



Short paper
مقاله کوتاه

بررسی کارایی قرص سدیم فلوراید در تله‌های شیمیایی صنایع غنی‌سازی

کیانوش کریم‌پور*^۱، سید جابر صفدری^۲، سید محمدعلی موسویان^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

۲- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

چکیده: جاذب سدیم فلوراید، که یکی از پرکاربردترین جاذب‌های مورد استفاده در صنایع غنی‌سازی اورانیوم است، بصورت اشکال پودری و قرص‌های استوانه‌ای در دسترس می‌باشد. حالت خطی-سهموی سرعت واکنش میان اورانیوم هگزاfluوراید و سدیم فلوراید در حالت پودری شکل در مقایسه با روند سهموی-لگاریتمی برای حالت قرصی شکل (به سبب کاهش ناگهانی سرعت واکنش) در نگاه نخست انتخاب پودر سدیم فلوراید به عنوان جاذب تله‌های شیمیایی را توجیه‌پذیر می‌کند. ولی باید توجه داشت که انتخاب شکل و حالت جاذب تنها با بررسی سینتیک واکنش امکان‌پذیر نمی‌باشد و برای بررسی این امر لازم است پارامترهای دیگری از جمله افت فشار و ظرفیت نهایی جذب نیز مورد توجه قرار گیرد. بر این اساس، اثرهای شکل و اندازه جاذب بر پارامترهای ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی‌ها نشان داد اگرچه در نگاه نخست اولویت استفاده با شکل پودری جاذب سدیم فلوراید است ولی کاهش افت فشار و افزایش ظرفیت جاذب در اثر افزایش اندازه ذرات مهمترین عواملی هستند که سبب می‌شوند تا در واکنش‌های کمپلکسی مانند آنچه در واکنش میان اورانیوم هگزاfluوراید و سدیم فلوراید رخ می‌دهد، جاذب‌های پودری، یا ذرات کوچکتر مورد استفاده قرار نگیرند.

واژه‌های کلیدی: سدیم فلوراید، اورانیوم هگزاfluوراید، تله شیمیایی، قرص‌های جاذب، پودر، جذب سطحی، مساحت سطحی، افت فشار

Sodium Fluoride Pellets Use in UF₆ and HF Chemical Traps

K. Karimpour*¹, S.J. Safdari², S.M.A. Mousavian¹

1- Chemical Engineering Department, Faculty of Technical University of Tehran, P. O. Box: 11365-4563, Tehran-Iran

2- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 11365-8486, Tehran-Iran

Abstract: Sodium fluoride is one of the most important adsorbents in enrichment facilities, where it is available in the form of powder and pellets. Linear and parabolic curve of the reaction between uranium hexafluoride and sodium fluoride, in the form of powder, in comparison with the parabolic curve of sodium fluoride in the form of pellets is shown that it is the best shape for the sodium fluoride adsorbents. But, it is impossible to determine these properties only by comparison of UF₆ and NaF reaction kinetics and, selecting the shape and dimension requires the study of the effects of loading and pressure drop. In this paper, effects of adsorbents shape on pressure drop and capacity is studied. Based on these studies, it was realized that as the dimension of adsorbents decreases, the active surface area increases and consequently, the final capacity of the adsorption decreases.

Keywords: Sodium Fluoride, Uranium Hexafluoride, Chemical Trap, Absorber Pellets, Powder, Adsorption, Surface Area, Pressure drop

*email: k.karimpour@nargan.com

تاریخ دریافت مقاله: ۸۶/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۷/۴/۱۹



۱- مقدمه

(محدوده فشاری پایین تر از 10^{-7} mbar) [۷ و ۸]. فشار کاری تله‌های شیمیایی در محدوده خلاء متوسط و گاهی خلاء بالا می‌باشد. در این شرایط، افت فشار و از دست دادن جریان منجر به افت خلاء و افزایش فشار سیستم شده و در نتیجه صدمه‌های جبران‌ناپذیری به سایر تجهیزات وارد می‌کند. بنابراین لازم است با انتخاب مناسب‌ترین حالت و اندازه جاذب سدیم فلوراید افت فشار ناشی از عبور سیال از روی بستر تا حد امکان کاهش یابد [۱ و ۲]. در بررسی ظرفیت جاذب، باید توجه داشت که ظرفیت جذب اسمی برای جاذب سدیم فلوراید در شرایط عملیاتی مختلف تغییرات اندکی دارد که این تغییرات اندک در مدت طولانی منجر به افزایش یا کاهش چشمگیر ظرفیت جذب نهایی می‌شوند. بنابراین با توجه به اینکه فرایند جذب سطحی در تله‌های شیمیایی، فرایندی دما ثابت است اثرهای افت فشار بر ظرفیت جاذب نیز حائز اهمیت خواهد بود [۵].

