



مدل‌سازی ریاضی و مطالعه‌ی عملکرد رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم

جواد مشیدی^۱، امیر رحیمی*^۲، غلامرضا جهانفاریا^۱

۱- دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی: ۷۷۵-۱۴۱۵۵، تهران- ایران

۲- دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، صندوق پستی: ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶، اصفهان- ایران

چکیده: در این تحقیق عملکرد رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم (UO_2) از تتراآمونیم اورانیل کربنات (AUC) مورد مدل‌سازی ریاضی قرار گرفته است. بدین منظور معادلات حاکم شامل معادلات پایستگی جرم جزیی و کلی مربوط به اجزای جامد و گازی موجود در رآکتور، و معادلات موازنه‌ی انرژی برای فازهای جامد و گاز بر مبنای قوانین پایستگی استخراج گردیده و این معادلات همراه با معادلات مربوط به محاسبه‌ی شرایط هیدرودینامیکی رآکتور، خواص ترموفیزیکی مواد موجود در رآکتور و مدل سینتیکی مربوط به روش عددی حل گردیده‌اند. با توجه به عدم تطبیق روابط سینتیکی ارایه شده در منابع و مراجع مورد استناد با نیازهای مدل‌سازی صورت گرفته، یک مدل سینتیکی جدید برای مدل‌سازی واکنش‌های موجود در رآکتور ارایه گردیده است. نتایج حاصل از مدل با نتایج و روند مورد انتظار، بر مبنای اصول کلی علم مهندسی شیمی و مشاهدات و داده‌های تجربی مربوط به یک واحد عملیاتی موجود مورد مقایسه قرار گرفته و روند صحیح پاسخ‌های مدل مورد تأیید قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید اورانیم، تتراآمونیم اورانیل کربنات، رآکتور دوار، مدل‌سازی، مدل سینتیکی

Mathematical Modeling and Performance Analysis of a Rotary Reactor Used for UO_2 Production

J. Moshayedi¹, A. Rahimi*², G.R. Jahanfarnia¹

1- Nuclear Engineering Department, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14155-775, Tehran - Iran

1- Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Isfahan, P.O. Box: 81746-73441, Isfahan - Iran

Abstract: In the present study the rotary reactor used for producing UO_2 from AUC is modeled. For this purpose, the governing equations, including mass and energy balance equations for the existing species and phases are derived based on the conservation laws and then they were solved numerically. All other required parameters for solving the governing equations, including the geometrical characteristics of the solid bed, hydrodynamic conditions of the bed and reactor, thermo-physical properties of gaseous and solid species and existing reactions were obtained from the literature and were used. Individual reaction kinetics, presented in the literature for the reactions which are taking place in this reactor, shows many shortages for condition in which all the reactions are taking into account simultaneously. Thus, for the first time, a new kinetics model is proposed and is applied successfully. The results of using the model are in good agreement with the logical and expected behavior which can be obtained based on the principles of chemical engineering science.

Keywords: UO_2 , AUC, Rotary Reactor, Modeling, Kinetics Model

*email: rahimi@eng.ui.ac.ir



۱- مقدمه

از کوره‌های دوار^(۱) برای عملیات حرارت‌دهی، انجام واکنش و یا خشک کردن ذرات جامد استفاده می‌شود. برخی کاربردها نیز ممکن است ترکیبی از موارد عملیاتی پیش‌گفته را شامل شوند. این وسیله که در حد وسیع و در صنایع مختلف از جمله صنعت فرآوری اورانیم استفاده می‌شود، هنوز یکی از ناشناخته‌ترین فرایندها و عملکردها را دارا است و پدیده‌های حاکم بر آن نیز به خوبی شناخته نشده‌اند. برای تحلیل عملکرد یک کوره‌ی دوار چهار پدیده‌ی مهم شامل انتقال حرارت، الگوی جریان مواد، انتقال جرم بین جامد-گاز و انجام واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرد. پدیده‌ی انتقال حرارت مهم‌ترین پدیده در کوره‌های دوار می‌باشد زیرا در بیش‌تر موارد کنترل‌کننده‌ی عملکرد کوره‌ی دوار است. با این حال برای بررسی عملکرد حرارتی کوره‌ی دوار اطلاع از چگونگی حرکت ذرات در کوره لازم است. بدین منظور باید فیزیک کوره‌ی دوار، الگوی حرکت ذرات در کوره، انتقال حرارت، انتقال جرم و سینتیک واکنش در کوره‌های دوار به طور هم‌زمان مورد بررسی قرار گیرند تا بتوان عملکرد آن را به درستی مدل‌سازی کرد. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد از جمله‌ی کاربردهای صنعتی جالب توجه کوره‌های دوار، می‌توان به کاربرد آن‌ها در صنعت فرآوری اورانیم برای انجام فرایند تولید UF_6 و UO_2 اشاره کرد. با توجه به نبود مطالعه‌ی مشابه در خصوص مدل‌سازی ریاضی کوره‌ی دوار تولید دی‌اکسید اورانیم (UO_2)، در این تحقیق به مدل‌سازی فرایند تولید این ماده از AUC در یک کوره‌ی (رآکتور) دوار پرداخته شده است. ویژگی و نوآوری این تحقیق تطبیق معادلات سینتیک ارایه شده در خصوص واکنش‌های درگیر در این فرایند با شرایط کوره‌ی دوار، تحلیل دقیق سازوکارهای انتقال حرارت و ارایه‌ی یک مدل سینتیکی مطابق با واقعیات سیستم صنعتی موجود می‌باشد که در بخش‌های مختلف مقاله به آن‌ها پرداخته شده است.

همان‌گونه که اشاره شد تحلیل عملکرد یک رآکتور دوار که در آن انجام واکنش یا واکنش‌های خاص مدنظر می‌باشد به شدت نیازمند یک تحلیل پدیده‌شناختی درست از نظر الگوی جریان، انتقال حرارت و انتقال جرم است. از این‌رو در ادامه به برخی از مطالعات اساسی و شناخته شده در این زمینه‌ها پرداخته شده است. ضمناً در بخش‌های بعدی مقاله و متناسب با موضوع

هر بخش، به مطالعات انجام شده، به طور خلاصه اشاره شده است.

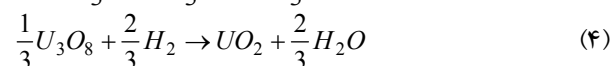
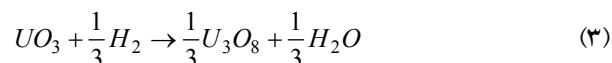
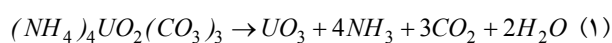
سولیوان [۱] اولین مطالعه‌ی آزمایشگاهی در مورد کوره‌ها را در سال ۱۹۲۷ منتشر کرد. در این کار رابطه بین سرعت چرخش، شیب کوره، عمق بستر و زمان ماند ذرات جامد بررسی شد. در سال ۱۹۵۱، سایمن [۲] یک مدل ریاضی ارایه نمود و در آن فرض کرد که در یک کوره در محدوده‌ی الگوی حرکتی غلتشی، ذره یک مسیر دایره‌ای شکل را طی می‌کند تا از بالای بستر به پایین بلغزد. در این مدل فرض شد که زمان سقوط ذره از بالا به پایین در مقابل زمان حرکت ذره از نیمه‌ی پایین کوره به نیمه‌ی بالایی ناچیز است. در کار بعدی، لی‌باس [۳] حرکت ذرات رنگی را با ویدیو فوتوگراف دنبال کرد و مشخص شد که زمان پایین آمدن ذرات در سطح بستر ۱۵ تا ۳۰ درصد زمان کل لازم برای حرکت در یک دور کامل است. تحقیقات نشان داد که این درصد با تغییر سرعت چرخش کوره تغییر نکرده و سرعت ذره به سمت پایین در طول سطح بستر متناسب با سرعت چرخش کوره می‌باشد. حرکت ذرات در سطح بستر به افزایش انتقال جرم و حرارت کمک می‌کند. تحقیقات دیگر نشان داد که ضخامت این لایه بسیار نازک و در حدود قطر چند ذره است مگر برای بسترهای عمیق با ذرات ریز که عمق لایه‌ی فعال در این حالت ۱۲٪ عمق بستر می‌باشد [۴].

بیش‌تر حجم بستر زیر لایه‌ی غیرفعال، هم‌مرکز با دیواره‌ی کوره یک مسیر دایره‌ای شکل به سمت بالا را طی می‌کند. در این حرکت هیچ لغزشی بین ذرات وجود ندارد. زمانی که ذرات به سطح بستر رسیدند در راستای سطح غیرفعال به پایین بستر می‌لغزند. واقعیت این است که در این زمان، حجمی از گازهای در تماس با بستر در بین ذرات جامد و در فضای خالی بین آن‌ها گیر می‌افتد و یک مدل، زمانی کامل است که حجم این گاز و میزان انتقال جرم بین این گاز و ذرات جامد را در نظر بگیرد. یانگ و همکارانش [۵] جریان گاز و عملکرد اختلاط درون کوره را به منظور بررسی درصد ترکیب و دمای گازهای سمی و خطرناک که از کوره‌های زباله‌سوز به محیط منتشر می‌شوند، مدل کردند.

در سال ۱۹۵۲ کرامر و همکارانش [۶]، مدل سولیوان را اصلاح کردند و در مدل اصلاح شده حرکت محوری ذرات در کوره‌ها را برای پوشیدگی متفاوت بستر به دست آوردند. در این مطالعات زمان افتادن ذرات از بالای بستر به پایین در نظر گرفته



هیدروژن و نیتروژن تبدیل می‌شود (معادله‌ی ۲). با حضور هیدروژن واکنش‌های کاهش اول و دوم (معادلات ۳ و ۴) اتفاق افتاده و محصول نهایی که UO_2 است، تولید می‌شود.



