



مدلسازی ریاضی و شبیه‌سازی تبدیل دی‌اکسید اورانیوم به هگزا فلورئورید اورانیوم و بررسی دقت مدل‌های مربوط به واکنش‌های گاز-جامد در پیش‌بینی شدت واکنش و درصد تبدیل

آرزو نیک‌سیر، امیر رحیمی*

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

چکیده: در این مطالعه واکنش فلوروراسیون ذرات دی‌اکسید اورانیوم و تبدیل آن به هگزا فلورئورید اورانیوم بر اساس مدل واکنش همگن در بخش ماده واسطه و واکنش سطحی بر روی هسته واکنش نداده مورد مدلسازی و شبیه‌سازی قرار گرفته است. این مهم به منظور اصلاح معایب و ضعف‌های مدل‌های قبلی ارائه شده که عموماً بر مبنای انجام واکنش‌های تولید (UO_2F_2) و UF_6 به ترتیب در سطح هسته واکنش نداده و سطح ماده واسطه تبیین گردیده‌اند صورت گرفته است. گرچه مدل‌های قبلی منجر به ارائه راه‌حل‌های تحلیلی برای پیش‌بینی درصد تبدیل و شدت واکنش‌ها شده‌اند، با وجود این به دلیل اهمیت پدیده نفوذ گاز در ماده حد واسطه و انجام واکنش در توده آن از یکسو و تأثیر شرایط عملیاتی مانند دما و اندازه ذرات بر توزیع غلظت گاز و شدت واکنش‌ها، نمی‌توان به نتایج آنها در کلیه دامنه‌های عملیاتی اعتماد کرد. بنابراین، معادلات حاکم بر مبنای قانون بقای جرم جزئی تبیین و برای اولین بار معادلات بدون بعدی با کاربری ویژه در حل معادلات با روش‌های عددی جهت پیش‌بینی مقادیر سرعت واکنش و محصولات میانی و نهایی واکنش بدست آمده است. مقایسه نتایج مدل با نتایج ارائه شده مربوط به پیشرفت واکنش و تغییرات درصد تبدیل مواد موجود در آن بیانگر دقت قابل قبول این مدل می‌باشد. همچنین پس از تأیید دقت مدل، تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل دمای واکنش و اندازه ذرات بر شدت واکنش و درصد‌های تبدیل مواد واسطه و نهایی، مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: واکنش‌های گاز-جامد همگن و ناهمگن، فلوروراسیون دی‌اکسید اورانیوم، مدلسازی و شبیه‌سازی

Mathematical Modeling and Simulation of Fluorination Reaction of Uranium Dioxide and Evaluation of Existing Gas-Solid Reaction Models

A. Niksiare, A. Rahimi*

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

Abstract: In this study a mathematical model is developed in order to simulate fluorination reaction of uranium dioxide leading to produce uranium hexafluoride. The model considers homogeneous reaction for intermediate solid and heterogeneous one for unreacted shrinking core. Also, this study tries to clearly show the shortcoming of those foregoing models that take surface reactions for both solids. In fact, one may not trust the accuracy of those models due to ignoring the importance of the diffusion phenomena into the intermediate solid and taking place the reaction within it. On the other hand, by neglecting the undeniable effects of operating conditions, including temperature and particle size on gas concentration distribution and reaction rates may introduce large deviations. For this mentioned purposes, the governing equations are derived on the basis of the mass conservation law and have been solved numerically. Besides, for the first time, some dimensionless equations and groups are introduced to predict the reaction rates and the amount of the main and the intermediate products for using numerical procedure. Comparing the results with the corresponding experimental ones represents the desirable accuracy of the model. After validation of the model, the effect of some operational variables such as temperature and initial particle size have been investigated on the reaction rates and the conversions.

