

DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA GENERAL DE CONTAMINANTES Y ADITIVOS EN AGUA A ALTA TEMPERATURA: APLICACIÓN A CIRCUITOS PRIMARIO Y SECUNDARIO DE CENTRALES.

Alvarez J., Kukuljan J, Gutkowski K., Japas M.L. y Fernández Prini R.

Unidad de Actividad Química. Centro Atómico Constituyentes.
Comisión Nacional de Energía Atómica.

Contacto: jalvarez@cnea.gov.ar

RESUMEN

Las propiedades molares parciales de solutos diluidos presentan abruptas variaciones en la zona cuasicrítica y divergen en el punto crítico del solvente. Este hecho ha representado un importante impedimento en el desarrollo de una descripción completa de este tipo de soluciones en todo el ámbito fluido. Se muestra en este trabajo que, haciendo una correcta separación de variables, es posible desarrollar un modelo que permite obtener y predecir las propiedades de solutos diluidos y que obvia el inconveniente de las anomalías críticas. Como ejemplo de este tratamiento se presentan dos aplicaciones.

INTRODUCCIÓN

Los circuitos de moderador y refrigerante de Centrales Nucleares contienen normalmente sustancias disueltas, como los aditivos y los contaminantes (productos de radiólisis, de corrosión, producidos por fallas en los elementos combustibles). En circuitos secundarios, los solutos existentes provienen de aditivos químicos y sus productos de degradación térmica, gases atmosféricos remanentes y productos de corrosión. Una gran parte de estos solutos se encuentran en concentraciones suficientemente bajas como para ser considerados, termodinámicamente, “a dilución infinita”. En muchos trabajos de ingeniería y control de centrales, resulta imprescindible el conocimiento de propiedades termodinámicas de especies disueltas. Por ejemplo, en la especificación de parámetros químicos, modelado de circuitos, cálculos de concentración y precipitación de impurezas, seguimiento y control de procesos de corrosión, operación y diseño de diferentes sistemas auxiliares, etc. En particular, en el ciclo vapor-agua, estas sustancias se distribuyen entre dichas fases, estando presentes entonces en el vapor de turbinas o intercambiadores y en sistemas auxiliares.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de especies disueltas a altas temperatura y presión adquiere entonces un relevancia singular. La región de interés se extiende hasta la temperatura crítica del agua, ya que existen proyectos de diseño de reactores con el refrigerante en condiciones cuasicríticas. En este contexto, resulta fundamental la descripción completa del comportamiento termodinámico de soluciones diluidas, tanto líquidas, gaseosas, supercríticas o cuasicríticas.

En las cercanías del punto crítico del solvente las propiedades de solutos diluidos presentan variaciones abruptas y en el punto crítico muchas de ellas manifiestan divergencias fuertes. Este comportamiento se refleja en un entorno de temperaturas que puede extenderse a algunas decenas de grados alrededor de la temperatura crítica. Dichas singularidades han sido una importante limitación para la descripción completa de estas soluciones en todo el espacio termodinámico fluido. En el presente trabajo se presenta un tratamiento termodinámico basado en variables adecuadas de manera de evitar estas variaciones o divergencias.

METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Las bruscas variaciones de las propiedades de solutos diluidos en las cercanías del punto crítico del solvente son consecuencia de la alta susceptibilidad del solvente.¹ Para ilustrar este hecho en la Figura 1 se representan los volúmenes parciales molares, V_2^∞ , para amoníaco en agua² correspondientes a tres isobaras, 10, 28 y 35 MPa, en función de la temperatura. En la misma figura se muestra la compresibilidad isotérmica de agua pura, κ_T , a 28 MPa.