در این مقاله با مطالعه اثر اندازه و شکل جاذب بر روی سینتیک واکنش، افت فشار و میزان جذب، مناسب‌ترین حالت برای جاذب سدیم فلوراید به منظور استفاده در تله‌های شیمیایی صنایع غنی‌سازی بررسی می‌شود.

۲- سینتیک واکنش

جذب سطحی اورانیوم هگزافلوراید توسط سدیم فلوراید یک جذب سطحی شیمیایی است که در آن سدیم فلوراید طی یک واکنش کمپلکسی اورانیوم هگزافلوراید را به دام می‌اندازد. کمپلکس تشکیل شده در واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید بصورت $UF_6 \cdot xNaF$ می‌باشد که در انواع مختلف $UF_6 \cdot NaF$ [۹، ۱۰ و ۱۲]، $UF_6 \cdot 2NaF$ [۱، ۹ و ۱۱] و $UF_6 \cdot 3NaF$ [۱] ارائه شده است. با وجود این بر طبق آخرین مطالعات، شکل صحیح و واقعی کمپلکس بصورت $UF_6 \cdot 2NaF$ تعیین گردیده که ساختار آن بصورت یک هرم چهار وجهی است [۱]. این مطلب در مورد جاذبهای مختلف صدق می‌کند و تفاوت اصلی در روند واکنشی است که از آن تبعیت می‌کنند [۹ و ۱۰].

در حالت پودری، سینتیک واکنش میان سدیم فلوراید و اورانیوم هگزافلوراید تابع یکی از روندهای خطی یا سهموی است [۹].

جریان گاز خروجی از فرایند غنی‌سازی اورانیوم، مخلوطی از گازهای سبک (از قبیل HF ، He ، N_2 و ...) و اورانیوم هگزافلوراید است. جداسازی و خالص‌سازی اورانیوم هگزافلوراید از این جریان حائز اهمیت بسیار است. به همین جهت و برای جداسازی مقادیر زیاد اورانیوم هگزافلوراید از تله‌های سرد استفاده می‌شود. با وجود اینکه بخش عمده این گاز در تله‌های سرد جمع‌آوری می‌گردد، مقدار اندکی از آن هم در جریان خروجی وجود دارد که با توجه به ارزش بالای اقتصادی، تمهیدات زیست محیطی و مسائل حساسی و پادمانی لازم است که همین مقدار اندک نیز از جریان خروجی جدا شود و جریان ورودی به محیط زیست عاری از هر نوع اورانیوم باشد [۱ و ۲ و ۳]. غلظت اندک اورانیوم هگزافلوراید در این جریان (در حدود ۱ ppm) سبب شده است که فرایند جداسازی و خالص‌سازی آن با مشکلات فراوانی مواجه شود [۴]. مناسب‌ترین روش برای این منظور استفاده از فرایند جذب سطحی است [۵]. در این فرایند با استفاده از جاذب‌های سدیم فلوراید، کربن فعال و آلومینای فعال در تله‌های شیمیایی گازهای اورانیوم هگزافلوراید و هیدروژن فلوراید از جریان گازهای سبک جدا شده و جریان خروجی تا حد امکان آمایش می‌گردد [۱ تا ۶]. واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید، واکنشی همراه با تشکیل کمپلکس است که به سبب ماهیت برگشت‌پذیری، مناسب‌ترین جاذب برای جداسازی و خالص‌سازی اورانیوم هگزافلوراید از جریان گازهای سبک، از جمله سدیم فلوراید می‌باشد. این جاذب به دو صورت پودر و قرص‌های استوانه‌ای شکل و خرد شده در دسترس است. به سبب آنکه واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید یک واکنش کمپلکسی است، اندازه و حالت این جاذب تأثیر بسزایی بر ظرفیت جذب نهایی آن دارد و لازم است مورد توجه قرار گیرد [۱ و ۴].

