności od strony gazowej, Y jest udziałem molowym bardziej lotnego składnika (wody), indeksy n, n-1 oznaczają średnie wartości stężeń na wylocie z odpowiednich półek.  $Y_n^*$  jest równowagowym stężeniem gazu z cieczą o stężeniu  $X_n$  opuszczającą półkę n-tą.

Wyznaczenia sprawności półki dokonano mierząc odpowiednie wartości stężeń  $Y_n$ ,  $Y_{n-1}$ ,  $X_{n+1}$  oraz  $X_n$ . Pomiaru dokonano na fragmencie wyżej podanej instalacji, przedstawionym na rys.2, przy czym półka ma wymiar 500 mm (średnica kolumny), ilość kołpaków - 19 o średnicy 45 mm.



Rys. 2. Fragment instalacji użyty do określenia sprawności półkowej: 1 - kolumna rektyfikacyjna, 2 - wyparka, 3 - komora oparowa, 4 - osuszacze, 5 - skraplacz, n - numer półki badanej, S - sondy do poboru próbek

Na rys.2 pokazano również umieszczenie sond do pobierania próbek, których stężenie wyznaczono następnie poprzez miarecz-

kowanie. Opary pobierano sondami (S1, S3 rys. 2) umieszczonymi nad osuszaczami, których konstrukcja zabezpiecza wymieszanie oparów, a w efekcie uśrednienie stężenia oparów opuszczających półkę. Pobierane opary były kondensowane na zewnątrz w chłodnicy laboratoryjnej. Ciecz pobierano sondami (S2, S4 rys. 2) umieszczonymi w przelewach z półek, co również zabezpieczało pobór próbek o średnim stężeniu cieczy zasilającej półkę n-tą i opuszczającej półkę n-tą. Objętości próbek cieczy lub kondensatu uzyskanego z oparów były równe około 100 ml, czas poboru próbki wynosił  $3 \div 5$  min i co pół godziny pobór był powtarzany. W wyniku miareczkowania pobranych próbek mianowanymi roztworami NaOH (0,1 normalny dla stężenia kwasu borowego większego od 0,0572 g/l roztworu, albo 0,01 normalny dla stężenia mniejszego od 0,00572 g/l roztworu) w obecności mannitu oznaczono zawartość kwasu borowego. Dokładność metody była zadowalająca w zakresie większych stężeń, dla niższych dokładność malała, a kresem jej stosowalności jest stężenie  $c = 0,005$  g/l. Nie udało się uzyskiwać powtarzalnych wyników przy niższych stężeniach.

Badania sprawności półki wykonano przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego i wynikającej z niego temperaturze zbliżonej do  $100^{\circ}\text{C}$ . Wyniki pomiarów oraz uzyskane na ich podstawie sprawności przedstawiono w tabelicy 1.