۳- مدل‌سازی ریاضی رآکتور دوار تولید UO_2

مدل ریاضی مربوط به عملکرد رآکتور دوار مورد نظر شامل معادلات پایستگی جرم کلی و جزیی برای اجزای جامد و گازی موجود در رآکتور و معادلات موازنه‌ی انرژی برای فازهای گاز و جامد به عنوان معادلات اصلی و معادلات و روابط کمکی برای محاسبه و برآورد پارامترهای مورد نیاز در حل این معادلات می‌باشد. این معادلات و روابط کمکی بیش‌تر مربوط به هیدرودینامیک رآکتور و سازوکارهای انتقال حرارت در آن می‌باشد. علاوه بر موارد فوق، در مدل‌سازی این رآکتور انتخاب یا توسعه‌ی یک مدل سینتیکی قابل قبول برای واکنش از اهمیت بسیاری برخوردار است.

فرضیات حاکم بر فرایند مدل‌سازی عبارت‌اند از:

- تغییرات سرعت در راستای محور اصلی برای هر دو فاز گاز و جامد نادیده انگاشته شده است.
- به دلیل اغتشاش کافی جریان گاز و جامد در راستای شعاعی، از توزیع شعاعی متغیرهای مورد جستجو صرف نظر شده است.
- برای فازهای گاز و جامد اختلاطی در راستای محور وجود ندارد. بنابراین هر دو فاز به عنوان جریان پیوستونی مدل شده‌اند [۸، ۹ و ۱۰].
- فشار درون کوره ثابت فرض شده است.
- از توزیع دما در درون ذرات جامد به دلیل اندازه‌ی کوچک آن‌ها صرف نظر شده است.
- ظرفیت گرمایی ویژه، ضریب جذب و نشر و هم‌چنین ضریب انتقال حرارت در دیواره‌ی کوره، ثابت و مستقل از دما فرض شده‌اند.

شد. در کار بعدی که توسط لی‌باس و همکارانش [۳] انجام شد، مشخص گردید که حرکت ذرات از بالای کوره صرفاً یک حرکت محوری نیست. همین در سال ۱۹۸۳ [۷] سرعت حرکت ذرات در لایه‌ی فعال و ضخامت آن را اندازه گرفت و نشان داد که این لایه نسبت به عمق بستر نازک است و اندازه‌ای در حدود ۸ برابر قطر ذره دارد، مگر برای مواردی که بستر از ذرات بسیار ریز تشکیل شده باشد که در این حالت ضخامت لایه‌ی فعال حدود ۱۲٪ ضخامت بستر است.

دیوید هیدنریج [۴] در یک رویکرد جدید با در نظر گرفتن گازی که ضمن حرکت چرخشی ذرات، در بین آن‌ها به دام می‌افتد یک کوره‌ی دوار را مدل کرد. وی در این مدل فرض کرد لایه‌ی فعال بسیار نازک است و ذرات در سطح آن با سرعت بسیار زیاد به پایین می‌غلتنند و تأثیری در عملکرد کوره ندارند. وی هم‌چنین فرض کرد که گاز در یک جریان پیستونی با بستر حرکت می‌کند و زمان ماند آن در داخل بستر نصف زمان یک دور چرخش کوره است. وی از نفوذ و پراکندگی صرف نظر کرد و با به دست آوردن زمان ماند و با استفاده از سینتیک واکنش، غلظت گاز در خروج از بستر را به دست آورد. با توجه به این که نفوذ، در این مدل در نظر گرفته نشده است، این مدل برای سرعت‌های کم تا متوسط واکنش که بتوان از نقش نفوذ صرف نظر کرد، معتبر است. هیدنریج در کار بعدی با در نظر گرفتن پدیده‌ی نفوذ بین گاز و ذرات درون بستر این مدل را اصلاح کرد. مدل اصلاح شده برای حالتی که سرعت واکنش زیاد و نفوذ عامل تعیین کننده باشد استفاده می‌شود.

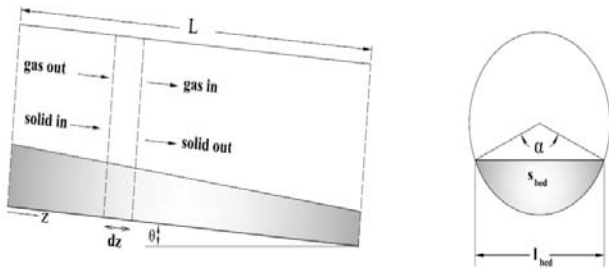
همان گونه که پیش‌تر اشاره شد تاکنون مطالعه‌ی مجزایی برای مدل‌سازی عملکرد رآکتورهای دوار مورد استفاده در صنعت فرآوری اورانیم ارایه نشده است. لذا هدف از انجام این تحقیق ارایه‌ی یک مدل ریاضی کارآمد برای بررسی عملکرد رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم می‌باشد که طی آن یک مدل سینتیکی جدید نیز مطابق با شرایط عملکردی این رآکتور پیشنهاد شده است.

۲- شرح فرایند

در رآکتور (کوره‌ی) دوار مورد نظر ابتدا AUC جامد در دمای حدود ۴۰۰ کلوین و طی واکنش (۱) تجزیه شده و CO_2 ، UO_3 و NH_3 و بخار آب تولید می‌شود. سپس در دمای حدود ۸۰۰ کلوین آمونیاک موجود از طریق شکست حرارتی به



صرفاً روند استخراج دو نمونه از این معادلات، شامل معادله‌ی موازنه‌ی جرم مربوط به U_3O_8 (ماده‌ی جامد) و موازنه‌ی جرم مربوط به H_2 (ماده‌ی گازی) و در خصوص سایر اجزا صرفاً معادلات نهایی ارایه می‌شود. این معادلات در جدول ۱ داده شده‌اند.



شکل ۱- جزء طولی مفروض جهت مدل‌سازی رآکتور دوار و اطلاعات هندسی مربوط به رآکتور.

- با توجه به شرایط عملیاتی حاکم بر رآکتور دوار مورد مطالعه، و از آن جا که به منظور تأمین دمای لازم از یک کنترل‌کننده‌ی دمایی در دمای مشخص استفاده شده است، لذا دمای دیواره‌ی کوره ثابت فرض می‌شود.
- با توجه به عایق‌بندی بدنه‌ی بیرونی کوره از تبادل حرارت کوره با محیط اطراف صرف‌نظر شده است.

۱-۳ معادلات موازنه‌ی جرم اجزای گازی و جامد موجود در رآکتور

بستر جامد به واسطه‌ی شیب کوره و هم‌چنین چرخش آن با سرعت ثابت، در طول کوره حرکت می‌کند. با در نظر گرفتن یک جزء طولی از رآکتور مورد نظر، مطابق با آن چه در شکل ۱ نشان داده شده است، می‌توان برای شرایط عملکرد پایا، معادلات موازنه‌ی جرم را برای کلیه‌ی اجزای جامد موجود در رآکتور و هم‌چنین اجزای گازی به دست آورد. به دلیل تعدد این معادلات

جدول ۱- شکل نهایی معادلات موازنه‌ی جرم مربوط به رآکتور دوار تولید UO_2 .

شماره‌ی معادله	عنوان معادله	شکل نهایی معادله‌ی موازنه‌ی جرم
(۷)	موازنه‌ی جرم مربوط به ماده‌ی جامد AUC	$\frac{dY_{AUC}}{dz} = -\frac{r_{t,d} \cdot Y_{AUC}}{\rho_{AUC}^* \cdot u_{bed}}$
(۸)	موازنه‌ی جرم مربوط به ماده‌ی جامد UO_3	$\frac{dY_{UO_3}}{dz} = \frac{1}{u_{bed}} \left[\frac{r_{t,d}}{\rho_{AUC}^*} \cdot Y_{AUC} - \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} \right]$
(۹)	موازنه‌ی جرم مربوط به ماده‌ی جامد U_3O_8	$\frac{dY_{U_3O_8}}{dz} = \frac{1}{u_{bed}} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} - \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right)$
(۱۰)	موازنه‌ی جرم مربوط به ماده‌ی جامد UO_2	$Y_{UO_2} = 1 - Y_{AUC} - Y_{UO_3} - Y_{U_3O_8}$
(۱۱)	موازنه‌ی جرم مربوط به گاز CO_2	$\frac{d \dot{n}_{CO_2}}{dz} = 3r_{t,d} \cdot \frac{\dot{n}_{AUCi}}{\rho_{AUC}^* \cdot u_{bed}} \cdot Y_{AUC}$
(۱۲)	موازنه‌ی جرم مربوط به گاز NH_3	$\frac{d \dot{n}_{NH_3}}{dz} = 4 \cdot \frac{r_{t,d}}{\rho_{AUC}^*} \cdot Y_{AUC} \cdot \frac{\dot{n}_{AUCi}}{u_{bed}} - 2r_{cr} \cdot \left[\frac{\pi d_{wi}^2}{4} - S_{bed}(1 - \epsilon_b) \right]$
(۱۳)	موازنه‌ی جرم مربوط به گاز H_2O	$\frac{d \dot{n}_{H_2O}}{dz} = \frac{\dot{n}_{AUCi}}{u_{bed}} \left[2 \cdot \frac{r_{t,d}}{\rho_{AUC}^*} \cdot Y_{AUC} + \frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} + 2 \cdot \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right]$
(۱۴)	موازنه‌ی جرم مربوط به گاز H_2	$\frac{d \dot{n}_{H_2}}{dz} = -\frac{\dot{n}_{AUCi}}{u_{bed}} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} + 2 \cdot \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right) + 3r_{cr} \cdot \left[\frac{\pi d_{wi}^2}{4} - S_{bed}(1 - \epsilon_b) \right]$
(۱۵)	موازنه‌ی جرم مربوط به گاز N_2	$\frac{d \dot{n}_{N_2}}{dz} = r_{cr} \cdot \left[\frac{\pi d_{wi}^2}{4} - S_{bed}(1 - \epsilon_b) \right]$



شکل نهایی سایر معادلات موازنه جرم در جدول ۱ داده شده است.

