

简报

萃取过程稳态计算中影响计算结果准确度的因素

吴华武 施政

(清华大学化学系, 北京)

关键词 萃取, 计算, 误差。

一、前言

迄今, 在已开发的各种计算萃取器浓度分布的模型中, 最有代表性的是PUMA模型和SEPHIS模型^[1,2]。

本文采用的MPUMA (Modified PUMA) 模型是在PUMA模型和SEPHIS模型的基础上, 探讨了进一步提高计算精度的途径。主要的改进有两点: 1) 为了消除萃取传质过程两相体积变化对计算精度的影响, 在各种组分的平衡计算中, 用重量摩尔浓度 (mol/kg) 代替体积摩尔浓度 (mol/l); 2) 降低运算过程的迭代误差。上述计算以Purex流程的1A萃取器为对象, 在IBM-PC微机上, 利用自编的FORTRAN语言程序来进行, 并将其运算结果与按PUMA模型和SEPHIS模型计算结果以及实验测定值作了比较。

二、矩阵法求解分馏萃取过程的数学模型

图1所示的含有 N 级萃取, N' 级洗涤的分馏萃取过程, 利用逐级的物料衡算关系和相平衡关系, 共可列出如下 $N+N'$ 个方程式:

$$\begin{aligned} &-(1+e'_{1,i})x'_{1,i}+e'_{2,i}x'_{2,i}=-x'_0 \\ &x'_{1,i}-(1+e'_{2,i})x'_{2,i}+e'_{3,i}x'_{3,i}=0 \\ &\dots\dots\dots \\ &x'_{j-1,i}-(1+e'_{j,i})x'_{j,i}+e'_{j+1,i}x'_{j+1,i}=0 \\ &\dots\dots\dots \\ &x'_{N-1,i}-(1+e'_{N,i})x'_{N,i}+(\frac{L+L'}{L'})e_{1,i}x_{1,i}=0 \\ &(\frac{L'}{L+L'})x'_{N,i}-(1+e_{1,i})x_{1,i}+e_{2,i}x_{2,i}=-(\frac{L}{L+L'})x'_{f,i} \end{aligned}$$

1987年10月13日收到, 1988年8月8日收到修改稿。

$$x_{1,i} - (1 + \varepsilon_{2,i})x_{2,i} + \varepsilon_{3,i}x_{3,i} = 0$$

$$\dots\dots\dots$$

$$x_{j-1,i} - (1 + \varepsilon_{j,i})x_{j,i} + \varepsilon_{j+1,i}x_{j+1,i} = 0$$

$$\dots\dots\dots$$

$$x_{N-1,i} - (1 + \varepsilon_{N,i})x_{N,i} = -\left(\frac{V}{L+L'}\right)y_{N+1,i}$$

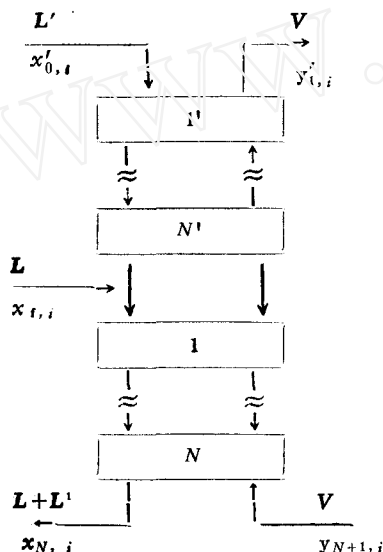


图1 分馏萃取模拟示意图

式中组分下标 j 为级号, i 为组分, f 为进料液。 L, L', V 分别为水相料液、洗涤液和有机相进料液的流量; y, y' 分别是萃取段和洗涤段有机相的组分浓度; x, x' 分别是萃取段和洗涤段水相的组分浓度。 $\varepsilon, \varepsilon'$ 分别是萃取段和洗涤段的萃取因子, $\varepsilon = V/(L+L')D, \varepsilon' = (V/L')D'$ 。 D, D' 分别是萃取段和洗涤段的分配系数。

上述 $N+N'$ 个方程式中有 $x'_1, x'_2, \dots, x'_N; x_1, x_2, \dots, x_N$ 共 $N+N'$ 个未知数,组成 $(N+N')$ 元线性方程组。因为各级的萃取因子 $\varepsilon_{j,i}, \varepsilon'_{j,i}$ 是变化的,故不能用一般的代数法求解该线性方程组,须采用矩阵法或其它迭代法。本文用高斯消元矩阵法求