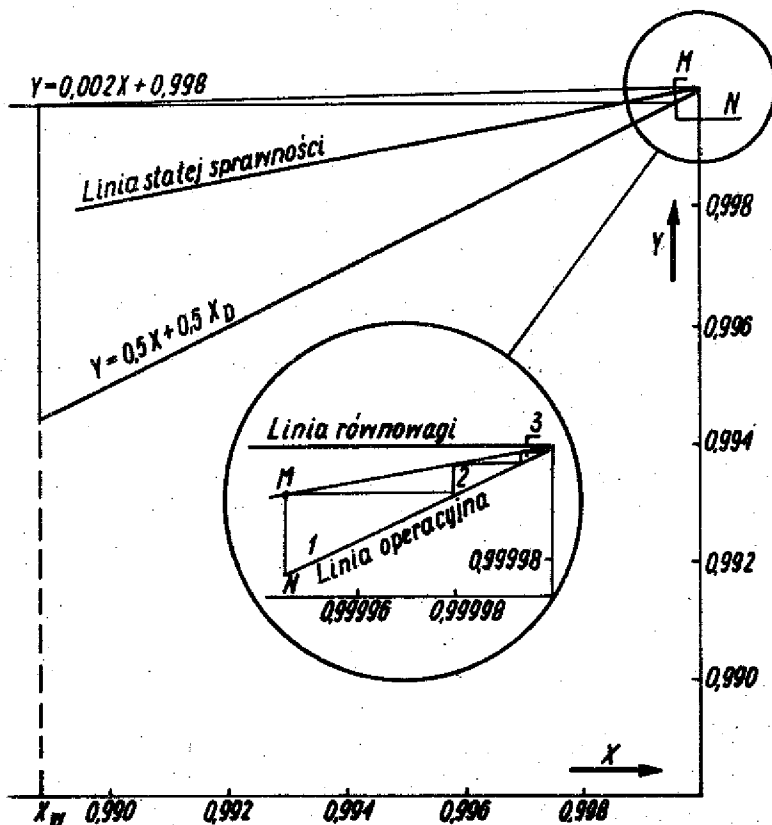
Tabelica 1

Wyniki pomiarów i obliczone na ich podstawie sprawności

Wielkość		Półka kołpakowa o typowej konstrukcji	Półka kołpakowa w wersji zmodyfikowanej
Wydatek fazy gazowej [kg/h]		100 ÷ 130	120 ÷ 160
Stężenie	Kondensat z oparów pobieranych sondą S1 - $Y_n$	0,99999459395	0,9999986611
	Kondensat z oparów pobieranych sondą S3 - $Y_{n-1}$	0,99998738588	0,9999815504
	Ciecz z przelewu pobierana sondą S2 - $X_n$	0,99997657378	0,9999113579
Sprawność Murphree'go z podanego wyżej wzoru [%]		$E_G = 57$	$E_G = 93$

W badaniach, refluks określony stosunkiem strumienia masowego odcieku do strumienia masowego destylatu ustalono na poziomie jedności, co podyktowane było dwoma względami. Z jednej strony chodziło o uzyskanie dokładnych pomiarów strumienia cieczy, a to ustalenie zabezpieczało tę dokładność w warunkach eksperymentu. Z drugiej strony, ze względu na małe nachylenie linii równowagi ( $\text{arc tg } 0,002$ ), zmiana refluksu nie wywołuje poważniejszych zmian w wartościach sprawności półkowej i parametr ten można ograniczyć do jednej wartości.

Wykorzystując wyniki badań sprawności półki oraz wyznaczoną zależność równowagową przedstawioną w dalszej części, określono przykładowy rozdział jaki można uzyskać w 3-półkowej kolumnie (tablica 2, rys. 3). Obliczenia przeprowadzono dla stę-



Rys. 3. Graficzne wyznaczenie rozdziału w 3-półkowej kolumnie, przy zastosowaniu typowej półki

żenia cieczy w wyparce równego  $X_W = 0,9866$  ( $c_{IW} = 45 \text{ g/l}$ )  
oraz refluksu  $R = 1$ .

Tablica 2

Wyniki obliczeń stężeń w kolumnie rektyfikacyjnej  
z trzema półkami

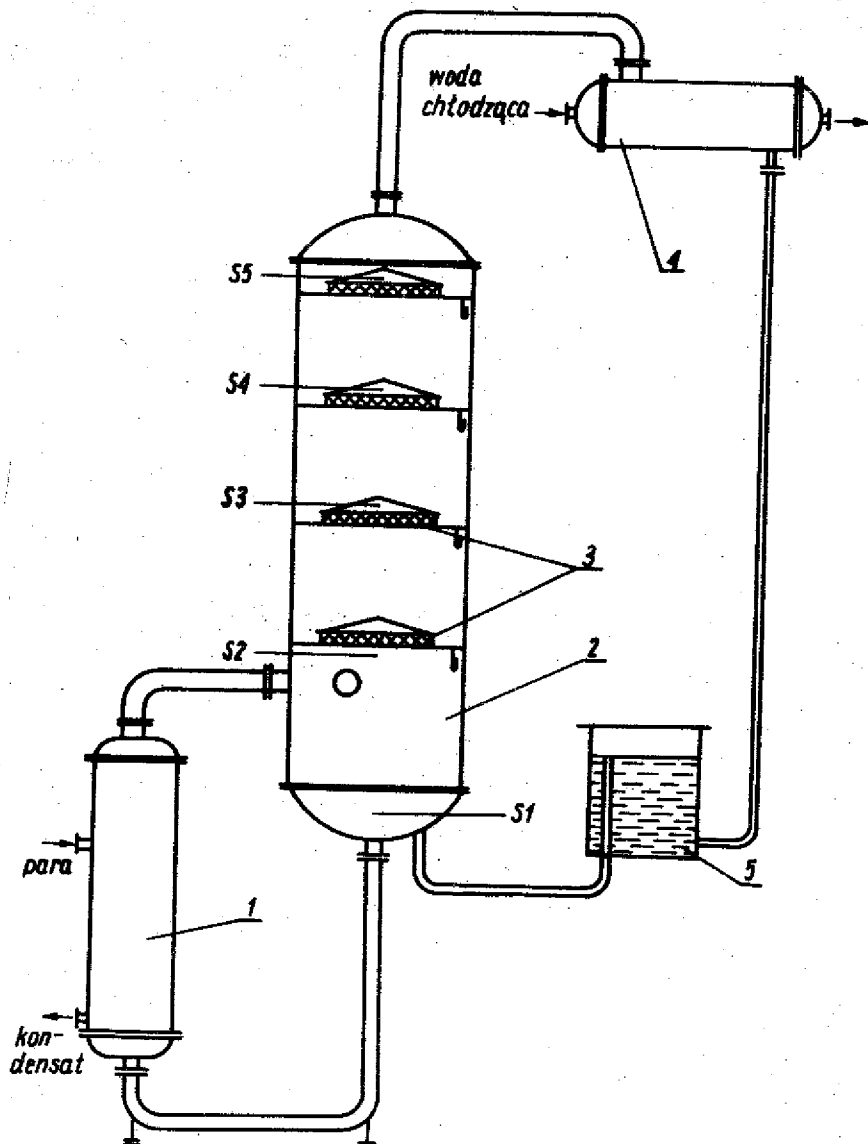
Miejsce, w którym określono stężenie	Stężenie przy zastosowa- niu półki koźpakowej		Stężenie przy zastosowa- niu zmodyfik. półki koź- pakowej	
	w cieczy	w oparach	w cieczy	w oparach
	X $c_L$	Y $c_G$	X $c_L$	Y $c_G$
Wyparka	0,9866513 45,0	0,9999730 0,0927	0,9866513 45,0	0,9999733 0,0917
Strumienie opuszczają- ce półkę 1	0,9999461 0,1852	0,9999883 0,0402	0,9999466 0,1835	0,9999980 0,0069
Strumienie opuszczają- ce półkę 2	0,9999766 0,0804	0,9999949 0,0175	0,9999960 0,0137	0,9999999 0,00034
Strumienie opuszczają- ce półkę 3	0,9999898 0,0350	0,9999978 0,0075	0,9999999 0,00137	0,99999999 0,00003
Kondensa- tor	0,9999978 0,0075	-	0,99999999 0,00003	-