Keywords: Gas-Solid Reaction, Fluorination of Uranium Dioxide, Mathematical Modeling and Simulation

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



۱- مقدمه

واکنش‌های گاز-جامد، واکنش‌هایی هستند که کاربردهای فراوانی در صنایع شیمیایی، پتروشیمی، معدنی و متالورژی دارند. این واکنش‌ها در تقسیم‌بندی کلی به دو بخش همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. اگر واکنش روی سطح جامد اتفاق افتد واکنش از نوع ناهمگن است. واکنش همگن واکنشی است که مصرف ماده جامد در تمام ضخامت آن و متناسب با شدت نفوذ جزء گازی صورت می‌گیرد [۱]. با توجه به تفاوت‌های غیرقابل پیش‌بینی واکنش‌های گاز-جامد، انتخاب مدل مناسب برای این نوع واکنش‌ها بسیار حائز اهمیت است و بستگی به شناخت و درک صحیح از نوع واکنش و فیزیک سیستم مورد مطالعه دارد. به دلیل گستره بیشتر واکنش‌های ناهمگن، مدل‌های پیشنهاد شده در این زمینه از اهمیت بیشتری برخوردارند. به طور کلی مدل‌های ریاضی ارائه شده در این زمینه به دو دسته تقسیم می‌شوند:

- مدل هسته کوچک‌شونده که در طی آن اندازه کلی ذره ثابت باقی می‌ماند و تنها ماهیت جامد تغییر می‌کند.
- مدل ذره کوچک‌شونده که در آن همزمان با انجام واکنش اندازه کلی ذره نیز کاهش می‌یابد [۱].

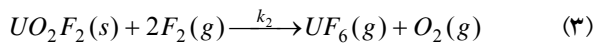
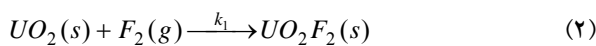
در پاره‌ای از اوقات استفاده از مدل‌های موجود به دلیل فرضیات ساده‌کننده و نسبتاً غیرواقعی آنها مناسب به نظر نمی‌رسد. به عنوان مثال اگر واکنش صورت گرفته بسیار سریع باشد گرمای آزاد شده سبب توزیع دما درون ذره، یا بین ذره و سیال می‌گردد که سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین در مواردی که واکنش در توده جامد، نه تنها روی سطح حد واسط خاکستر و جامد تازه صورت گیرد مدل‌های موجود ضعیف هستند [۲]. این واکنش‌ها ممکن است کاتالیستی و یا غیرکاتالیستی باشند، گرچه به لحاظ فیزیکی و مکانیسم‌های انتقال، تفاوت اساسی در مدل ریاضی آنها وجود ندارد.

واکنش‌های گاز-جامد اساس بسیاری از تبدیلات شیمیایی و عملکرد رآکتورهای موجود در صنعت فراوری اورانیوم می‌باشند. از جمله این فرایندها می‌توان به فلوتوراسیون دی‌اکسید اورانیوم UO_2 برای تولید هگزافلورید اورانیوم UF_6 اشاره کرد. فرایند فلوتوراسیون UO_2 شامل دو مرحله واکنش متوالی است که در مرحله اول، واکنشگر گازی فلوتور با جامد UO_2

واکنش کرده و ماده واسطه فلوتورید اورانیوم (UO_2F_2) که یک جامد متخلخل است تشکیل می‌شود. این ماده در مرحله بعد با گاز فلوتور واکنش می‌کند و محصول گازی UF_6 تشکیل می‌شود. بنابراین واکنش اصلی به صورت زیر قابل بیان است:



بطوری که بیان شد، این واکنش به دو مرحله متوالی تفکیک می‌شود [۳ و ۴]:



Ogata و همکاران [۳ و ۵] این فرایند گاز-جامد را مورد مدلسازی ریاضی قرار داده‌اند. در مدل ارائه شده واکنش‌های (۲) و (۳) به صورت ناهمگن، به ترتیب بر روی سطح هسته واکنش نداده UO_2 و جامد UO_2F_2 صورت می‌گیرند. بر اساس این مدل پس از تشکیل جامد متخلخل UO_2F_2 بر اثر واکنش (۲) واکنشگر گازی فلوتور به دو بخش تقسیم می‌شود: بخشی از آن روی سطح خارجی UO_2F_2 واکنش داده و UF_6 تولید می‌کند و بخش دیگر به درون توده UO_2F_2 نفوذ کرده و پس از رسیدن به سطح UO_2 با آن واکنش می‌دهد. در نتیجه گاز F_2 بدون اینکه با توده UO_2F_2 واکنش دهد درون آن نفوذ می‌کند، اما این فرضیه به دلیل فیزیک خاص سیستم خالی از اشکال نیست. چنانچه سرعت نفوذ گاز F_2 درون UO_2F_2 نسبت به سرعت واکنش روی سطح خارجی آن مقداری ناچیز باشد می‌توان فرض ناهمگن بودن واکنش F_2 و UO_2F_2 را پذیرفت. در صورتیکه در گزارش Ogata [۳ و ۵] این نسبت در حدود ۲۰۰ معرفی شده است که سبب تقویت فرضیه انجام واکنش در توده UO_2F_2 علاوه بر روی سطح خارجی آن می‌گردد و نادرست بودن فرضیه بکاربرده شده را تأیید می‌کند. لذا به نظر می‌رسد این مدل صرفاً به منظور ارائه یک راه حل تحلیلی یا استفاده از مدل‌های ساده ارائه شده است و به لحاظ عدم تطبیق با فیزیک واقعی سیستم چندان قابل استناد نباشد.