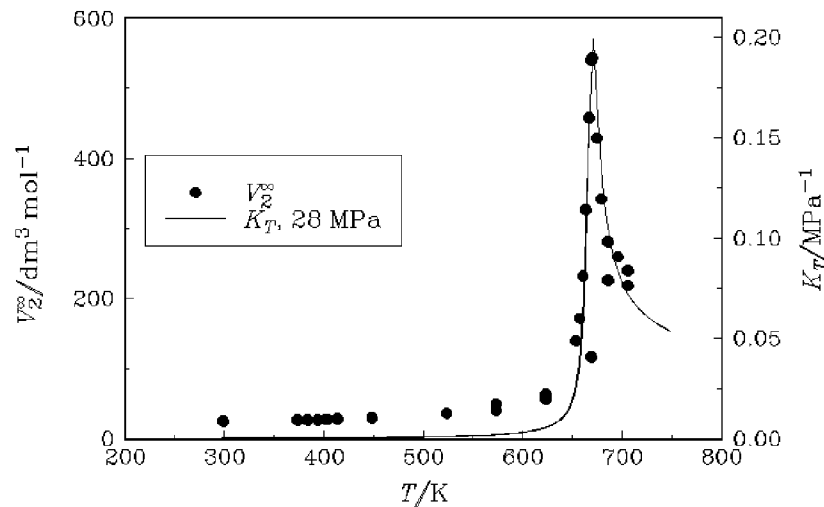


Figura 1

Este grupo ha propuesto recientemente el uso de la función de Krichevskii, J , como una importante herramienta para la descripción completa del comportamiento termodinámico de soluciones diluidas. Esta función, definida como:

$$J = \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{T,V}^\infty \quad (1)$$

posee la ventaja de no presentar anomalías críticas en el modelo clásico, y sólo tiende débilmente a cero en el modelo no clásico. J depende fundamentalmente de la densidad, sin mostrar divergencias en esa variable, y varía suavemente con la temperatura, aún en la región cuasocrítica. Haciendo uso de algunas herramientas termodinámicas, las propiedades de un soluto diluido en una mezcla pueden expresarse en función de J y de propiedades del solvente puro. Por ejemplo:

Solubilidad de sólidos

$$RT \ln x = V_{2(\text{sólido})}^* (p - p_2^*) + RT \ln \frac{p_2^*}{f_1^*} - \int_0^{\rho_L} J \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (2)$$

donde T , p y ρ representan la temperatura, la presión y la densidad del sistema, respectivamente, x la fracción molar del soluto, p_2^* la presión de vapor del soluto y f_1^* la fugacidad del solvente puro.

Coefficiente de Distribución

$$RT \ln K_D = \int_{\rho_G}^{\rho_L} J \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (3)$$

donde K_D es el coeficiente de distribución líquido-vapor del soluto y ρ_G y ρ_L las densidades de las fases vapor y líquida respectivamente.

Volumen Parcial Molar del Sólido

$$V_2^\infty = V_1^* [1 + \kappa_T J] \quad (4)$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica del solvente puro.

Capacidad Calorífica (presión constante) Parcial Molar

$$C_{p2}^\infty = C_{p1}^* + T \left\{ -A_{2Tx} + 2 \frac{\partial J}{\partial T} \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_{p,x}^* + \frac{\partial J}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_{p,x}^* \right]^2 + J \frac{\partial^2 V_1}{\partial T^2} \right\} \quad (5)$$

donde C_{p2}^∞ es la capacidad calorífica a presión constante del soluto a dilución infinita, C_{p1}^* es la capacidad calorífica a presión constante del solvente puro y $A_{2Tx} = \delta^3 A / \delta T^2 \delta x$, en donde A es la energía libre de Helmholtz.

Para los sistemas tratados, se han utilizado expresiones de J con dependencia funcional en las variables, T y ρ , que presentan los límites termodinámicos correctos, ver Ec. 6 y 7. Los parámetros de estas expresiones se ajustaron utilizando datos experimentales de alguna propiedad. Tanto para el ajuste de parámetros como para la predicción de propiedades se han utilizado las Ec. 3-5. Las propiedades de agua pura se tomaron de la formulación de NIST.³

RESULTADOS

Como ejemplo, se presentan dos aplicaciones diferentes:

1-Ajuste de las propiedades del sistema $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$:

Se demuestra como es posible ajustar un conjunto de propiedades con una única función de Krichevskii. Para ello se utiliza la siguiente expresión para J :

$$J = \rho^2 RT \left[B \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{tr}} \right)^4 \exp\left(\frac{1000K}{T}\right) + \sum_0^3 A_i \rho^i \right] \quad (6)$$

en donde ρ_{tr} es la densidad del agua en el punto triple. Ajustando los coeficientes con datos experimentales de K_D^∞ obtenidos por este grupo⁴ y que abarcan hasta los 645 K y datos de V_2^∞ de literatura⁵⁻⁷ se obtiene:

$$A_0 = -0,099778 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}; A_1 = 0,015288 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}; A_2 = -7,4501 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}; \\ A_3 = 1,11875 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^{12} \text{ mol}^{-4}; B = -3,8997 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