W równaniu linii operacyjnej  $Y = 0,5 X + 0,5 X_D$  wprowadzono ponadto uproszczenie polegające na przyjęciu  $X_D = 1,0$ , zamiast wartości bliskiej jedności, ale nie znanej z góry.



## 2. BADANIA RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ

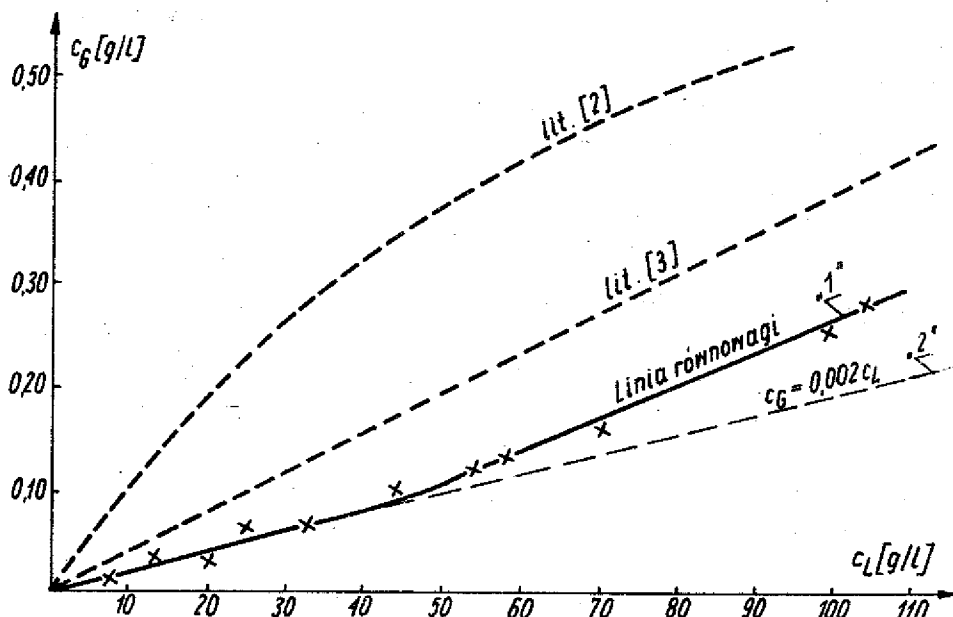
Badania równowagi układu kwas borowy - woda przeprowadzono na instalacji przedstawionej na rys. 4, stanowiącej fragment



Rys.4. Fragment instalacji użyty do określenia równowagi termodynamicznej układu kwas borowy-woda: 1-wypar-ka, 2 - komora oparowa, 3 - osuszacze, 4 - skraplacz, 5 - zbiornik przelewowy, S - sondy do poboru próbek

instalacji z rys. 1. Aparatura zapewniała uzyskiwanie warunków analogicznych do stosowanych w badaniach równowagowych w metodzie dynamicznej z obiegiem obu faz: gazowej i ciekłej [5].