۲- مدلسازی ریاضی

بطوری که پیشتر متذکر شده‌ایم، در این بخش معادلات حاکم بر اساس مدل ناهمگن برای واکنش UO_2 و F_2 و مدل همگن برای واکنش UO_2F_2 و F_2 تبیین می‌شوند. بدین منظور توزیع غلظت گاز F_2 در المانی کروی از توده UO_2F_2 با استفاده از قانون بقای جرم جزیی برای گاز فلونور به صورت زیر بیان می‌شود.

$$N_A(4\pi r^2)\Big|_{r+\Delta r} - N_A(4\pi r^2)\Big|_r - r_{A_2}(4\pi r^2 \Delta r)a = \varepsilon(4\pi r^2 \Delta r) \frac{dC_A}{dt} \quad (۴)$$

در این معادله r_{A_2} به صورت مول F_2 مصرف شده بر واحد سطح UO_2F_2 در واحد زمان تعریف می‌شود. α سطح ویژه جامد متخلخل UO_2F_2 و ε تخلخل آن است. با صرف نظر از تأثیر حرکت توده به دلیل تخلخل بسیار کم UO_2F_2 بر شار نفوذ گاز فلونور، شار مولی انتقال جرم N_A به صورت رابطه زیر بکار می‌رود.

$$N_A = D_{eff} \frac{dC_A}{dr} \quad (۵)$$

که D_{eff} ضریب نفوذ موثر F_2 در توده UO_2F_2 است. با جایگذاری رابطه (۵) در معادله (۴) و با توجه به اینکه واکنش‌های یاد شده از نوع درجه اول هستند [۳]، معادله (۴) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r}) - \frac{k_2 a}{D_{eff}} C_A = \frac{\varepsilon}{D_{eff}} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (۶)$$

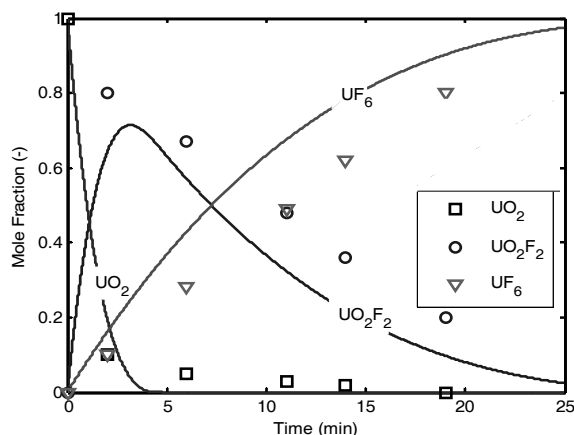
معادله (۶) یک معادله دیفرانسیل جزیی است که برای حل آن نیاز به دو شرط مرزی و یک شرط اولیه است. شرایط مرزی عبارتند از:

$$at \ r = r_c \quad : \quad D_{eff} \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=r_c} = k_1 C_A \Big|_{r=r_c} \quad (۷)$$

در مقاله اخیر نویسندگان، این مدل پیشنهادی با اعمال دقیق فرضیات و داده‌های اولیه ارائه شده توسط محققان یاد شده مورد بررسی قرار گرفته و عدم صحت تطابق کامل نتایج مندرج در این گزارش با داده‌ها و نتایج تجربی ارائه شده توسط Yahata و Iwasaki [۴] و Sakurai [۶] به اثبات رسیده است [۷].