باید توجه داشت که تله‌های شیمیایی در صنایع غنی‌سازی تحت شرایط خلاء فعالیت می‌کنند. محدوده فشار کاری در شرایط خلاء به چهار دسته تقسیم می‌شود که عبارتند از: خلاء پایین یا ابتدایی (محدوده فشار ۱ mbar تا ۱۰۰۰ mbar)، خلاء متوسط (محدوده فشار 10^{-3} mbar تا ۱ mbar)، خلاء بالا (محدوده فشار 10^{-7} mbar تا 10^{-3} mbar) و خلاء خیلی بالا



بنابراین در صورتی که بتوان F را با استفاده از آزمایش‌های تجربی و اندازه‌گیری وزنی محاسبه کرد می‌توان $f(A)$ و $f(B)$ را که حالات خطی و سهموی واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید هستند تعیین نمود [۹].

سینتیک واکنش در قرص‌ها از دو حالت سهموی و لگاریتمی تبعیت می‌کند [۱۰].

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{k}{x} & \text{(۶) حالت سهموی} \\ \frac{dx}{dt} &= ae^{-bx} & \text{(۷) حالت لگاریتمی} \end{aligned}$$

در این حالت نرخ واکنش با استفاده از رابطه (۸) محاسبه می‌شود:

$$Kt = \left(\frac{k_e}{l_1^2}\right)t = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1-F)^{2/3} - (1-F)^{1/3} \quad (۸)$$

در این رابطه با تعیین F از طریق روش‌های تجربی نیز می‌توان در نهایت حالات سهموی و لگاریتمی واکنش را تعیین نمود. بر این اساس روند واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید در حالت قرص در ابتدا روندی سهموی، سپس روندی لگاریتمی است.

۳- افت فشار

در شرایط عملیاتی تله‌های شیمیایی، افت فشار و از دست دادن جریان بسیار حائز اهمیت است. بنابراین لازم است بهترین و مناسب‌ترین حالت جاذب برای استفاده در تله‌های شیمیایی مورد بررسی قرار گیرد. متأسفانه در مقالات، اطلاعات اندکی پیرامون شرایط هیدرودینامیکی ایجاد شده به وسیله این جاذب در تله‌های شیمیایی وجود دارد؛ این در حالی است که افت فشار یکی از مهمترین پارامترها در انتخاب شکل و اندازه جاذب مورد استفاده در تله‌های شیمیایی محسوب می‌شود [۱، ۲ و ۳]. به همین جهت یک واحد نیمه صنعتی، طراحی و ساخته شد که به وسیله آن امکان اندازه‌گیری افت فشار ایجاد شده در اثر عبور سیال از درون بستر سدیم فلوراید فراهم گردید. نمای شماتیک این واحد نیمه صنعتی در شکل ۱ ارائه شده است.

$$\frac{dx}{dt} = a \quad (۱) \text{ حالت خطی}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{x} \quad (۲) \text{ حالت سهموی}$$

در روابط ارائه شده x ، ضخامت لایه کمپلکس تشکیل شده و a یک مقدار ثابت می‌باشد. ضمن اینکه t زمان انجام واکنش است. با توجه به این امر و با فرض کروی بودن ذرات پودر سدیم فلوراید، نرخ واکنش بصورت روابط (۳) و (۴) ارائه می‌شود [۹].

$$\frac{k_1 V_0}{r_1} = 1 - (1-F)^{1/3} = f(A) \quad (۳) \text{ حالت خطی}$$

$$\frac{k_2}{r_1^2} t = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1-F)^{2/3} - (1-F)^{1/3} = f(B) \quad (۴) \text{ حالت سهموی}$$

V_0 : تعداد مول جامد واکنش داده

F : جزیی از جامد که به کمپلکس تبدیل شده است

k_1 : ثابت سرعت واکنش خطی

k_2 : ثابت سرعت واکنش سهموی

r_1 : شعاع اولیه ذرات

در آزمایش‌های جدید و به کمک میکروفوتوگراف نوری مشخص گردیده که این ذرات ساختار مکعبی دارند [۱۱]. بر این اساس در روابط (۳) و (۴) پارامتر $\frac{l_1}{2}$ جایگزین r_1 می‌گردد؛ که l_1 طول هر ضلع مکعب است [۱۱]. جزیی از جامد را که به کمپلکس تبدیل شده است، می‌توان از رابطه (۵) بدست آورد [۹]:

$$F = \frac{W_t - W_0}{W_0 (M_c / 3M_0 - 1)} \quad (۵)$$

W_t : وزن نمونه در لحظه t

W_0 : وزن اولیه جاذب

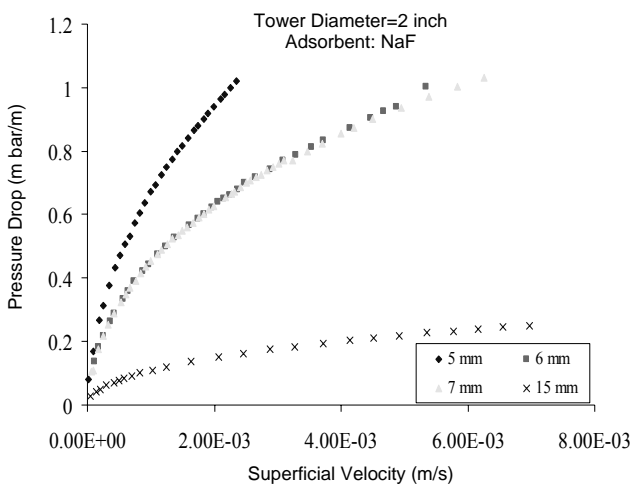
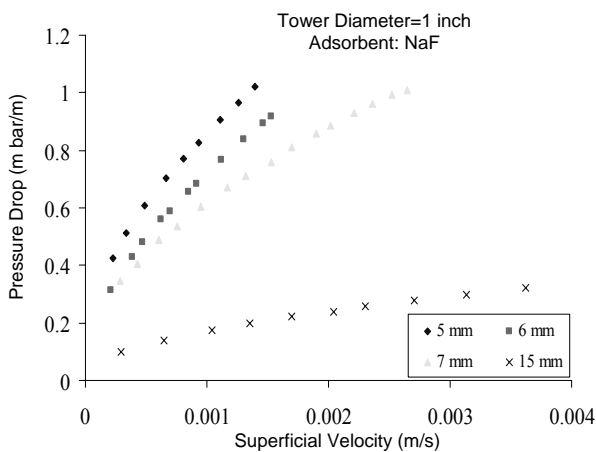
M_0 : وزن مولکولی سدیم فلوراید

M_c : وزن مولکولی کمپلکس

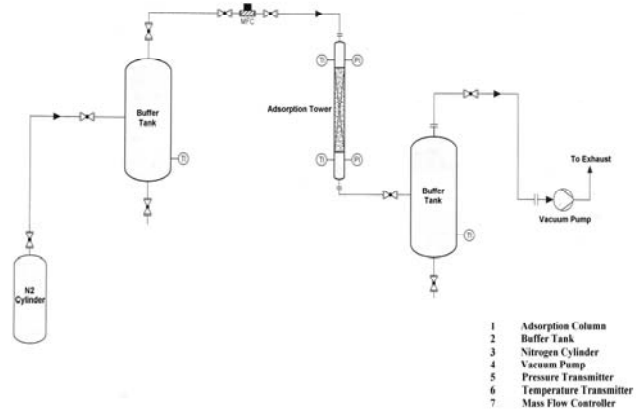


- شیرهای توپی: برای کنترل جریان عبوری از خطوط، از شیرهایی با ابعاد ۱/۲ اینچ استفاده شده است.
- جاذب سدیم فلوراید: جاذب مورد استفاده در این آزمایش بصورت قرص بوده که به روش تحت فشار تهیه می‌شوند. این قرص‌ها در ابعاد ۵، ۶، ۷ و ۱۵ میلی‌متر تهیه می‌شوند.
- در انجام آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری افت فشار از گاز نیتروژن استفاده شده و آزمایش‌ها بدون انتقال جرم انجام گرفته‌اند. گاز نیتروژن از لحاظ شیمیایی بر سدیم فلوراید بی‌اثر است؛ به همین جهت در سیستم‌های جذب شیمیایی اغلب از گاز نیتروژن به عنوان رقیق‌کننده استفاده می‌شود.

بر اساس نتایج بدست آمده در این آزمایش می‌توان نمودارهای شکل ۲ را رسم کرد. بطوری که در این شکل نشان



شکل ۲- مقایسه افت فشار برای ابعاد مختلف قرص‌های NaF در برج‌های جذب سطحی.



شکل ۱- طرح شماتیک واحد نیمه‌صنعتی ساخته شده.