۲-۳ معادلات موازنه انرژی فازهای جامد و گاز

موازنه انرژی در فاز گاز شامل عبارات مربوط به انتقال حرارت بر اثر حرکت توده‌ی گاز، از طریق همرفت و تابش بین گاز، دیواره و بستر جامد و گرمای واکنش‌های موجود در همین فاز است. همان‌طور که از معادلات ارایه شده برای واکنش‌ها مشخص است تنها واکنشی که در فاز گاز اتفاق می‌افتد شکست حرارتی آمونیاک می‌باشد، که یک واکنش گرماگیر بوده و سرعت آن برحسب تعداد مول N_2 تولید شده بر واحد حجم فاز گاز و بر واحد زمان می‌باشد. تغییرات دمای فازهای جامد و گاز به کمک معادله موازنه انرژی هر فاز قابل استخراج است. لذا به کمک جزء طولی مفروض در شکل ۱، معادله دیفرانسیلی تغییرات دمای فاز گاز به صورت زیر به دست می‌آید

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{1}{C_{pg} \cdot n_g} \{ (\varphi_{csg} + \varphi_{rsg} + \varphi_{cwg} + \varphi_{rwg}) - r_{cr} \cdot |\Delta H_{cr}| \cdot [\pi \frac{d_{wi}^2}{4} - S_{bed}(1 - \varepsilon_b)] \} - \frac{T_g}{n_g} \left(\frac{dn_{CO_2}}{dz} + \frac{dn_{NH_3}}{dz} + \frac{dn_{H_2O}}{dz} + \frac{dn_{H_2}}{dz} + \frac{dn_{N_2}}{dz} \right) \quad (16)$$

دمای فاز جامد به گرماهای آزاد یا گرفته شده در واکنش‌های مختلف موجود در رآکتور، انتقال حرارت از طریق تابش و همرفت بین دیواره، گاز و بستر جامد بستگی دارد. با توجه به جزء طولی مفروض در شکل ۱، معادله موازنه انرژی برای بستر جامد نوشته شده و در نهایت تغییرات دمایی فاز جامد به صورت معادله دیفرانسیلی زیر به دست می‌آید

$$\frac{dT_s}{dz} = \frac{1}{C_{ps} \cdot n_s} \{ (\varphi_{cws} + \varphi_{rws} - \varphi_{csg} - \varphi_{rsg}) + \frac{n_{AUCl}}{u_{bed}} [r_{red1} \cdot \frac{Y_{UO_3}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot (\Delta H_{T,red1}^+ + r_{red2} \cdot \frac{Y_{U_3O_8}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot |\Delta H_{T,red2}^+| - r_{td} \cdot \frac{Y_{AUC}}{\rho_{AUC}^*} \cdot (\Delta H_{T,td}^+)] \} - \frac{T_s}{n_s} \frac{dn_s}{dz} \quad (17)$$

۴ پارامترهای مورد نیاز برای حل مدل ریاضی

نگاهی به معادلات حاکم بر عملکرد رآکتور دوار شامل معادلات موازنه جرم و انرژی (معادلات ۵ تا ۱۷) نشان می‌دهد که این معادلات مستقل از یک‌دیگر نبوده و پارامترهای متعددی برای

۱-۱-۳ معادله موازنه جرم جزیی برای ماده جامد U_3O_8 واکنش‌های (۳) و (۴) به ترتیب تولید و مصرف می‌شود. بدین ترتیب با برقراری موازنه جرم (مول) جزیی داریم

$$\dot{n}_{U_3O_8} \Big|_z - \dot{n}_{U_3O_8} \Big|_{z+\Delta z} + \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} - \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right) \cdot \dot{n}_{AUCl} \cdot \frac{\Delta z}{u_{bed}} = 0$$

در این معادله، جمله سوم مربوط به سرعت خالص تولید U_3O_8 ماده می‌باشد. چگونگی به دست آمدن این رابطه به شدت تابع نوع مدل سینتیکی مورد استفاده می‌باشد که با توجه به اهمیت و تازگی آن جزییات بیش‌تر در بخش مدل سینتیکی ارایه می‌شود. بازنویسی معادله فوق به شکل دیفرانسیلی و به صورت تابعی از درصد تبدیل این ماده به رابطه (۵) منتهی می‌شود. این معادله نشان‌دهنده تغییرات درصد تبدیل ماده U_3O_8 در طول رآکتور می‌باشد که لزوماً همراه با معادلات دیگر حل می‌گردد.

$$\frac{dn_{U_3O_8}}{dz} = \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} - \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right) \cdot \frac{n_{AUCl}}{u_{bed}} = \dot{n}_{AUCl} \cdot \frac{dY_{U_3O_8}}{dz}$$

$$\frac{dY_{U_3O_8}}{dz} = \frac{1}{u_{bed}} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} - \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right) \quad (5)$$

۲-۱-۳ معادله موازنه جرم جزیی برای ماده گازی شکل H_2

هیدروژن طی واکنش (۲) تولید و طی واکنش‌های (۳) و (۴) مصرف می‌شود. با برقراری موازنه مولی برای این ماده داریم:

$$\dot{n}_{H_2} \Big|_z - \dot{n}_{H_2} \Big|_{z+\Delta z} + 3r_{cr} \cdot V_g^{\Delta z} - \frac{1}{3} r_{red1} \cdot \frac{n_{AUCl}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} \cdot \frac{\Delta z}{u_{bed}} - 2r_{red2} \cdot \frac{n_{AUCl}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \cdot \frac{\Delta z}{u_{bed}} = 0$$

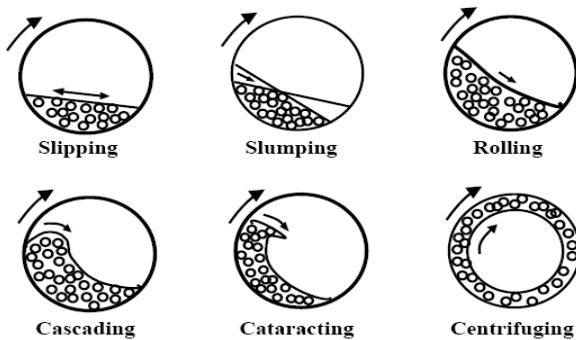
در این معادله جمله سوم مربوط به واکنش تولید H_2 می‌باشد، و جمله‌های چهارم و پنجم بر مبنای درصد تبدیل مواد جامد در گیر در واکنش‌های (۳) و (۴) نوشته شده‌اند. این معادله در شکل دیفرانسیلی خود به شکل زیر قابل بازنویسی است

$$\frac{dn_{H_2}}{dz} = - \frac{n_{AUCl}}{u_{bed}} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{r_{red1}}{\rho_{UO_3}^*} \cdot Y_{UO_3} + 2 \cdot \frac{r_{red2}}{\rho_{U_3O_8}^*} \cdot Y_{U_3O_8} \right) + 3r_{cr} \cdot \left[\frac{\pi d_{wi}^2}{4} - S_{bed}(1 - \varepsilon_b) \right] \quad (6)$$

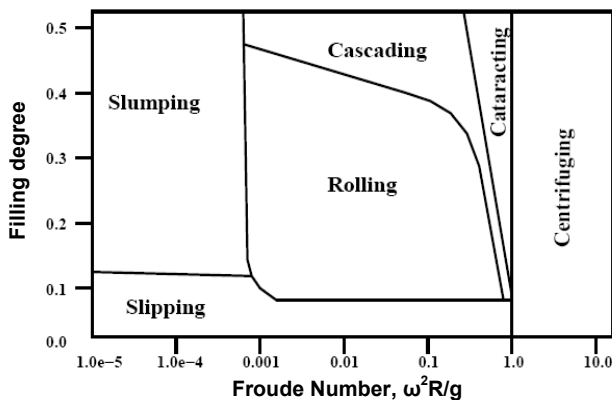


محاسبه‌ی تغییرات عمق بستر در راستای محور کوره ارایه شده است، تغییرات ارتفاع بستر را به دست آورد. شکل ۴ طرح‌واره‌ای از کوره‌ی دوار و مشخصات مربوطه را نشان می‌دهد [۱۱]. مجدداً یادآوری می‌شود که زمان ماند مواد جامد در رآکتور یکی از متغیرهای اصلی مورد نیاز در حل مدل است.

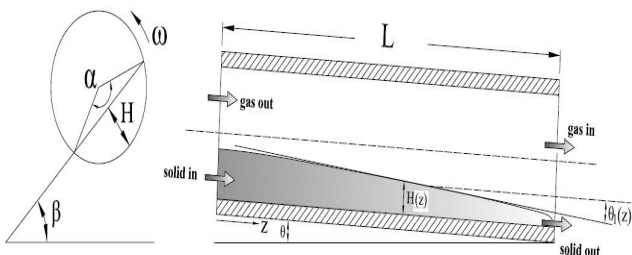
$$\frac{d}{dz} H(z) = \frac{\tan \theta}{\cos \beta} - \frac{12 \dot{V}_S \tan \beta}{\omega d_{wi}^3} \left(\frac{4H(z)}{d_{wi}} - \left(\frac{2H(z)}{d_{wi}} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (18)$$



شکل ۲- طرح‌واره‌ای از الگوی جریان جامد در رآکتورهای دوار.



شکل ۳- رابطه بین روند جریان و سرعت چرخش کوره، و میزان پر بودن آن.



شکل ۴- طرح‌واره‌ی کوره‌ی دوار و مشخصات آن.

حل این معادلات ضروری است. این پارامترها شامل متغیرهای مربوط به هیدرودینامیک رآکتور، متغیرها و روابط سینتیکی (مدل سینتیکی) و خصوصیات ترموفیزیکی و روابط درست انتقال حرارت فازها و قسمت‌های مختلف در رآکتور است که در ادامه به روند برآورد یا نحوه‌ی محاسبه‌ی هر یک با ذکر جزئیات لازم پرداخته می‌شود.