解。先要假设各级的分配系数 D_j 和 D'_j (由此可算出相应的 ε_j 和 ε'_j)。然后用一系列的 ε_j 和 ε'_j 值解系数矩阵,求出相应的 x_j 和 x'_j 。再用这些 x_j, x'_j 值校准假定的 D_j, D'_j 值是否正确。如不满足要求,则用计算出的新 D_j, D'_j 值作新的假设值,重新进行迭代计算,直到运算结果满意为止。

三、浓度分布计算框图

根据上述数学模型,对Purex流程1A萃取器的逐级浓度分布进行了计算。平衡计算中先把组分的摩尔浓度(x_i, y_i)换算为重量摩尔浓度(x_i^*, y_i^*);计算完成后再把重量摩尔浓度转换为标准的体积摩尔浓度。

两种浓度间的换算采用文献[3]的转换公式(忽略铀萃取引起的两相体积变化):

$$x_i^* = x_i / (1.0 - 0.076x_U - 0.0272x_H)$$

$$x_i = x_i^* / (1.0 + 0.076x_U^* + 0.0272x_H^*)$$

$$y_i^* = y_i / (1.0 - 0.0848y_U - 0.0367y_H)$$

$$y_i = y_i^* / (1.0 + 0.0848y_U^* + 0.0367y_H^*)$$

式中 x_U, x_H 和 y_U, y_H 分别是铀和硝酸在水相及有机相中的体积摩尔浓度; x_U^*, x_H^* 和 y_U^*, y_H^* 为相应的重量摩尔浓度。图2是本文使用的计算框图。

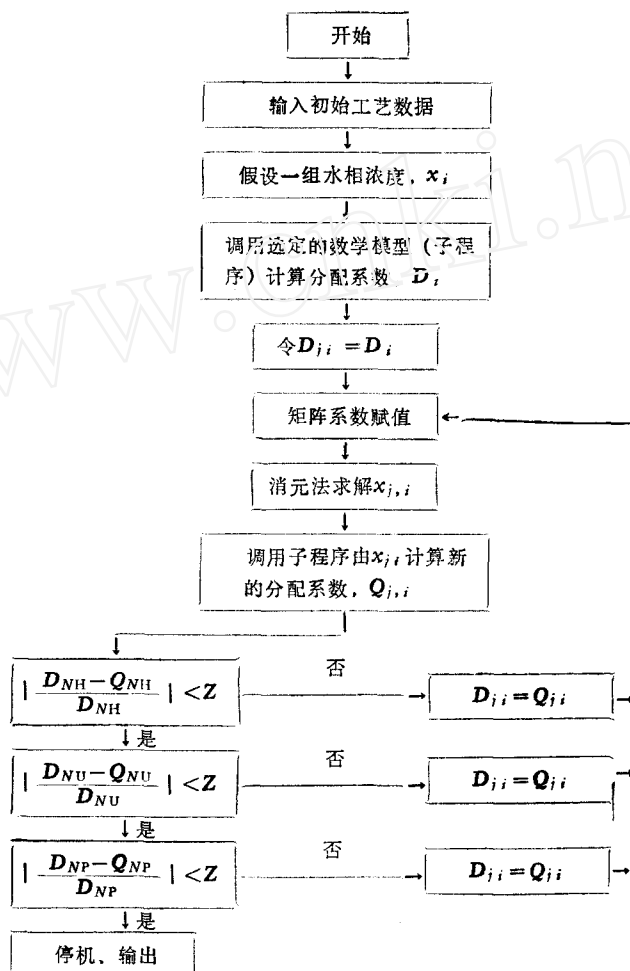


图2 矩阵法计算分馏萃取器逐级浓度分布的框图

四、计算结果与讨论

在实际的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O/TBP-煤油}$ 体系中, 两相体积随两相间传质的进行而发生明显变化^[3]。传质时两相体积变化对萃取平衡的影响不容忽视。