برای توضیح بیشتر به بخشی از نتایج به دست آمده از مدل Ogata [۳ و ۵] که در مقاله اخیر نویسندگان مورد بازبینی و بازنمایی قرار گرفته است اشاره می‌شود. شکل ۱ نتایج حاصل از مدل مذکور را برای کسر مولی مواد مختلف نشان می‌دهد. این نتایج با مقادیر آزمایشگاهی و تجربی ارائه شده توسط Sakurai [۶] مورد مقایسه قرار گرفته است. همانگونه که در شکل ۱ دیده می‌شود تطابق قابل قبولی بین این مقادیر وجود ندارد که ضعف مدل مذکور را در پیش‌بینی شدت واکنش‌ها و درصد تبدیل نشان می‌دهد.

لازم به ذکر است که در کلیه مطالعات صورت گرفته موجود در زمینه مدلسازی واکنش‌های گاز-جامد [۸، ۹ و ۱۰] و فرایند فلونوراسیون دی‌اکسید اورانیوم [۱۱] نیز اساساً از فرضیه ناهمگن بودن واکنش‌ها استفاده شده است که در نتیجه، این مدل‌ها در بسیاری از موارد دچار ضعف در پیش‌بینی دقیق رفتار واکنش می‌باشند. لذا هدف از این مطالعه ارائه یک مدل ریاضی دقیق و کارآمد جهت پیش‌بینی درصد تبدیل و شدت واکنش فلونوراسیون UO_2 است. بدین لحاظ واکنش تولید UO_2F_2 به صورت ناهمگن و واکنش مصرف آن از نوع همگن در نظر گرفته شده و معادلات ریاضی بر اساس قانون بقای جرم به دست آمده است.



شکل ۱- مقایسه کسر مولی UO_2 ، UO_2F_2 و UF_6 محاسبه شده از مدل واکنش ناهمگن با مقادیر تجربی.



$$\xi = \frac{r}{R_0} \quad ; \quad \tau = \frac{tD_{eff}}{\varepsilon R_0^2} \quad ; \quad C^* = \frac{C_A}{C_{Ab}} \quad (10)$$

در این معادلات ξ شعاع بدون بعد، τ زمان بدون بعد واکنش و C^* غلظت بدون بعد است. در نتیجه فرم بدون بعد زیر برای معادله بقای جرم جزئی گاز فلوئور حاصل می‌شود:

$$\xi^2 \frac{\partial^2 C^*}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial C^*}{\partial \xi} - \eta \xi^2 C^* = \xi \frac{\partial C^*}{\partial \tau} \quad (11)$$

در این رابطه پارامتر بدون بعد η به صورت $\eta = k_2 R_0^2 a / D_{eff}$ می‌باشد. همانطور که دیده شد شرایط مرزی برای حل معادله فوق به دلیل ماهیت متحرک آنها و نیز وابستگی به توزیع غلظت که مجهول است از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. لذا شرایط مرزی نیز به فرم پارامترهای بدون بعد هستند و به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$at \quad \xi = \xi_c \quad : \quad \left. \frac{dC^*}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_c} = \frac{R_0 k_1}{D_{eff}} C^* \Big|_{\xi=\xi_c} \quad (12)$$

$$at \quad \xi = \xi_R \quad : \quad \left. \frac{dC^*}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_R} = \frac{R_0 k_g}{D_{eff}} (1 - C^* \Big|_{\xi=\xi_R}) \quad (13)$$

k_g ضریب انتقال جرم خارجی F_2 می‌باشد که از رابطه Ranz و Marshall [۱۲] حساب می‌شود. مقدار این ضریب تابع اندازه ذره و شرایط حرکتی سیال اطراف آن است به طوریکه بسته به رژیم حرکتی سیال اطراف ذره مقدار آن متناسب با $d_p^{-1/2}$ تا d_p^{-1} می‌باشد. برای یک ذره منفرد کوچک که در یک سیال ساکن تبادلات جرمی انجام می‌دهد می‌توان فرض کرد $Sh = 2$ است و رابطه زیر به دست می‌آید [۱۲]:

$$k_g = \frac{D_{Ag}}{R} \quad (14)$$

که در آن R شعاع لحظه‌ای ذره است. معادله تغییر ابعاد هسته واکنش نداده UO_2 با برابر قراردادن نرخ مصرف جامد UO_2 و گاز F_2 روی سطح آن به این صورت به دست می‌آید:

$$at \quad r = R \quad : \quad k_g (C_{Ab} - C_A|_{r=R}) = D_{eff} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad (8)$$

r_c و R به ترتیب شعاع لحظه‌ای هسته واکنش و شعاع لحظه‌ای کل جامد و k_g ضریب انتقال جرم خارجی گاز فلوئور است. باید توجه داشت که مقادیر تمام پارامترهای قید شده در معادلات (۷) و (۸) با گذشت زمان تغییر می‌کنند. گرچه این معادلات در هر زمان صادق بوده و براساس قانون بقای جرم قابل استفاده‌اند. بر طبق شرط مرزی اول، نرخ نفوذ گاز F_2 روی سطح هسته‌ای که واکنش نداده UO_2 برابر با نرخ مصرف آن بر اثر واکنش است. بطوری که مشاهده می‌شود به دلیل ناهمگن بودن، اثر آن در شرایط مرزی ظاهر شده است در حالیکه تأثیر واکنش همگن (۳) در معادله اصلی حاکم، بر اساس قانون بقای جرم جزئی دیده می‌شود.

شرط مرزی دوم بیان می‌کند که سرعت نفوذ گازی که مقاومت خارجی انتقال جرم در فضای اطراف ذره را پشت سر گذاشته است برابر با نرخ نفوذ آن بر روی سطح خارجی ذره است. هر دو شرط مرزی با تغییر اندازه r_c و R نسبت به زمان تغییر مکان می‌دهند که در حل معادله نیاز به توجه ویژه‌ای در این زمینه خواهد بود. به عبارت دیگر مسأله مورد بررسی یک مسأله با شرایط مرزی متحرک (Moving Boundary) می‌باشد که نیازمند بیان روابطی برای محاسبه مقادیر مرزی است.

برخلاف مدل پیشنهادی Ogata و همکاران [۳ و ۵] که غلظت گاز F_2 روی سطح هسته واکنش نداده و سطح خارجی ذره را مقادیری ثابت و به ترتیب برابر با C_{Ac} و C_{As} در نظر می‌گیرد در این مدل غلظت گاز روی سطوح مذکور نسبت به زمان متغیر در نظر گرفته می‌شود.

$$at \quad t = 0 \quad : \quad C_A = 0 \quad (9)$$

برای سادگی حل و جامعیت بررسی و تحلیل نتایج، معادله (۶) با استفاده از پارامترهای بی‌بعد به صورت یک معادله بدون بعد بیان می‌شود.



در این رابطه θ پارامتری بدون بعد است که به این صورت بیان می‌شود:

$$\theta = \frac{3 k_2 a R_0^2}{2 D_{eff}} \frac{C_{Ab} \varepsilon}{\rho_{UO_2 F_2} (1 - \varepsilon)} \Delta \tau \quad (20)$$

پس از حل معادله (۱۱) به همراه شرایط مرزی و شرط اولیه آن و تعیین توزیع غلظت گاز F_2 لازم است مقادیر جرمی مواد مورد نظر حساب شوند. جرم مولی جامد UO_2 به صورت لحظه‌ای با تعیین شعاع لحظه‌ای آن به صورت زیر حساب می‌شود:

$$m_{UO_2} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \rho_{UO_2} \quad (21)$$

با توجه به معادله (۱۸) جرم $UO_2 F_2$ به صورت زیر قابل محاسبه می‌باشد:

$$m_{UO_2 F_2} = \frac{4}{3} \pi (R^3 - r_c^3) (1 - \varepsilon) \rho_{UO_2 F_2} \quad (22)$$

ماده UF_6 که محصول اصلی واکنش است بنابر واکنش (۳) برابر با مقدار $UO_2 F_2$ تبدیل شده در طول واکنش می‌باشد. لذا می‌توان نوشت:

$$m_{UF_6} = \sum_{t=0}^t \left[\sum_{i(r=r_c)}^{i(r=R)} \frac{1}{2} k_2 C_{Ai} (4\pi r_i^2 \Delta r) a \right] \Delta t \quad (23)$$