۴-۱ پارامترهای مربوط به هیدرودینامیک و الگوی جریان مواد جامد در درون کوره

همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد تحقیقات زیادی برای بررسی نحوه‌ی انتقال جرم و حرارت در استوانه‌های دوار اعم از کوره‌ی دوار یا خشک‌کن دوار انجام شده است، که نشان می‌دهند انتقال حرارت و جرم در بستر به نوع حرکت جامدات بستگی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که حرکت ذرات در یک استوانه‌ی چرخان دارای دو مؤلفه - یکی در راستای محور استوانه که ناشی از شیب استوانه نسبت به خط افق است و دیگری در راستای محیط کوره و هم‌مرکز با جداره‌ی کوره که منتج از حرکت دوار استوانه حول محور مرکزی‌اش است [۱۱].

الگوهای تعریف و شناخته شده برای حرکت جامدات در کوره‌های دوار شامل الگوهای لغزشی^(۲) نشستی^(۳)، غلتشی^(۴)، آبشاری کوچک^(۵)، آبشاری بزرگ^(۶) یا مرکز‌گریز^(۷) می‌باشند که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند (شکل ۲). برای تعیین نوع الگوی حاکم بر یک عملیات صنعتی باید عدد بدون بعد فرود $Fr = \omega^2 R/g$ و هم‌چنین نسبت بدون بعد عمق بستر به شعاع کوره H/R (میزان پر بودن)^(۸) محاسبه شود و مقادیر به دست آمده با دیاگرام‌های رفتاری این نوع رآکتورها مقایسه شود. ω سرعت زاویه‌ای و R شعاع کوره و H عمق بستر است. نمونه‌ای از نمودارهای رفتاری کوره‌ی دوار در شکل ۳ داده شده است [۱۲]. در اکثر عملیات، حرکت غلتشی، نسبت به سایر موارد بیان شده، ترجیح داده می‌شود. علت این امر آن است که این نوع حرکت اختلاط بهتر ذرات جامد را فراهم می‌آورد. واضح است که اختلاط بهتر، شارهای انتقال جرم و حرارت بین فاز جامد و گاز را بهبود می‌بخشد.

پاتیسون و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۱۱] به کمک معادله‌ی ۱۸ که توسط کرامر و همکارانش در سال ۱۹۵۲ [۶] برای

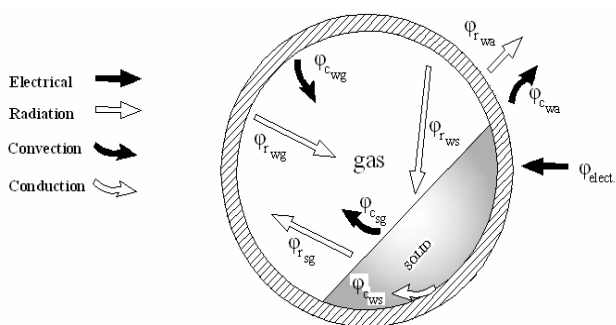


$$\tau [min] = 0.977 \cdot \frac{\sqrt{\beta L}}{N \cdot d_{wi} \cdot \tan \theta} \quad (26)$$

۲-۴ روابط مربوط به انتقال حرارت بین فازها و قسمت‌های مختلف کوره‌ی دوار

یکی از اهداف مهم در کوره‌های دوار انجام واکنش در طول بستر است که لازمه‌ی آن بالا بودن دمای بستر تا رسیدن به دمای واکنش است. این گرما می‌تواند (به طور مستقیم یا غیرمستقیم) از منابع مختلف تأمین شود. در اکثر کوره‌های دوار انتقال حرارت هم در بخش گرمایی و هم در ناحیه‌ی واکنش عامل محدودکننده می‌باشد. بنابراین سازوکارهای انتقال حرارت در کوره‌های دوار نقش اساسی ایفا می‌کنند. انتقال حرارت بین گاز، جامد، بدنه‌ی کوره و محیط می‌تواند از طریق تابش، همرفت و هدایت صورت گیرد. شکل ۵ وضعیت‌های مختلف انتقال حرارت را به صورت طرح‌وار نشان می‌دهد که شامل موارد زیر می‌باشد: تابش بین گاز و بستر جامد (φ_{rsg})، گاز و دیواره‌ی کوره (φ_{rwg})، دیواره و بستر جامد (φ_{rws})؛ همرفت بین گاز و دیواره (φ_{cwg})، گاز و بستر جامد (φ_{csg}) و فرایند بازآبایش شامل انتقال حرارت از طریق تابش و هدایت بین بدنه‌ی کوره و بستر جامد در تماس با آن (φ_{cws})، گرمای حاصل از جزءهای حرارتی اطراف کوره (φ_{elect}) و در نهایت حرارتی که از دیواره‌ی کوره از طریق هدایت و همرفت (φ_{cwa}) و تابش (φ_{rwa}) به محیط منتقل می‌شود. تمامی این تبادل‌های حرارتی در سطح مقطع‌های عمود بر محور کوره و به ازای واحد طول کوره بیان می‌شوند [۱۱].

برای محاسبه‌ی مقادیر مربوط به تبادل‌های حرارتی پیش گفته، باید ضرایب انتقال حرارت هر یک از این سازوکارها محاسبه شود. برای این منظور روابط مربوط از مراجع مختلف استخراج در جدول ۲ جمع‌آوری شده است.



شکل ۵- طرح‌واره‌ی از انواع سازوکارهای انتقال حرارت در رآکتورهای دوار.

در این رابطه برای تعیین زاویه‌ی آرمیدن دینامیکی کوره‌ی دوار (β) از روابط ارائه شده توسط میلر در سال ۲۰۰۵ [۱۳] استفاده شده است.

$$\beta' [rad] = (34 + \frac{7.41}{(\frac{1}{f} - 1)^{0.447}}) \cdot \frac{\pi}{180} \quad (19)$$

$$N_c [rpm] = \frac{42.3}{\sqrt{d_{wi}}} \quad (20)$$

$$f = \frac{N [rpm]}{N_c [rpm]} \quad (21)$$

در روابط بالا f نسبت سرعت دورانی کوره (N) به سرعت دورانی بحرانی (N_c) آن و هر دو برحسب دور در دقیقه می‌باشند. سرعت دورانی بحرانی، سرعتی از کوره است که در آن حرکت جامد در بستر به شکل مرکز گریز درمی‌آید و با جذر قطر کوره نسبت عکس دارد [۱۳].

زاویه‌ی پر بودن^(۹) (انباشتگی) α ، کوره و سطح مقطع بستر S_{bed} ، با توجه به متغیر بودن ارتفاع کوره نسبت به Z تغییر می‌کنند. روابط (۲۲) و (۲۳) بیان‌گر این واقعیت می‌باشند [۱۱].

$$\alpha(z) = 2 \cos^{-1} \left(1 - \frac{2H(z)}{d_{wi}} \right) \quad (22)$$

$$S_{bed} = \frac{d_{wi}^2}{8} (\alpha - \sin \alpha) \quad (23)$$

تغییرات سرعت بستر جامد در امتداد طول کوره از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$u(z) = \frac{8m_s}{(\alpha(z) - \sin \alpha(z)) d_{wi}^2 \rho_a} \quad (24)$$

با توجه به تمامی روابط پیش گفته و با لحاظ نمودن متغیر بودن سرعت مواد جامد در بستر، زمان ماند متوسط به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\tau = \int_0^L \frac{dz}{u(z)} \quad (25)$$

براساس معادله‌ی (۲۵) و تحقیق میلر [۱۳] زمان ماند متوسط مواد جامد در یک رآکتور دوار بدون مانع در ورودی یا خروجی به صورت رابطه (۲۶) به دست می‌آید



جدول ۲- روابط مربوط به ضرایب و سطوح انتقال حرارت و میزان گرمای مبادله شده در کوره‌ی دوار.

مرجع	گرمای مبادله شده در واحد طول	سطح انتقال حرارت در واحد طول کوره	ضریب انتقال همرفتی حرارت
[14]	$\varphi_{cwg} = h_{cwg} A_{wu} (T_w - T_g)$	$A_{wu} = d_{wi} (\pi - \frac{\alpha}{2})$	$h_{cwg} = 10.87 (\frac{m \cdot g}{F_0})^{0.067}$
[14]	$\varphi_{csg} = h_{csg} A_s (T_s - T_g)$	$A_s = d_{wi} \sin \frac{\alpha}{2}$	$h_{csg} = 10.87 (\frac{m}{F_0})^{0.067}$
[14]	$\varphi_{cws} = h_{cws} A_{wc} (T_w - T_s)$	$A_{wc} = \frac{\alpha d_{wi}}{2}$	$h_{cws} = 5 h_{cgs}$
[11]	$\varphi_{rwg} = A_{wu} E_{rwg} \sigma (T_w^4 - T_g^4)$	$A_{wu} = d_{wi} (\pi - \frac{\alpha}{2})$	$E_{rwg} = \varepsilon_g \varepsilon_w$
[11]	$\varphi_{rsg} = A_s E_{rsg} \sigma (T_s^4 - T_g^4)$	$A_s = d_{wi} \sin \frac{\alpha}{2}$	$E_{rsg} = \varepsilon_s \cdot \varepsilon_g$
[11]	$\varphi_{rws} = A_s E_{rws} \sigma (T_w^4 - T_s^4)$	$A_s = d_{wi} \sin \frac{\alpha}{2}$	$E_{rws} = \varepsilon_w \cdot \varepsilon_s (1 - \varepsilon_g)$

$$X_S = \frac{n_{Si} - n_S}{n_{Si}} \quad (30)$$

از آن‌جا که برای به دست آوردن سینتیک‌های فوق به روش آزمایشگاهی، هر واکنش به صورت مجزا در رآکتوری جداگانه مورد بررسی قرار گرفته است، استفاده از رابطه‌ی فوق در شرایط مطالعه شده بدون اشکال بوده است، ولی در رآکتور مورد مطالعه، چون مقادیر UO_2 و U_2O_8 در ورودی رآکتور صفر بوده، استفاده از رابطه‌ی ۳۰ میسر نمی‌باشد. به منظور استفاده از روابط سینتیکی موجود ابتدا باید اصلاحاتی صورت گیرد و سپس یکاهای معادلات سرعت، همگون شود. بدین منظور ابتدا مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌های موجود در رآکتور دوار انجام شد و سپس معادلات سرعت به صورت تغییرات مولی واکنش‌گر جامد در واحد حجم جامد و در واحد زمان ($\frac{mol_{solid}}{m_{solid} \cdot s}$) استخراج گردید. در مورد واکنش شکست حرارتی آمونیاک، به دلیل این‌که این واکنش صرفاً در جریان گازی اتفاق می‌افتد معادله‌ی سرعت آن بدون تغییر و به صورت گزارش شده در جدول ۳ مورد استفاده قرار گرفته است. همان‌طور که از واکنش‌های متنوع موجود در فرایند تولید دی‌اکسید اورانیم مشخص است، ارایه‌ی مدل ریاضی جامع و کارآمد در خصوص عملکرد کلی این رآکتور به میزان زیادی به مدل‌سازی مناسب سینتیک واکنش‌ها وابسته است. براساس شواهد تجربی به دست آمده در واحد عملیاتی موجود در کشور، فرضیات زیر در مدل‌سازی سینتیکی واکنش‌ها قرار گذاشته شده‌اند.