为了相互比较, 本文取与SEPHIS模型和PUMA模型相同的工艺条件, 即萃取段8级, 洗涤段3级。操作温度25℃, 有机相为30%TBP-煤油溶液, 相对流量1.8; 进料液为含铀(0.284 mol/l)、钚(0.0185 mol/l)和 HNO_3 (3.2 mol/l)的水溶液, 相对流量1.0; 洗涤液为2 mol/l HNO_3 水溶液, 相对流量0.3。

与计算结果相对照的实验数据是文献[2]提供的。这些数据是在实验室中, 通过重复性很好的间歇逆流萃取实验取得的。

表1列出了采用MPUMA模型与PUMA及SEPHIS模型的计算结果, 从结果看, MPUMA模型比后两者的精确度高。

本计算的收敛判据是矩阵法运算中前后两次求出的第N级(11级)被萃组分分配系数间的相对误差(当然亦可用两次计算出的水相或有机相中组分浓度间的误差作收敛判据)。

表1 Purex流程1A萃取器的逐级浓度分布*

萃取器级数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值
A	m	0.163	0.177	0.183	0.184	0.0584	5.38×10^{-3}	2.94×10^{-4}				
	m	0.155	0.167	0.170	0.169	0.0534	4.4×10^{-3}	2.43×10^{-4}				
	Δ	4.9	5.6	7.1	8.2	8.6	18.2	17.3				10.0
B	m	0.155	0.169	0.173	0.173	0.0659	5.7×10^{-3}	2.74×10^{-4}				
	Δ	4.9	4.5	5.5	6.0	12.8	5.2	6.8				6.6
C	m	0.159	0.173	0.178	0.179	0.0744	7.77×10^{-3}	3.87×10^{-4}				
	Δ	2.5	2.3	2.7	2.7	27.4	44.4	31.6				16.2
D	m	0.0106	0.0122	0.0128	0.0134	0.0111	2.09×10^{-3}	3.10×10^{-4}	3.77×10^{-5}			
	m	0.0101	0.0128	0.0139	0.0140	0.0127	3.11×10^{-3}	5.16×10^{-4}	8.23×10^{-5}			
	Δ	4.7	4.9	8.6	4.5	14.4	48.8	66.5	118.3			33.8
A	m	0.0101	0.0131	0.0149	0.0154	0.0161	3.89×10^{-3}	5.27×10^{-4}	6.78×10^{-5}			
	Δ	4.7	7.4	16.4	14.9	45.0	86.1	70.0	79.8			40.5
B	m	0.0103	0.0139	0.0167	0.0181	0.0218	5.69×10^{-3}	6.86×10^{-4}	7.53×10^{-5}			
	Δ	2.8	13.9	30.5	35.1	96.4	172.2	121.3	99.7			71.5
C	m	0.21	0.21	0.24	0.26	0.29	0.34	0.34	0.35	0.34	0.30	
	m	0.0901	0.0828	0.0893	0.125	0.274	0.346	0.354	0.354	0.348	0.304	
	Δ	57.1	60.6	62.8	51.9	5.5	1.8	4.1	1.1	2.4	1.3	23.0
D	m	0.0866	0.0761	0.0806	0.117	0.272	0.375	0.387	0.388	0.387	0.381	0.334
	Δ	58.8	63.8	66.4	55.0	6.2	10.3	13.8	14.1	10.6	12.1	29.3
A	m	0.12	0.10	0.09	0.12	0.27	0.41	0.44	0.44	0.44	0.40	
	Δ	42.9	52.4	62.5	53.8	6.9	20.6	29.4	25.7	29.4	33.3	35.2