در این واحد، برای تخلیه سیستم از یک پمپ خلاء استفاده شده است، و برای جلوگیری از ایجاد نوسانات فشاری نیز پیش از پمپ خلاء یک مخزن نگهدارنده قرار می‌گیرد. به این ترتیب، گاز نیتروژن، که دبی آن به وسیله یک دبی‌سنج حجمی تنظیم می‌شود، از بالا وارد ستون جذب سطحی شده و پس از عبور از روی جاذب‌ها در مخزن نگهدارنده جمع و در نهایت از طریق مسیر خروجی پمپ وارد محیط می‌شود. مشخصات اجزای اصلی این واحد در زیر ارائه شده است:

- پمپ خلاء: پمپ استفاده شده در این واحد از نوع روتاری می‌باشد که ظرفیت مکش آن $21 \text{ m}^3/\text{hr}$ است. همچنین محدوده فشاری تأمین شده به وسیله این پمپ از مرتبه 10^{-2} mbar است.
- مخزن متعادل‌کننده فشار: مخزن متعادل‌کننده فشار از جنس فولاد ضدزنگ با حجم حدود $22/5 \text{ lit}$ است.
- فشارسنج‌های خلاء: محدوده اندازه‌گیری فشار، با این فشارسنج‌های خلاء از 10^{-3} mbar تا 10 mbar می‌باشد.
- دماسنج: برای آگاهی از شرایط دمایی از دماسنج‌های با محدوده 100°C - 0°C استفاده شده است.
- دبی‌سنج: محدوده اندازه‌گیری این تجهیز $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ - 1 است که برای عبور گاز نیتروژن کالیبره شده است.
- ستون جذب: ستون‌های جذب ساخته شده برای قرارگیری در واحد نیمه‌صنعتی از جنس فولاد ضدزنگ است. طول این ستون‌ها 60 cm (با طول بستر $30\text{--}20 \text{ cm}$) و در دو قطر 1 و 2 اینچ ساخته شده‌اند.



۵- بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به مباحث مطرح شده و معادلات ارائه شده می‌توان دریافت که در حالت پودر، واکنش میان سدیم فلوراید و اورانیوم هگزافلوراید ابتدا از یک روند خطی سپس سهموی تبعیت می‌کند. از طرف دیگر واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و قرص سدیم فلوراید در ابتدا با روندی سهموی همراه بوده و بسیار سریع پیش می‌رود ولی بطور ناگهانی متوقف شده و روندی لگاریتمی طی می‌کند. اگر چه مقایسه میان سینتیک واکنش در حالت‌های پودر و قرص جاذب سدیم فلوراید استفاده از حالت پودری را توجیه‌پذیر می‌داند ولی تنها با تکیه بر این مسئله و بدون در نظر گرفتن افت فشار و ظرفیت جذب نهایی باز هم نمی‌توان اظهار نظر قطعی ارائه کرد. با توجه به آنچه در رابطه با افت فشار و ظرفیت جذب بیان شد می‌توان دریافت که هر اندازه مساحت سطح قرص کمتر باشد، میزان واکنش‌پذیری سطحی کمتر است؛ بنابراین سطح داخلی که در واقع سطح فعال جذب است بیشتر در معرض واکنش قرار گرفته و در نهایت ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش اندازه ذره و کاهش مساحت سطح، طول بستر مورد نیاز برای میزان جذب مشخص کاهش می‌یابد؛ در نتیجه افت فشار نهایی بستر نیز کاهش می‌یابد. بنابراین کاهش افت فشار و افزایش ظرفیت جذب در اثر افزایش اندازه ذرات مهمترین عواملی هستند که سبب می‌شوند تا در واکنش‌های کمپلکسی مانند آنچه در واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید رخ می‌دهد، جاذب‌های پودری یا ذرات کوچکتر مورد استفاده قرار نگیرند.

پی‌نوشت:

۱- Surface Area

داده شده است با افزایش قطر قرص‌ها افت فشار بستر نیز کاهش می‌یابد. البته این کاهش افت فشار از روند ثابتی تبعیت نمی‌کند، بطوری که با مقایسه میان روند کاهش افت فشار بین قرص‌های ۵mm و ۶mm با قرص‌های ۶mm و ۷mm مشاهده می‌شود که روند کاهش افت فشار میان قرص‌های ۵mm و ۶mm شدیدتر از قرص‌های ۶mm و ۷mm می‌باشد. در واقع نرخ افت فشار، در یک سرعت ثابت در قرص‌های با اندازه ۵mm بیشتر از نرخ افت فشار در قرص‌های ۱۵mm است.