محاسبه‌ی شار حرارتی مبادله شده از طریق تابش در داخل کوره نیازمند دانستن خواص تابشی نظیر ضرایب‌های نشر جامد، دیواره‌ی کوره و گاز می‌باشد. مقدار ضریب نشر گازها تابعی از جنس گاز، دما و طول موج است و به فشار گاز و شکل هندسی توده‌ی گاز نیز بستگی دارد.

نحوه‌ی محاسبه ضریب نشر بخار آب (ε_{H_2O}) و دی‌اکسید کربن (ε_{CO_2}) و هم‌چنین ضریب نشر جامد و دیواره برحسب جنس آن‌ها در مراجع مختلف آورده شده است. پس از محاسبه و استخراج این مقادیر می‌توان توابع ضرایب نشر (E_r) جامد، دیواره‌ی کوره و گاز را از روابط زیر به دست آورد [۱۱].

$$E_{rsg} = \varepsilon_s \cdot \varepsilon_g \quad (27)$$

$$E_{rwg} = \varepsilon_g \varepsilon_w \quad (28)$$

$$E_{rws} = \varepsilon_w \cdot \varepsilon_s (1 - \varepsilon_g) \quad (29)$$

۳-۴ سینتیک واکنش‌های شیمیایی

با توجه به این‌که شناخت صحیح رفتار هر واکنش و شرایط خاص سینتیکی آن نقش بسیار مهمی در مدل‌سازی عملکرد رآکتور دوار دارد، در این قسمت به ذکر سینتیک‌های گزارش شده در منابع موجود در خصوص واکنش‌های موردنظر در این تحقیق پرداخته می‌شود. در جدول ۳ معادلات سرعت این واکنش‌ها با ذکر جزئیات و مراجع آن‌ها آورده شده است.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، روابط سینتیکی ارایه شده، بیش‌تر بر مبنای تغییرات کسر تبدیل واکنش‌گر جامد (X_S) است که طبق تعریف از رابطه‌ی (۳۰) به دست می‌آید.

که در آن، n_{Si} آهنگ جریان مولی جامد ورودی به رآکتور و n_S آهنگ جریان مولی در هر لحظه می‌باشد.



جدول ۳- معادلات سرعت و پارامترهای مربوط به واکنش‌های انجام شونده در کوره‌ی دوار مورد مطالعه.

شماره‌ی رابطه‌ی واکنش	معادله‌ی سرعت	ΔH_{rxn}^{298K} ($\frac{J}{mol}$)	پارامترهای معادله‌ی سرعت	مرجع
۱	$\frac{dX_{AUC}}{dt} \left(\frac{1}{s}\right) = \frac{3}{2} (1 - X_{AUC}) [-\ln(1 - X_{AUC})]^{1/3} \times Z_{td} \exp\left(\frac{-E_{td}}{RT}\right)$	۵۲۶۹۵۷	$Z_{td} = 2.7 \times 10^{10} s^{-1}$ $E_{td} = 1.055 \times 10^5 J / mol$	[15]
۲	$r_{cr} \left(\frac{mol N_2}{m^3 \cdot s}\right) = K_{cr} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cr}}{RT}\right) C_{NH_3}$	۱۸۴۴۴۰	$K_{cr} = 8.4 \times 10^8 s^{-1}$ $E_{cr} = 1.611 \times 10^5 J / mol$	[16]
۳	$\frac{dX_{UO_3}}{dt} \left(\frac{1}{s}\right) = K_{red1} (y_{H_2})^M \exp\left(\frac{-E_{red1}}{RT}\right)$	-۶۴۳۰۶	$K_{red1} = 14.9 s^{-1}$ $M = 0.90 \pm 0.04$ $E_{red1} = 44.0 \pm 2.9 kJ / mol$	[17]
۴	$\frac{dX_{U_3O_8}}{dt} \left(\frac{1}{s}\right) = K_{red2} (y_{H_2})^M (1 - X_{U_3O_8})^N \times \exp\left(\frac{-E_{red2}}{RT}\right)$	-۵۴۶۱۲	$K_{red2} = 7.8 \times 10^3 s^{-1}$ $M = 0.88 \pm 0.5$ $E_{red2} = 88.4 \pm 1.7 kJ / mol$ $N = N(T, y_{H_2})$: (شکل ۵)	[17]

حال با توجه به فرضیات فوق و با در نظر گرفتن حضور هم‌زمان همه‌ی جامدات در هر لحظه، تعاریف زیر ارائه می‌شوند: در مورد جامد AUC درصد تبدیل همان درصد تبدیل متداول می‌باشد، اما برای سایر جامدات چون مول اولیه در ورودی صفر است جمله‌ی Y (Yield) یا بهره تعریف می‌شود. هم‌چنین سرعت هر واکنش مطابق با روابط زیر به دست می‌آید

$$X_{AUC} = \frac{\dot{n}_{AUCi} - \dot{n}_{AUC}}{\dot{n}_{AUCi}} ; r_{td} \left(\frac{mol_{AUC}}{m_{AUC} \cdot s}\right) = \rho_{AUC}^* \left(\frac{dX_{AUC}}{dt}\right) \quad (۳۱)$$

$$Y_{UO_3} = \frac{\dot{n}_{UO_3}}{\dot{n}_{AUCi}} ; r_{red1} \left(\frac{mol_{UO_3}}{m_{UO_3} \cdot s}\right) = \rho_{UO_3}^* \left(\frac{dY_{UO_3}}{dt}\right) \quad (۳۲)$$

$$Y_{U_3O_8} = \frac{\dot{n}_{U_3O_8}}{\dot{n}_{AUCi}} ; r_{red2} \left(\frac{mol_{U_3O_8}}{m_{U_3O_8} \cdot s}\right) = \rho_{U_3O_8}^* \left(\frac{dY_{U_3O_8}}{dt}\right) \quad (۳۳)$$

$$Y_{UO_2} = \frac{\dot{n}_{UO_2}}{\dot{n}_{AUCi}} \quad (۳۴)$$

به منظور یکسان‌سازی معادلات، تغییرات AUC نیز برحسب Y_{AUC} بیان می‌شود

$$X_{AUC} = \frac{\dot{n}_{AUCi} - \dot{n}_{AUC}}{\dot{n}_{AUCi}} = 1 - Y_{AUC}$$

$$\frac{dX_{AUC}}{dz} = -\frac{dY_{AUC}}{dz} \quad (۳۵)$$

با توجه به مطالب فوق و پس از اصلاح معادلات سرعت، این معادلات به شکل داده شده در جدول ۴ درمی‌آیند.

چون اندازه‌ی ذرات خروجی از رآکتور نسبت به ورودی تغییر نکرده و ثابت می‌ماند، بنابراین می‌توان از پدیده‌ی تغییر در ساختار ذره‌ی جامد (تولید محصولی با حجم مولی متفاوت از ماده‌ی اولیه که موجب انقباض یا انبساط دانه‌های تشکیل دهنده‌ی ذره‌ی جامد و یا ذوب شدن ذره‌ی جامد بر اثر تغییرات دمایی آن می‌شود) صرف‌نظر کرد.

در خروجی رآکتور احتمال وجود تمامی جامدات حاضر در واکنش‌ها وجود دارد. بنابراین فرض انجام متوالی واکنش‌ها که منجر به نتیجه‌گیری وجود صرفاً دو جامد در هر لحظه می‌شود صحیح نیست.

لازم به یادآوری است که در اکثر کارهای انجام شده از جمله در کار دوسوبس [۱۶] این فرض استفاده شده و مدل‌سازی بر مبنای مدل هسته‌ی واکنش نداده (واکنش گاز-جامد غیر کاتالیستی) انجام شده است. اما در این پژوهش واکنش‌ها به صورت سری-موازی در نظر گرفته شده و تغییرات لازم در روابط سینتیکی حاصل از کارهای قبلی با فرضیات جدید و متناسب با فیزیک رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم اعمال شده است.

ذرات، بسیار ریز و اندازه‌ی آن‌ها در مقیاس میکرونی است. با توجه به این نکته می‌توان از مقاومت فیلم گاز و مقاومت نفوذ گاز در ذره‌ی جامد صرف‌نظر کرده و مقاومت کنترل‌کننده در انجام واکنش را مقاومت سینتیکی واکنش در نظر گرفت.



جدول ۴- معادلات سرعت اصلاح شده‌ی واکنش‌های موجود در رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم.