续表1

萃取器级数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值
铀	A <i>m</i>	0.078	0.097	0.078	0.076	0.011	4.62×10^{-4}					
	<i>m</i>	0.0696	0.0851	0.0838	0.0837	5.67×10^{-3}	3.13×10^{-4}					
	△	10.8	12.3	7.4	9.6	48.5	32.3					20.2
	<i>m</i>	0.0826	0.1104	0.1138	0.0930	7.99×10^{-3}	3.87×10^{-4}					
水	A △	5.9	13.8	45.9	22.4	27.4	16.2					22.0
	<i>m</i>	0.0882	0.1180	0.1290	0.1029	0.0108	5.34×10^{-4}					
	△	13.1	21.6	65.4	35.4	1.8	15.6					25.5
	A <i>m</i>	0.017	0.024	0.018	0.016	3.77×10^{-3}	3.81×10^{-4}	6.28×10^{-5}	1.26×10^{-5}			
钚	<i>m</i>	0.0155	0.0219	0.0224	0.0164	4.03×10^{-3}	6.68×10^{-4}	1.07×10^{-4}	1.70×10^{-5}			
	A △	8.8	8.8	24.4	2.5	6.9	75.3	70.4	34.9			29.0
	<i>m</i>	0.0185	0.0291	0.0320	0.0228	5.49×10^{-3}	7.49×10^{-4}	9.62×10^{-5}	1.23×10^{-5}			
	△	8.8	21.3	77.8	42.5	45.6	96.6	53.2	2.4			43.5
相	<i>m</i>	0.0218	0.0381	0.0469	0.0303	7.99×10^{-3}	9.50×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.26×10^{-5}			
	△	28.2	58.8	160.6	89.4	111.9	149.3	59.2	0.0			82.2
	A <i>m</i>	2.07	2.10	2.90	3.00	2.90	3.10	3.10	3.07	3.01	2.64	
	<i>m</i>	1.85	1.88	2.07	2.91	3.01	3.02	3.02	3.02	2.96	2.30	
硝	A △	10.6	10.5	28.6	3.0	3.8	2.6	2.6	1.6	1.7	1.5	6.3
	<i>m</i>	1.92	1.94	2.15	3.19	3.34	3.36	3.36	3.35	3.29	2.85	
	△	7.2	7.6	25.9	6.3	15.2	8.4	8.4	9.1	9.3	5.3	10.4
	<i>m</i>	1.85	1.82	1.96	3.13	3.33	3.36	3.36	3.36	3.31	2.75	
酸	△	10.6	13.3	32.4	4.3	14.8	8.4	8.4	9.4	10.0	4.2	11.3

• A——测量值, B——MPUMA计算值, C——PUMA计算值, D——SEPHIS计算值; *m*——组分浓度 (mol/l);

△——计算值与测量值间的相对误差 (%).

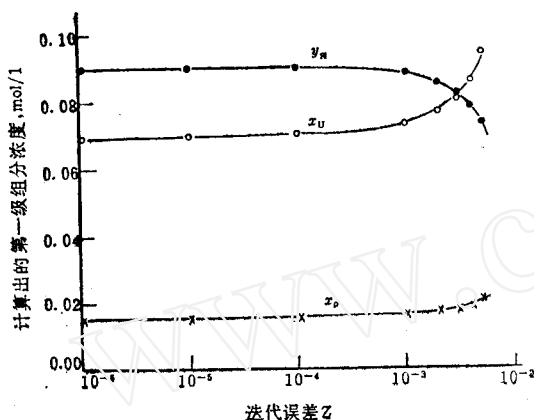


图3 迭代误差对计算结果的影响

计算结果的准确性与迭代误差(图2中的 Z 值)的取值关系极大。图3示出了几种组分浓度在第1级获得的计算值随 Z 值的变化而改变的情况。

图3曲线表明, 选用足够低的迭代误差(如 $Z \leq 10^{-4}$), 才能保证运算结果稳定可靠。当然, 选用过低的 Z 值, 对提高计算精确度用处不大, 反而会因增加迭代次数而延长运算时间。

参 考 文 献

- [1] Geldard, J. F. et al., *Nuclear Technology*, 75, 160 (1986).
- [2] Groenier, W. S., ORNL-4746, 1972.
- [3] 李光鸿等, 核化学与放射化学, 2(2), 90(1980).

FACTORS AFFECTING ACCURACY IN THE CALCULATION OF STEADY-STATE CONCENTRATION PROFILES IN PUREX PROCESS

WU HUAWU SHI ZHENG

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing)

ABSTRACT

This paper describes the mathematical basis of a computer model MPUMA (Modified Plutonium-Uranium-Matrix-Algorithm). The model simulates the steady-state concentration profiles of solvent extraction contactors used in purex process, directly without giving consideration to the transient behavior. Because the change of volume of organic and aqueous phases during mass transfer is corrected and iterative error is selected reasonably, the computational accuracy of MPUMA model is higher than that of SEPHIS and PUMA models developed previously for simulating the steady-state at transient conditions.

Key words Extraction, Calculation, Error, Purex process, Concentration profile simulation.