۴- ظرفیت جاذب

علاوه بر فاکتورهای عملیاتی و شیمیایی، شکل و اندازه جاذب‌های سدیم فلوراید بر ظرفیت جذب نیز تأثیر گذارند [۲] و [۳]. در واقع ظرفیت جاذب به واسطه تعیین نرخ انتقال جزء جذب شونده به داخل جاذب و واکنش میان اورانیوم هگزافلوراید و سدیم فلوراید تعیین می‌گردد [۲]. در بسترهای ثابت، عدد رینولدز به صورت $N_{Re} = \frac{D_p G}{\mu(1 - \epsilon_B)}$ تعریف می‌شود [۲] و [۳]. در این رابطه D_p قطر مؤثر ذره یا قرص، G دبی جرمی مخلوط گاز، μ ویسکوزیته مخلوط گاز و ϵ_B تخلخل بستر جاذب می‌باشد. بنابراین افزایش قطر ذرات منجر به افزایش عدد رینولدز خواهد شد. برای تعیین رابطه میان عدد رینولدز و ضریب انتقال جرم (در ذرات جامد) اقدامات فراوانی انجام گرفته است که با توجه به این اقدامات رابطه عمومی میان ضرایب انتقال جرم و عدد رینولدز بصورت $N_{Re} = j D^{-a}$ می‌باشد [۲، ۹، ۱۰ و ۱۳]. بنابراین با افزایش قطر ذرات و در نتیجه افزایش عدد رینولدز نرخ انتقال جزء جذب شونده به داخل جاذب کاهش می‌یابد. از طرف دیگر ذراتی که مساحت سطح^(۱) بیشتری دارند (ذرات کوچکتر) بسیار واکنش‌پذیرتر از ذراتی هستند که مساحت سطح کمتری (ذرات بزرگتر) دارند. به سبب همین واکنش‌پذیری بالا در ابتدای فرایند جذب میزان بارگذاری توده‌ای اورانیوم هگزافلوراید بر روی جاذب بسیار سریع رخ می‌دهد ولی در ادامه این روند متوقف شده و روندی نزولی را طی خواهد کرد.



References:

1. R.M. Schultz, W.E. Hobbs, J.L. Norton, M.J. Stephenson, "Sorbent selection and design consideration for uranium trapping," K/ET-5025 (1981).
2. M.J. Stephenson, "A design model for dynamic adsorption of uranium hexafluoride on fixed beds of sodium fluoride," K-L-6195 (1968).
3. L.E. McNeese, "An experimental study of sorption of uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and mathematical analysis of diffusion with simultaneous reaction," ORNL-3494 (1983).
4. L.E. Mc Neese and S.H. Jury, "Removal of uranium hexafluoride from gas streams by sodium fluoride pellets," ORNL-1-281 (1964).
5. W. Johnston, "Designing fixed-bed adsorption columns," Chemical Eng. Nov. 27 (1972).
6. E.B. Munday, "Preconceptual design of the gas-phase decontamination demonstration cart," K/TCD-1076 (1993).
7. W. Umrath, "Fundamental of vacuum technology," Leybold Vacuum Ind, Cologne (1998).
8. L.N. Rozanov, "Vacuum technique," 1st ed, Taylor & Francis, London (2002).
9. F.E. Massoth and W.E. Hensel, "Kinetics of the reaction between sodium fluoride and uranium hexafluoride. I. sodium fluoride powder," J. Physic. Chem. 62 (1958).
10. F.E. Massoth and W.E. Hensel, "Kinetics of the reaction between sodium fluoride and uranium hexafluoride. II. sodium fluoride pellets and crushed pellets," J. Physic. Chem. 63 (1959).
11. J.G. Malm, H. Selig, S. Siegle, "Complex compounds of uranium hexafluoride with sodium fluoride and potassium fluoride," J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 380 (1956).
12. H.G. McIlvried and F.E. Massoth, "Effect of particle size distribution on gas-solid reaction kinetics for spherical particles," Ind. Eng. Chem. Fund. Vol. 12, No 2 (1973).
13. A.S. Gupta and G. Thodos, "Mass and heat transfer in the flow of fluids through fixed and fluidized beds of spherical particles," A.I. Ch.E. J, 8, 608 (1962).