شماره‌ی واکنش	معادله‌ی سرعت
۱	$r_{t,d} \left(\frac{\text{mol}_{\text{AUC}}}{\text{m}^3_{\text{AUC}} \text{ s}} \right) = \frac{3}{2} \rho_{\text{AUC}}^* Y_{\text{AUC}} (-\ln Y_{\text{AUC}})^{1/3} Z_{t,d} \exp \left(\frac{-E_{t,d}}{RT} \right)$
۲	$r_{\text{cr}} \left(\frac{\text{mol N}_r}{\text{m}^3_{\text{reactor}} \text{ s}} \right) = K_{\text{cr}} \exp \left(-\frac{E_{\text{cr}}}{RT} \right) C_{\text{NH}_r}$
۳	$r_{\text{red}1} \left(\frac{\text{mol}_{\text{UO}_r}}{\text{m}^3_{\text{UO}_r} \text{ s}} \right) = -\rho_{\text{UO}_r}^* K_{\text{red}1} (y_{\text{H}_r})^M \exp \left(\frac{-E_{\text{red}1}}{RT} \right)$
۴	$r_{\text{red}1} \left(\frac{\text{mol}_{\text{UO}_r}}{\text{m}^3_{\text{UO}_r} \text{ s}} \right) = -\rho_{\text{UO}_r}^* K_{\text{red}1} (y_{\text{H}_r})^M \exp \left(\frac{-E_{\text{red}1}}{RT} \right)$

۵- روش حل معادلات

آن تأثیر متغیرهای ساختاری و عملیاتی بر عملکرد رآکتور قابل بررسی است.

از آن جا که کلیه‌ی معادلات دیفرانسیلی حاکم بر عملکرد رآکتور دوار مورد مطالعه از نوع معادلات دیفرانسیلی معمولی می‌باشند، می‌توان آن‌ها را به روش رانگ-کوتا مرتبه‌ی چهار و به طور هم‌زمان حل کرد. در روش رانگ-کوتا مقادیر اولیه برای هر متغیر وابسته باید معلوم باشد. با توجه به این که رآکتور مورد مطالعه برای تبدیل AUC به UO_2 در محیط نیتروژن می‌باشد، تنها ماده‌ی جامد در ورودی، AUC و تنها گاز در ورودی، نیتروژن می‌باشد. بنابراین بهره‌ی اولیه‌ی AUC برابر یک، بهره‌ی اولیه‌ی سایر جامدات و هم‌چنین آهنگ جریان مولی اولیه‌ی سایر گازها به جز نیتروژن صفر می‌باشد. هم‌چنین برای محاسبه‌ی متغیرهای هیدرودینامیکی کوره لازم است مقدار اولیه‌ی H (ارتفاع بستر) نیز معلوم باشد. بدین منظور با صفر قرار دادن رابطه‌ی (۱۸)، می‌توان پیشینه‌ی ارتفاع بستر را به دست آورد که به عنوان مقدار اولیه در ورودی کوره، مورد استفاده قرار می‌گیرد. اطلاعات دیگری شامل مشخصات کوره (قطر داخلی و طول کوره، شیب آن نسبت به افق، سرعت دورانی کوره و تخلخل بستر) و پارامترهای عملیاتی (آهنگ جریان جرمی جامد و آهنگ جریان حجمی گاز و ورودی به کوره، دماهای گاز و جامد ورودی و دمای بدنه‌ی کوره) برای حل معادلات ضروری است. این اطلاعات در جدول ۵ داده شده‌اند. به این ترتیب تمامی معادلات قابل حل بوده و می‌توان توزیع غلظت و دما در فاز گاز و جامد را به دست آورد. پس از حل معادلات یک بسته نرم‌افزار کاربردی در محیط برنامه‌نویسی دلفی تهیه گردید که به کمک

جدول ۵- داده‌های ورودی و مقادیر پیش‌فرض آن‌ها.

یکایا	مقدار پیش‌فرض	داده‌های ورودی
[kg/h]	۱۰۰	آهنگ جریان جرمی AUC ورودی به رآکتور
[Pa]	۱۰۱۵۲۵	فشار رآکتور
[K]	۱۱۴۰	دمای بدنه‌ی رآکتور
[K]	۳۰۰	دمای جامد ورودی به رآکتور
[K]	۳۰۰	دمای گاز ورودی به رآکتور
[m]	۶	طول رآکتور
[m]	۰٫۴۱۷	قطر داخلی رآکتور
[deg]	۲	زاویه‌ی شیب رآکتور نسبت به افق
[rpm]	۳	سرعت دورانی رآکتور
[m ^۳ /s]	۰٫۰۱۳۶	آهنگ جریان حجمی نیتروژن ورودی به رآکتور
...	۰٫۸۶	تخلخل بستر جامد



۵-۱ الگوریتم حل معادلات

- معادلات ۷ تا ۱۸ به عنوان توابع F1 تا F12 تعریف می‌شود.
- از برابر صفر قرار دادن معادله‌ی ۱۸، H (بیشینه‌ی ارتفاع بستر) به دست می‌آید.
- مقادیر اولیه‌ی سایر متغیرها به یکی از دو صورت زیر وارد می‌شود:
- متغیرهایی که مقدار اولیه‌ی آن‌ها در متن برنامه وارد شده است عبارت‌اند از:

$$Y_{AUC} = 1, Y_{UO_3} = Y_{U_3O_8} = Y_{UO_2} = 0$$

$$n_{CO_2} = n_{H_2O} = n_{NH_3} = n_{CO_2H_2} = 0$$

- متغیرهایی که مقدار اولیه‌ی آن‌ها در زمان اجرای برنامه توسط کاربر وارد می‌شود، عبارت‌اند از:
- آهنگ جریان حجمی نیتروژن ورودی، آهنگ جریان جرمی AUC ورودی به رآکتور، فشار رآکتور، دمای بدنه‌ی رآکتور، دمای جامد ورودی به رآکتور، دمای گاز ورودی به رآکتور، طول رآکتور، تخلخل بستر جامد، زاویه‌ی شیب رآکتور نسبت به افق، سرعت دورانی رآکتور، قطر داخلی رآکتور.
- دستگاه معادلات مذکور به روش رانگ-کوتا مرتبه چهار حل می‌شود.

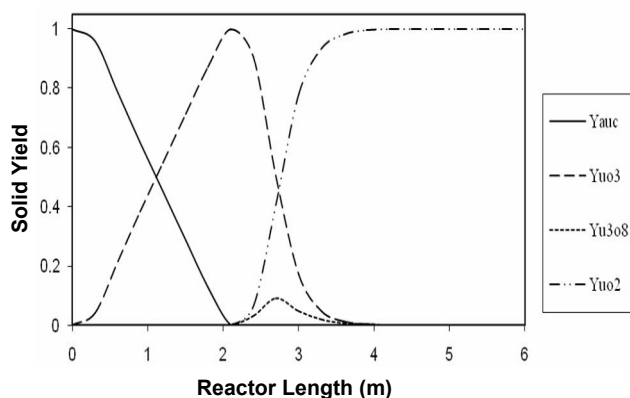
۶- نتایج و بحث

در این بخش نتایج حاصل از حل مدل ریاضی تبیین شده ارائه می‌شود. یادآوری می‌شود که به دلیل منحصر به فرد بودن نمونه‌ی نیمه‌صنعتی موجود در کشور امکان اخذ داده‌های عملیاتی برای بررسی دقت مدل در شرایط عملیاتی مختلف میسر نبوده است. لذا در این بخش و علی‌رغم نزدیک بودن شرایط عملیاتی و نتایج حاصل به شرایط عملیاتی واحد موجود در کشور تحلیل صحت و دقت نتایج صرفاً بر مبنای انتظارات علمی منتج از اصول علم مهندسی شیمی صورت گرفته است.

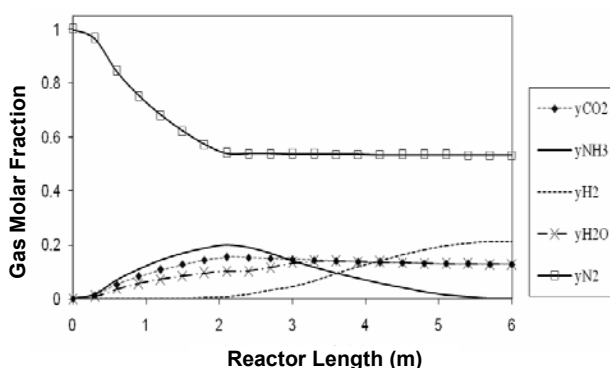
۶-۱ توزیع غلظت اجزای جامد در طول رآکتور

تغییرات بهره‌ی اجزای جامد در گیر در واکنش‌های رآکتور برحسب طول آن در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این نمودارها مشاهده می‌شود دمای فازهای گاز و جامد، پس از ورود به کوره و تبادل گرمایی با آن افزایش یافته و در دمای حدود ۴۰۰K تجزیه‌ی AUC شروع می‌شود. هم‌زمان

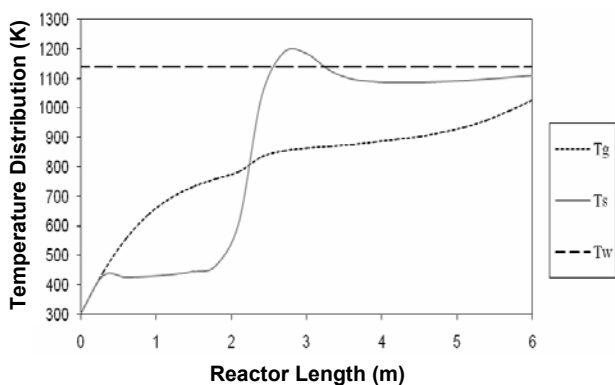
نیز تولید UO_3 ، CO_2 و NH_3 آغاز شده و افزایش می‌یابد. در این فاصله دمای فاز گاز نیز افزایش یافته و در دمای ۷۸۰K تجزیه‌ی NH_3 و تولید H_2 آغاز می‌شود. با تولید هیدروژن، واکنش‌های کاهش اول و دوم به سرعت پیش می‌روند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود تولید U_3O_8 و تبدیل آن به UO_2 آن قدر سریع است که تقریباً به صورت هم‌زمان، تولید UO_2 آغاز شده و سرعت تولید آن افزایش می‌یابد و تا اتمام UO_3 ادامه می‌یابد.



شکل ۶- تغییرات بهره‌ی جامدات برحسب طول رآکتور.