همچنین کسر وزنی نمونه UO_2 به صورت نسبت وزن کل جامد به وزن اولیه آن به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{w}{w_0} = \frac{(4/3\pi)(R^3 - r_c^3)(1 - \varepsilon)\rho_{UO_2 F_2} + (4/3\pi)(r_c^3)\rho_{UO_2}}{(4/3\pi)(R_0^3)\rho_{UO_2}} \quad (24)$$

با فرض برابر بودن چگالی مواد جامد [۵] و در قالب پارامترهای بدون بعد رابطه (۲۴) به صورت زیر قابل بیان است:

$$\frac{w}{w_0} = (\xi_R^3 - \xi_c^3)(1 - \varepsilon) + \xi_c^3 \quad (25)$$

$$\frac{dm_{UO_2}}{dt} = (4\pi r_c^2) k_1 C_A |_{r=r_c} \quad (15)$$

در نتیجه:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{k_1 C_A |_{r=r_c}}{\rho_{UO_2}} \quad (16)$$

رابطه (۱۶) به صورت بی‌بعد زیر قابل ساده‌سازی است:

$$\frac{d\xi_c}{d\tau} = \frac{\varepsilon C_{Ab}}{\rho_{UO_2}} \frac{k_1 R_0}{D_{eff}} C^* |_{\xi=\xi_c} \quad (17)$$

همچنین ضروری است نحوه تغییر اندازه شعاع خارجی ذره، R در هر لحظه حساب شود. بدین لحاظ و با استفاده از این مفهوم که مقدار $UO_2 F_2$ در هر لحظه برابر با کل مقدار تولید شده منهای مقدار مصرف شده آن است و از سویی مقدار تولید شده $UO_2 F_2$ برابر با مقدار مصرف شده UO_2 است می‌توان رابطه زیر را برای تعیین مقدار $UO_2 F_2$ در هر لحظه بکار برد:

$$\frac{4}{3} \pi (R^3 - r_c^3) (1 - \varepsilon) \rho_{UO_2 F_2} = \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - r_c^3) \rho_{UO_2} - \sum_{t=0}^t \sum_{i(r=r_c)}^{i(r=R)} \frac{1}{2} k_2 C_{Ai} (4\pi r_i^2 \Delta r) a \Delta t \quad (18)$$

عبارت اول سمت راست معادله (۱۸) مقدار مصرف UO_2 و عبارت دوم مقدار تولید $UO_2 F_2$ می‌باشد. در واقع عبارت دوم بیانگر کل مصرف $UO_2 F_2$ به صورت تجمعی در لایه‌های مختلف آن می‌باشد. از این معادله می‌توان به صورت سعی و خطا برای یافتن تغییرات لحظه‌ای شعاع R استفاده کرد. معادله (۱۸) با استفاده از پارامترهای بدون بعد به شکل زیر قابل ساده‌سازی است:

$$\xi_R = \left[\xi_c^3 + \frac{1 - \xi_c^3}{1 - \varepsilon} - \theta \sum_{t=0}^t \sum_{i(r=r_c)}^{i(r=R)} C_i^* \xi_i^2 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

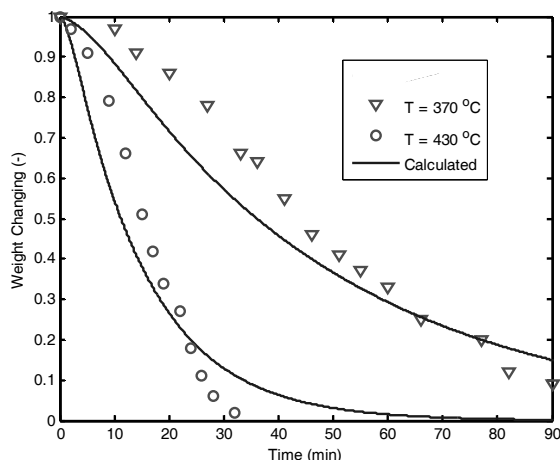


همچنین در مورد حل عددی معادله (۱۱) فرض می‌شود در ابتدای انجام واکنش لایه‌ای از UO_2F_2 با ضخامت بدون بعد 0.02 وجود دارد. این فرض به منظور ساده‌تر شدن حل عددی این معادله به دلیل وجود شرایط مرزی متحرک و همچنین برای استفاده از شرط اولیه (معادله ۹) بکار برده می‌شود. جدول ۱ داده‌های اولیه برای حل معادله و تعیین درصد تبدیل را نشان می‌دهد.