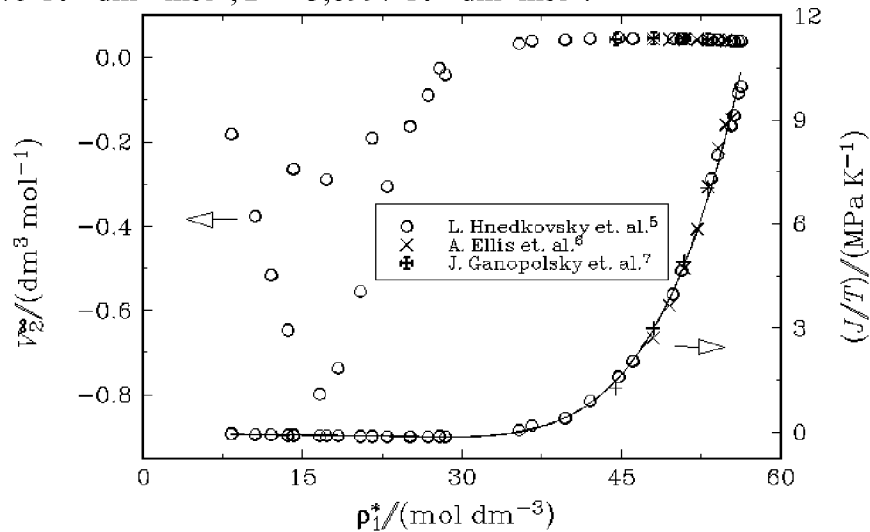


Figura 2

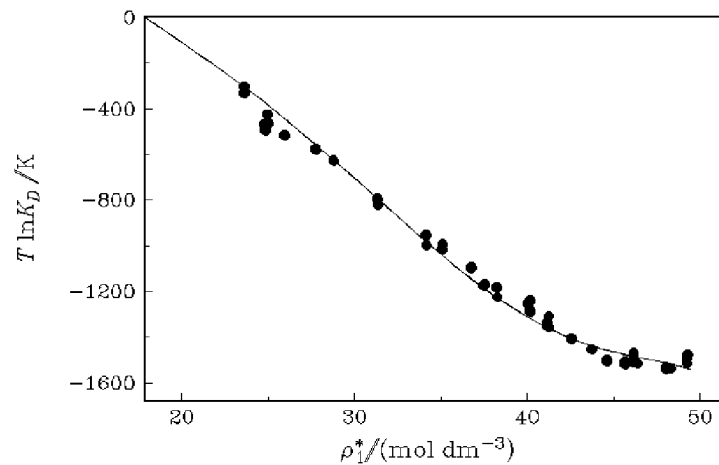


Figura 3

En la Figura 2 se muestran los valores de volúmenes parciales molares experimentales y los de la función de Krichevskii obtenidos a partir de ellos. Es importante notar las abruptas variaciones en el volumen parcial molar en la región cuasacrítica (presentando una divergencia fuerte en el punto crítico del solvente), mientras que J muestra una dependencia simple con la densidad y muy suave con la temperatura. Los puntos en la Figura 3 representan los valores experimentales de $T \ln(K_D)$, en función de la densidad del agua pura. Las curvas en ambos gráficos

representan las respectivas funciones ajustadas. Las diferencias entre valores calculados y los experimentales se encuentran dentro de los errores experimentales.

2- Predicción de las propiedades del sistema NH₃ - H₂O:

Se ejemplifica la predicción de propiedades termodinámicas, habiendo ajustado la función de Krichevskii con otra propiedad. Se parte de la función J obtenida por ajuste de datos V_2^∞ de NH₃ en agua. En este caso no fue necesario dar ninguna dependencia en T a la función J :

$$J = \rho^2 \sum_0^5 A_i \rho^i \quad (7)$$

obteniéndose:

$A_0 = 5.5313 \cdot 10^{-4} \text{ MPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$; $A_1 = -5.5245 \cdot 10^{-5} \text{ MPa dm}^9 \text{ mol}^{-3}$; $A_2 = 3.6101 \cdot 10^{-6} \text{ MPa dm}^{12} \text{ mol}^{-4}$; $A_3 = -1.2369 \cdot 10^{-7} \text{ MPa dm}^{15} \text{ mol}^{-5}$; $A_4 = 2.1453 \cdot 10^{-9} \text{ MPa dm}^{18} \text{ mol}^{-6}$; $A_5 = -1.3084 \cdot 10^{-11} \text{ MPa dm}^{21} \text{ mol}^{-7}$.