شکل ۷- تغییرات کسر مولی گاز برحسب طول رآکتور.



شکل ۸- تغییرات دمای گاز و جامد و بدنه برحسب طول رآکتور.



کسر مولی گاز CO_2 که فقط در واکنش تجزیه‌ی حرارتی AUC تولید می‌شود و در جایی به مصرف نمی‌رسد، تا پایان این واکنش افزایش می‌یابد و سپس به علت تولید گازهای نیتروژن، هیدروژن و بخارات آب به مقدار جزئی کاهش یافته و پس از اتمام تجزیه‌ی آمونیاک ثابت می‌شود. در خصوص بخارات آب نیز تغییرات به همین منوال است، با این تفاوت که پس از تجزیه‌ی کامل AUC، آب مجدداً در واکنش‌های کاهش اول و دوم تولید می‌شود. بنابراین کسر مولی آن تا اندازه‌ای افزایش می‌یابد که برآیند افزایش حاصل از تولید بخار آب و کاهش حاصل از تولید گازهای دیگر می‌باشد. این برآیند در یک نقطه به بیش‌ترین مقدار خود رسیده و سپس تا تجزیه‌ی کامل آمونیاک کاهش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌ماند.

۳-۶ توزیع دمای فاز جامد در طول رآکتور دوار

با توجه به شکل ۸ دمای جامد ورودی به رآکتور به محض ورود به رآکتور سریعاً افزایش یافته و در فاصله‌ی کوتاهی به حدود 400K می‌رسد. همان‌طور که اشاره شد در این نقطه تجزیه‌ی AUC و تولید گازهای CO_2 ، NH_3 و بخار آب آغاز می‌گردد. در این فاصله دمای گاز و جامد با شیب تقریباً ثابت افزایش پیدا می‌کند. پس از این که تجزیه‌ی AUC آغاز شد، به دلیل افزایش حجم گاز و هم‌چنین به دلیل گرماگیر بودن این واکنش، روند افزایش دمای گاز کندتر شده و افزایش دمای فاز جامد نیز تقریباً متوقف می‌شود. این روند تا اتمام واکنش ادامه داشته و پس از آن دمای جامد در فاصله‌ی کوتاهی به شدت افزایش یافته و شیب افزایش دمای گاز نیز بیش‌تر از قبل می‌شود. برای شروع واکنش‌های کاهش، دمای فاز جامد باید به حدود 600K رسیده و هم‌چنین هیدروژن نیز باید موجود باشد.

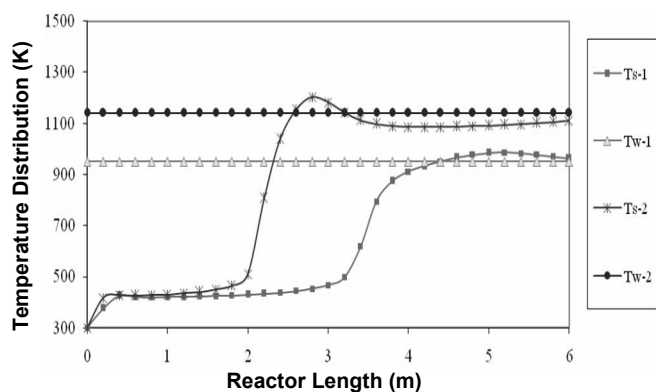
در این ناحیه از کوره که دمای فاز جامد به صورت جهشی افزایش یافته و به 600K می‌رسد، دمای فاز گاز نیز به حدود 780K رسیده و تولید هیدروژن آغاز می‌شود. به این ترتیب واکنش‌های کاهش اول و دوم به سرعت آغاز می‌شوند. این واکنش‌ها گرمازا بوده و گرمای حاصل از آن‌ها به همراه گرمای انتقال یافته از بدنه‌ی کوره باعث افزایش شدید دما در فاز جامد می‌شود، به طوری که در نقطه‌ی پیشین خود این دما از دمای بدنه‌ی کوره فراتر می‌رود. در این نقطه U_2O_8 نیز به بیش‌ترین

لذا مشاهده می‌شود که ادعای پیچ و فان [۱۷] و هم‌چنین دوسویس [۱۶] مبنی بر این که واکنش کاهش U_2O_8 به UO_2 تنها زمانی آغاز می‌شود که UO_2 اولیه به طور کامل به U_2O_8 تبدیل شده باشد و صرفاً بعد از این مرحله U_2O_8 به UO_2 تبدیل می‌شود و در دوره‌ی کاهش، UO_2 و U_2O_8 هرگز به طور هم‌زمان مشاهده نمی‌شوند، چندان صحیح نیست. به نظر می‌رسد این نوع ساده‌سازی‌ها در سینتیک واکنش‌ها منجر به بروز خطا در استفاده از مدل هسته‌ی واکنش ندادگی کوچک شونده برای مدل‌سازی واکنش‌های کاهش اول و دوم توسط دوسویس و همکارانش شده است.

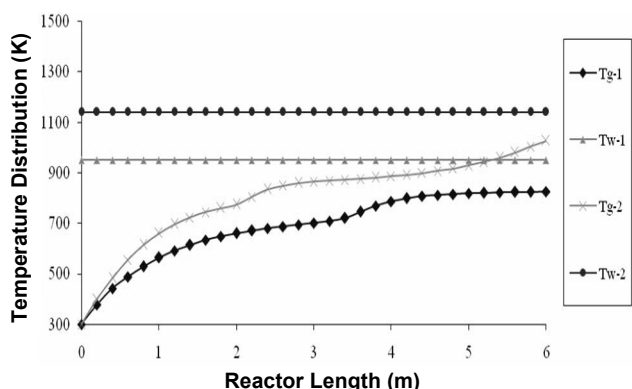
همان‌گونه که پیش‌تر و در بخش مدل‌سازی سینتیکی اشاره شد در این تحقیق فرض فوق‌تر قرار گذاشته نشده است و فقط به خاطر اندازه‌ی بسیار کوچک ذرات جامد (در حد میکرون) از مقاومت فیلم گاز و مقاومت نفوذ گاز در درون ذرات جامد صرف‌نظر شده که فرضی منطقی به شمار می‌آید. بدین ترتیب امکان پیش‌بینی غلظت تمامی اجزای جامد در طول رآکتور فراهم آمده است.

۲-۶ توزیع غلظت گازها در طول رآکتور دوار

با توجه به نتایج داده شده در شکل ۷ خوراک جامد و گاز نیتروژن ورودی به کوره بر اثر مبادله‌ی حرارت با بدنه‌ی کوره گرم می‌شوند و در دمای حدود 400K با شروع تجزیه‌ی AUC، گازهای CO_2 ، NH_3 و بخار آب تولید می‌شوند. از آن جا که نمودار شکل ۷ برحسب کسر مولی گاز رسم شده و تنها گاز ورودی نیتروژن می‌باشد لذا با تولید گازهای پیش‌گفته، کسر مولی نیتروژن کاهش می‌یابد و پس از رسیدن دمای گاز به حدود 780K و شروع شکست حرارتی آمونیاک، با تولید گاز نیتروژن، این کاهش جبران می‌شود. با شروع تجزیه‌ی آمونیاک، هیدروژن تولیدی، در واکنش‌های کاهش اول و دوم به مصرف می‌رسد. اما با توجه به استوکیومتری واکنش‌ها، نسبت تولید هیدروژن پنج برابر مصرف آن است. بنابراین کسر مولی آن افزایش می‌یابد. قابل ذکر است که با توجه به شکل ۶ تولید UO_2 قبل از تجزیه‌ی کامل NH_3 به اتمام می‌رسد، لذا، تغییرات کسر مولی هیدروژن تا تجزیه‌ی کامل آمونیاک هم‌چنان افزایش می‌یابد و بعد از آن ثابت می‌شود.



شکل ۹- تأثیر افزایش دمای بدنه‌ی کوره بر روی دمای فاز جامد.



شکل ۱۰- تأثیر افزایش دمای کوره بر روی دمای فاز گاز.

۷- نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، رآکتور دوار تولید دی‌اکسید اورانیم از تتراآمونیم اورانیل کربنات مدل‌سازی شد. یک مدل سینتیکی جدید متناسب با شرایط عملکردی رآکتور و با لحاظ نمودن هم‌زمان کلیه واکنش‌های موجود در رآکتور ارائه گردید. نتایج حاصل در خصوص شرایط عملیاتی و طراحی یک واحد نمونه، براساس اصول علمی موجود شامل قوانین پایستگی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که مدل ارائه شده قابلیت به کارگیری برای بهینه‌سازی شرایط فرایندی و طراحی رآکتور را دارا است و در صورت وجود داده‌های عملیاتی کافی می‌توان به راحتی و با اطمینان از نتایج آن در طراحی‌های بعدی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله در پایان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از زحمات و حمایت‌های بی‌دریغ علمی و اجرایی جناب آقای مهندس حمیدرضا مهاجرانی، مدیر عامل وقت تأسیسات فرآوری اورانیم ایران (UCF) ابراز می‌دارند. هم‌چنین از جناب آقای

مقدار خود رسیده، تولید آن متوقف شده و گرمای حاصل از آن نیز قطع می‌شود. در ادامه‌ی مسیر در فاز گاز آمونیاک هم‌چنان در حال تجزیه بوده و میزان نیتروژن و هیدروژن افزایش می‌یابد. هم‌چنین به خاطر اختلاف دمای نسبتاً زیاد بین فاز جامد و گاز، هر دو عامل افزایش آهنگ جریان گاز و اختلاف دما موجب افزایش انتقال گرما از فاز جامد به فاز گاز می‌شوند. بنابراین دما در فاز جامد کاهش یافته و مجدداً کم‌تر از دمای بدنه می‌شود. پس از قطع تولید تمامی گازها در کوره و ثابت ماندن میزان گاز، دوباره دمای فاز جامد و گاز افزایش می‌یابد. حال هر اندازه دمای بدنه بالاتر باشد، افزایش دمای فاز جامد نیز به همان اندازه شدیدتر بوده و در نهایت به دمای بدنه‌ی کوره خواهد رسید.