علاوه بر این سطح ویژه UO_2F_2 برابر $(m^2/m^3) \times 10^5 \times 6$ و تخلخل آن 0.05 می‌باشد [۴].

۴- تحلیل نتایج حل معادلات

در شکل ۲ تغییرات وزنی نمونه UO_2 در طول زمان ترسیم شده است. مقادیر حساب شده با استفاده از رابطه (۲۵) و در دو دمای $370^\circ C$ و $430^\circ C$ بدست آمده‌اند. با افزایش دما ذره جامد ظرف مدت کوتاهی به تبدیل کامل دست می‌یابد. مقادیر حساب شده در توافق نسبتاً مناسبی با مقادیر تجربی ارائه شده توسط Yahata و Iwasaki [۴] می‌باشند.



شکل ۲- مقایسه تغییرات کسر وزنی نمونه UO_2 محاسبه شده با مقادیر تجربی [۴].

جدول ۱- داده‌های اولیه برای تعیین درصد تبدیل.

$T (^{\circ}C)$	$D_{eff} (m^2/s)$	$k_1 (m/s)$	$k_2 (m/s)$	$R_0 (m)$	مرجع
۴۵۰	$1/0 \times 10^{-7}$	$2/8 \times 10^{-4}$	$7/6 \times 10^{-5}$	$6/7 \times 10^{-6}$	[۶]
۴۳۰	$1/0 \times 10^{-7}$	$1/9 \times 10^{-4}$	$5/3 \times 10^{-5}$	$7/8 \times 10^{-6}$	[۴]
۳۷۰	$1/0 \times 10^{-7}$	$5/1 \times 10^{-5}$	$1/5 \times 10^{-5}$	$7/8 \times 10^{-6}$	[۴]

همچنین k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت واکنش‌های (۲) و (۳) بوده که به صورت زیر تابع دمای واکنش T می‌باشد [۳]:

$$k_1 = \exp\left(-\frac{9860}{T} + 5.46\right) \quad (26)$$

$$k_2 = \exp\left(-\frac{9450}{T} + 3.59\right) \quad (27)$$

لازم به ذکر است که به دلیل اندازه بسیار کوچک ذرات مورد مطالعه از وجود توزیع دما درون توده ذره صرف‌نظر شده و مدلسازی در دمای ثابت صورت پذیرفته است.

۳- روش حل معادلات

معادله (۱۱) به دلیل متحرک بودن شرایط مرزی آن به طریق عددی و با روش ضمنی و به کمک روش تفاضلات محدود حل شده است. در ابتدا دامنه حل معادله شبکه‌بندی شده و در حالیکه با انجام واکنش‌های (۲) و (۳) مرزهای سیستم و در نتیجه شبکه‌بندی آن تغییر می‌کند این تغییرات لحاظ گردیده است. روشی که در این مطالعه به کار برده شده بر پایه فرض تغییرات پلکانی دامنه حل برای پرهیز از کاربرد روش‌های میانمایی بین نقاط گسسته استوار است. در واقع فضای ذره جامد به صورت منظم شبکه‌بندی شده و تا زمانی که مصرف تجمعی ذره جامد به اندازه یک بازه مکانی ($\Delta \xi$) اتفاق نیفتاده است شبکه گسسته حفظ می‌شود. پس از آن برحسب تولید یا مصرف UO_2F_2 به ترتیب یک گره به گره‌های موجود اضافه و یا از آنها کم می‌شود. اگر $\Delta \xi$ به قدر کافی کوچک انتخاب شود خطای ناشی از روش فوق به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. بدین لحاظ برای حل معادله به صورت عددی، ذره UO_2 به 100 گره با فاصله بدون بعد 0.01 تقسیم‌بندی شده است.