Podczas badań występowała w wyparce intensywna cyrkulacja cieczy tak, że odparowaniu ulegało około 10% strumienia cieczy przepływającej przez wymiennik. Powstałe opary przepływały przez trzy szeregowo ustawione osuszacze, a następnie skraplały się w skraplaczu, a kondensat spływał do wyparki. Stan ustalony uzyskiwano po około 2 ÷ 3 godzinach. Poboru dokonywano jednocześnie ze wszystkich 5 upustów, analogicznie jak przy badaniu sprawności półki. Ciśnienie mierzono zamontowaną na komorze oporowej U-rurką, temperaturę zaś termometrem laboratoryjnym o podziałce  $0,1^{\circ}\text{C}$ , umieszczonym w komorze oporowej. Zakres stosowanych parametrów był następujący. Ciśnienie atmosferyczne, stężenie w cieczy od 0 do 100 g/l oraz wynikające ze stężeń temperatury wrzenia od 100 do  $103,5^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 5. Wyniki pomiarów uzyskane z badań równowagi; na wykresie naniesiono również liniami przerywanymi dane literaturowe

Należy podkreślić istotny wpływ zastosowanych osuszaczy (demisterów) w badaniu równowagi. Zgodnie z podanymi wyżej informacjami umieszczone one były szeregowo. Pierwszy obniżał stężenie w oparach prawie dwukrotnie, następne już bardzo nieznacznie. W związku z tym pomiar stężeń w oparach za trzecim osuszaczem i pomiar stężeń cieczy w wyparce były podstawą do wykreślenia linii "1" przedstawionej na rys. 5, którą przyjęto jako linię równowagi. Uzyskane wyniki w zakresie stężeń: w cieczy  $c_L \in (0; 40 \text{ g/l})$ , w fazie gazowej  $c_G \in (0; 0,3 \text{ g/l})$  - aproksymowano linią prostą "2",  $c_G = 0,002 c_L$ .

### 3. WNIOSKI

1. Uzyskane i przedstawione w pracy wyniki rozszerzają zakres informacji istotnych przy projektowaniu instalacji odzysku kwasu borowego.
2. Rozdział wodnego roztworu kwasu borowego uzyskiwany przy użyciu 3-półkowej kolumny rektyfikacyjnej w pełni spełnia założone parametry.
3. W wyniku stosowania osuszaczy stwierdzono znaczny (w warunkach badań 2-krotny) spadek stężenia kwasu borowego w oparach.
4. Potrzeba dalszych badań wynika z konieczności określenia w warunkach eksperymentu sprawności półek kolumny rektyfikacyjnej przy odmiennych parametrach ruchowych (szczególnie przy wartościach  $R \ll 1$ ) z użyciem dokładnych metod pomiaru stężeń wodnego roztworu kwasu borowego poniżej wartości  $0,02 \text{ g/l}$ , jak również ilościowej oceny wpływu związków chemicznych używanych do korekty pH i obecności gazów inertnych na parametry ruchowe i sprawność półek.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Czosnowska W., Brodowicz K., Laszkiewicz E.: Nukleonika 23, Nr 6/7, 735-750, 1978 Bibl. 51 pozycji.
- [2] Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie Syst. Nr 13. 1926 Physical Eigenschaften der Lösung B 85.
- [3] Gropsianu Z., Murarescu M.: Academia R.P.R. Baza Timisoara Studii cercetari Stiintifice Tomul III 1956 Nr 3-4.
- [4] Kirschbaum E.: Destillier u. Raktifizier Technik. Springer. Berlin 1960.
- [5] Malanowski S.: Równowaga ciecz-gaz. PWN. 1974.

## ДИСТИЛЛЯЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ НУЖД ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

### К р а т к о е   с о д е р ж а н и е

В работе приводятся результаты исследований, посвященных некоторым проблемам, связанным с ректификацией системы борная кислота-вода с точки зрения параметров, имеющих значение для ядерной энергетики. Экспериментальным путем определяется значение коэффициента полезного действия тарелки и вычисляется степень разделения при использовании колонны с тремя тарелками. Результаты исследований пополняются данными, касающимися термодинамического равновесия исследуемой системы.

## RECTIFICATION OF BORIC ACID IN NUCLEAR POWER PLANTS

### S u m m a r y

The paper presents some experimental results of rectification of aqueous solution of boric acid, in the range of parameters used in nuclear power plants. The values of plate efficiency has been obtained experimentally. The concentration distribution has been calculated in case of 3 plate column. Some data concerning the thermodynamic equilibrium of the system have been added.