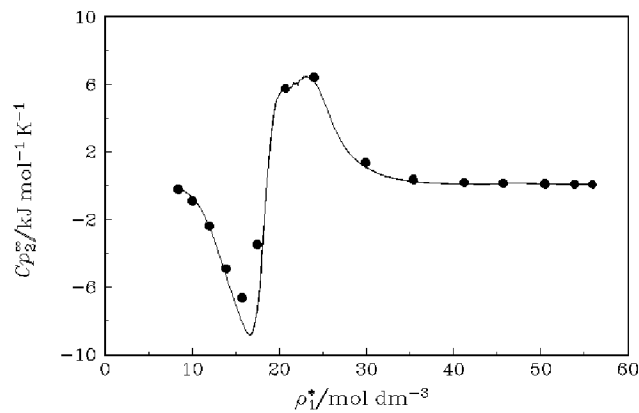


Figura 4

Con esta expresión se predicen valores de coeficiente de distribución liquido-vapor, Ec. 3, y de capacidad calorífica, Ec. 5.

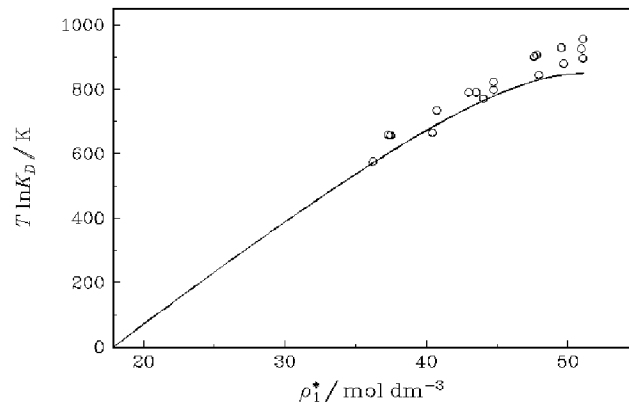


Figura 5

En las Figuras 4 y 5 se muestran los datos experimentales de capacidad calorífica⁸ y coeficiente de distribución líquido-vapor⁸, respectivamente. Las curvas representan los valores calculados.

CONCLUSIONES

Las dificultades que presenta la descripción de las propiedades termodinámicas pueden ser superadas cuando se emplea para ello la función de Krichevskii, J . Los resultados obtenidos indican que J es fundamentalmente una función de la densidad del solvente, con una buena dependencia funcional, es decir, sin divergencias. El hecho de que el efecto de la temperatura sea menor facilita su empleo en la predicción de propiedades en ámbitos extendidos. En el modelo termodinámico propuesto se hace una separación conveniente de las propiedades del solvente, responsable de las divergencias críticas, y se aprovechan las ventajosas características de J . Consecuentemente, el presente modelo se propone como una herramienta de gran utilidad para la correlación, interpolación o predicción de las propiedades de solutos diluidos.

REFERENCIAS

- 1-R. Fernández Prini and M. L. Japas, "Chemistry in near-critical fluids", *Chem. Soc. Rev.*, vol 23, 155-163, 1994.
- 2-L. Hnedkovsky, R. Wood and V. Majer, "Volumes of aqueous solutions of CH₄, CO₂, SH₂ and NH₃ at temperatures from 298,15 to 705 K at pressures to 35 MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, vol 28, 125-142, 1996.
- 3-NIST/ASME Steam Properties. NIST standard reference database. NIST, Gaihersburg, 1997.
- 4-J. Kukuljan, J. Alvarez and R. Fernández Prini, "Distribution of B(OH)₃ between water and steam at high temperatures", *J. Chem. Thermodynamics*, en prensa.
- 5-L. Hnedkovsky, V. Majer and R. Wood, "Volumes and heat capacities of H₃BO₃(aq) at temperatures from 298.15 K to 705 K and at pressures to 35 MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 27, 801-814, 1995.
- 6-A. Ellis and I. McFadden, "Partial molar volumes of ions in hydrothermal solutions", *Geochim. Cosmochim Acta*, vol 36, 413-426, 1972.
- 7-J. Ganopolsky, H. Bianchi and H. Corti, "Volumetric properties of aqueous electrolytes at high temperature. II. B(OH)₃ and B(OH)₃-NaB(OH)₄-NaOH mixtures up to 523 K", *J. Solution Chem.*, vol 25, 377-389, 1996.
- 8-L. Hnedkovsky and R. Wood, "Apparent molar heat capacities of aqueous solutions of CH₄, CO₂, H₂S and NH₃ at temperatures from 304 K to 704 K at a pressure of 28 MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, vol 29, 731-747, 1997.
- 9-M. Jones, "Ammonia equilibrium between vapor and liquid aqueous phases at elevated temperatures", *J. Phys. Chem.*, vol 67, 1113-1115, 1963.