۴-۶ توزیع دمای فاز گاز در طول رآکتور دوار

با توجه به شکل ۸ و آن چه در قبل گفته شد، دمای گاز نیتروژن ورودی به کوره به علت اختلاف زیادی که با دمای بدنه کوره دارد، با شیب نسبتاً زیادی تا دمای حدود ۴۰۰ K (شروع تجزیه‌ی AUC) افزایش می‌یابد. از این نقطه به بعد شیب افزایش دما به تدریج کند می‌شود که دلیل آن تولید تدریجی گازهای NH_3 ، CO_2 و بخار آب و افزایش دبی گاز می‌باشد. هم‌چنین می‌توان مبادله‌ی حرارت بین گاز و جامد را نیز دلیل دیگر کاهش دما در این ناحیه عنوان نمود، چرا که دمای فاز جامد به دلیل گرماگیر بودن واکنش تجزیه‌ی AUC به آهستگی تغییر کرده و اختلاف دمای گاز و جامد زیاد می‌شود. این افزایش تا دمای حدود ۷۸۰ K ادامه پیدا می‌کند تا این که در این نقطه شکست حرارتی آمونیاک اتفاق می‌افتد. این واکنش به شدت گرماگیر بوده و باعث کند شدن شیب افزایش دمای گاز می‌شود. از طرف دیگر پس از شروع واکنش فوق، H_2 تولید می‌شود و واکنش‌های کاهش اول و دوم که هر دو گرمازا هستند آغاز شده و باعث افزایش شدید دمای فاز جامد می‌شوند. به این ترتیب دمای جامد بسیار بالاتر نسبت به گاز رفته و انتقال گرما از فاز جامد به فاز گاز افزایش می‌یابد، که این انتقال حرارت بخش عمده‌ای از گرمای لازم برای واکنش شکست آمونیاک را تأمین می‌کند. پس از تجزیه‌ی کامل آمونیاک و ثابت شدن آهنگ جریان فاز گاز به دلیل تبادل گرما با بدنه‌ی کوره و فاز جامد، مجدداً دمای گاز افزایش می‌یابد. اینک هر چه دمای بدنه‌ی کوره بیش‌تر باشد، فاز جامد و گاز نیز سریع‌تر به تعادل دمایی با کوره می‌رسند (شکل‌های ۹ و ۱۰).



مهندس ابوالفضل فراهانی، کارشناس ارشد کنترل و اتوماسیون آب سنگین اراک که در تهیه‌ی نسخه‌ی نهایی نرم‌افزار مدل‌سازی رآکتور مورد مطالعه همیار ما بودند سپاسگزاری می‌نمایند.

علائم و نشانه‌ها

A سطح جانبی توده‌ی گاز [m²]

A_s سطح بستر در واحد طول بستر که با گاز در تماس است [m²/m]

A_{wc} سطح داخلی دیواره‌ی کوره در واحد طول کوره که با بستر در

تماس است، [m²/m]

A_{wu} سطح داخلی دیواره‌ی کوره در واحد طول کوره که با گاز در

تماس است، [m²/m]

C_{NH₃} غلظت مولی NH₃ در توده‌ی گاز [mol/m³]

C_{ps} ظرفیت گرمایی بستر جامد [J/kg.K]

C_{pg} ظرفیت گرمایی گازها [J/kg.K]

d_{wi} قطر درونی کوره‌ی دوار [m]

E انرژی فعال‌سازی واکنش [J/mol]

E_r تابعی از خصوصیات نشر تابشی

F₀ سطح مقطع کوره‌ی دوار [m²]

f نسبت سرعت دورانی به سرعت دورانی بحرانی کوره‌ی دوار

g شتاب گرانشی زمین [m/s²]

h ضریب انتقال همرفتی حرارت [J/m².s.K]

H عمق بستر [m]

K ثابت سرعت واکنش 1/s

L طول کوره‌ی دوار [m]

θ زاویه‌ی شیب کوره نسبت به افق

ω سرعت زاویه‌ای کوره [rad/s]

ε_B تخلخل بستر 1 - ρA/ρgr

m^o آهنگ جریان جرمی [kg/s]

N سرعت دورانی کوره [rpm]

N_c سرعت دورانی بحرانی کوره (rpm)

n^o آهنگ جریان مدلی [mol/s]

R شعاع کوره‌ی دوار [m]

r سرعت واکنش [mol/m².s]

S_{bed} سطح مقطع عبور مواد جامد در کوره‌ی دوار [m²]

T دمای موضعی [K]

u_{bed} سرعت بستر در طول کوره [m/s]

v حجم [m³]

v^o آهنگ جریان حجمی [m³/s]

X درصد تبدیل

Y بهره‌ی جامد

Z محور طولی در مختصات کارتزین

حروف یونانی

α زاویه‌ی انباشتگی بستر جامد در کوره [rad]

β زاویه‌ی آرمیدن دینامیکی کوره [rad]

c_{wa} انتقال حرارت همرفت بین دیواره‌ی کوره و محیط

r_{wg} انتقال حرارت تابشی بین دیواره‌ی کوره و گاز

ε_{H₂O} ضریب نشر بخار آب

ε_{CO₂} ضریب نشر CO₂

ε_s ضریب نشر جامدات در بستر

ε_w ضریب نشر دیواره‌ی کوره

ε_g ضریب نشر گاز

τ زمان ماند جامد در درون کوره [s]

ρ_a چگالی ظاهری بستر جامد [kg/m³]

ρ_{gar} چگالی واقعی ذرات جامد [kg/m³]

ρ^{*}A چگالی مولی A، [mol/m³]

σ ثابت بولتزمن [J/m².K⁴.s] 5.669 × 10⁻⁸

φ جریان گرما در واحد طول کوره، [J/m.s]

ΔH_T^o گرمای استاندارد واکنش [J/mol]



References:

1. J.D. Sullivan, C.G. Maier, O.C. Ralston, "Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns," US Bureau of Mines, Technical Papers 384, 1-42 (1927).
2. W.C. Saeman, "Passage of solids through rotary kilns," Chem. Eng. Prog, 47, 508-514 (1951).
3. E.F. Lebas, F. Hanrot, D. Ablitzer, J.L. Houzelot, "Experimental study of residence time, particle movement and bed depth profile in rotary kilns," Can. J. Chem. Eng, 73, 173-179 (1995).
4. M.D. Heydenrych, P. Gree, A.B.M. Heesink, G.F. Versteeg, "Mass transfer in rolling rotary kilns: a novel approach," Chem. Eng. Sci, 57, 3851-3859 (2002).
5. L. Yang and B. Farouk, J & AWM A, 47, 1189-96 (1997).
6. H. Kramers and P. Crookewit, "The passage of granular solids through inclined rotary kilns," Chem. Eng. Sci, 1, 259 (1952).
7. H. Heinen, J.K. Brimacombe, A.P. Watkinson, "Experimental study of transverse bed motion in rotary kilns," Metall. Trans, 14B, 191-205 (1983).
8. A. Sass, "Simulation of the heat transfer phenomena in a rotary kiln," P.D & D, 6(4), 532-535 (1967).
9. F. Marias, H. Roustanb, Pichat, "A. Modelling of a rotary kiln for the pyrolysis of Aluminium waste," Chem. Eng. Sci, 60, 4609-4622 (2005).
10. Ortiz, Su'arez, Nelson, "Dynamic simulation of a pilot rotary kiln for charcoal activation," Comput. Chem. Eng, 29, 1837-1848 (2005).
11. F. Patisson, E. Lebas, F. Hanrot, D. Ablitzer, J.L. Houzelot, "Coal pyrolysis in a rotary kiln: Part II. Overall Model Of The Furnace," MMTB, 31B, 391-402 (2000).
12. F. Marias, "A model of a rotary kiln incinerator including processes occurring within the solid and the gaseous phases," Comput. Chem. Eng, 27, 813-825 (2003).
13. G.M. Miller, "Agglomeration drum selection and design process," Agglo. P. A. (2005).

زیر نویس‌ها

- cwg انتقال حرارت همرفت دیواره‌ی کوره با گاز
- cgs انتقال حرارت همرفت بین بستر جامد و گاز
- cws انتقال حرارت تابشی بین بستر جامد و دیواره
- rgs انتقال حرارت تابشی بین بستر جامد و گاز
- rws انتقال حرارت تابشی بین بستر جامد و دیواره
- rwa انتقال حرارت تابشی بین دیواره‌ی کوره و محیط
- elect گرمای منتقل شده به کوره توسط هیتر الکتریکی
- s جامد
- g گاز

cr واکنش شکست حرارتی آمونیاک

t.d واکنش شکست حرارتی AUS

Red 1 واکنش کاهش UO_2 به U_2O_8

Red 2 واکنش کاهش UO_2 به U_2O_8

بالانویس‌ها

Δz مربوط به جزء Δz

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Rotary Kiln
- ۲- Slipping
- ۳- Slumping
- ۴- Rolling
- ۵- Cascading
- ۶- Cataracting
- ۷- Centrifuging
- ۸- Filling Degree
- ۹- Filling Angle



- 14.V. Ramakrishnan, P.S.T. Sia, "Mathematical modeling of pneumatic char injection in a direct reduction rotary kiln," MMTB, 30B, 969-977 (1999).
- 15.Ge. Qingren, K. Shifang, K, "Study of AUC thermal decomposition kinetics in nitrogen by a non-isothermal method," Thermochimica Acta, 116, 71-77 (1987).
- 16.B. Dussoubs, J. Jourde, F. Patisson, J.L. Houzelot, D. Ablitzer, "Modeling of a moving bed furnace for the production of uranium tetrafluoride, Part 1: formulation of the model," Chem. Eng. Sci, 58, 2617-2627 (2003).
- 17.L.A.H. Page, A.G. Fane, "The kinetics of hydrogen reduction of UO_3 and U_3O_8 driven from ammonium diuranate," Inorg. Nucl. Chem, 36, 87-92 (1974).