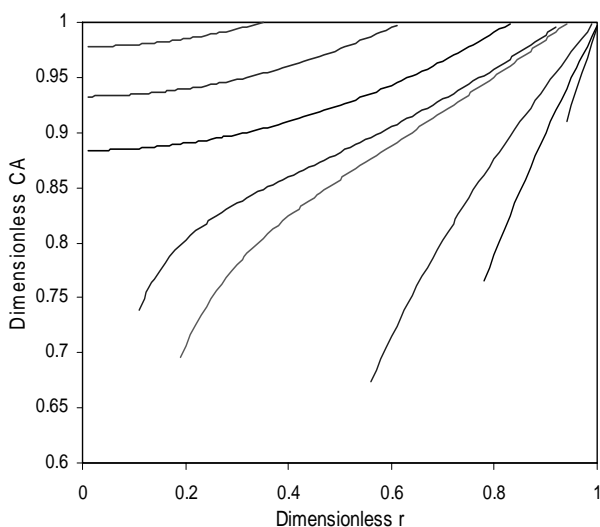
کرد. در جدول ۲ مقدار کسر خطاهای حساب شده برای دو مدل مورد بحث ارائه شده است.

بطوری که در جدول ۲ مشاهده می‌شود خطای متوسط کسر مولی اجزاء حساب شده از مدل پیشنهادی (واکنش ناهمگن برای مصرف UO_2F_2) ۲۱/۷۶٪ و خطای نتایج مدل واکنش‌های همگن ۳۳/۵۶٪ می‌باشد. با توجه به کاهش قابل ملاحظه خطای مدل پیشنهادی نسبت به مدل قبلی می‌توان نتیجه گرفت که مدل پیشنهادی قادر است با دقت قابل قبولی فرایند فلوتوراسیون دی‌اکسید اورانیوم را پیش‌بینی کند.

در شکل ۴ توزیع غلظت گاز F_2 درون توده UO_2F_2 در دمای $800^\circ C$ برای زمان‌های مختلف ترسیم شده است.

جدول ۲ - کسر خطای مقادیر حساب شده و تجربی [۶] کسر مولی اجزاء مختلف از دو مدل همگن و ناهمگن [۳، ۵ و ۷].

e_j (به صورت کسر)		زمان (min)
مدل ناهمگن	مدل همگن	
۰/۰۴۸۵	۰/۲۹۲۷	۲
۰/۳۳۸۴	۰/۴۳۲۶	۶
۰/۳۳۷۲	۰/۴۱۹۸	۱۱
۰/۳۳۳۵	۰/۴۰۰۵	۱۴
۰/۰۳۰۶	۰/۱۳۲۸	۱۹
۰/۲۱۷۶	۰/۳۳۵۶	میانگین



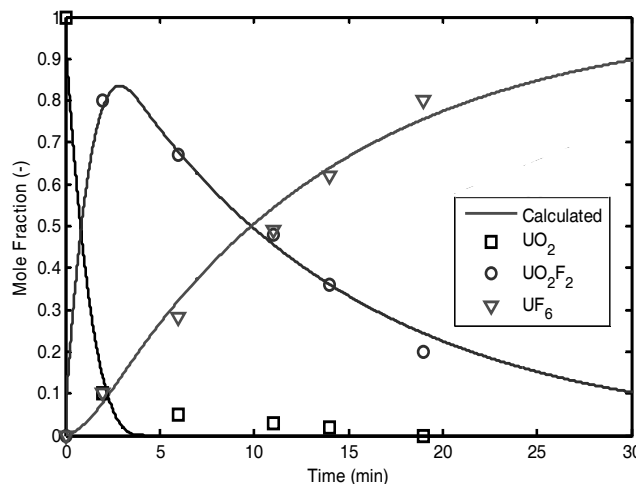
شکل ۴ - تغییرات اندازه هسته واکنش نداده و محصول میانی و توزیع غلظت گاز F_2 در فضای ماده واسطه در دمای $800^\circ C$ و زمان‌های مختلف.

شکل ۳ تغییرات کسر مولی UO_2 ، UO_2F_2 و UF_6 در زمان‌های مختلف و در دمای $450^\circ C$ را نشان می‌دهد. کسر مولی UO_2 در کمتر از ۴ دقیقه به صفر می‌رسد در حالیکه کسر مولی UO_2F_2 در لحظات ابتدایی واکنش به مقدار بیشینه‌ای در حدود ۰/۸ افزایش می‌یابد. در اینجا مقدار UO_2F_2 به حدی رسیده است که با گاز F_2 وارد واکنش شود و از این پس محصول UF_6 تولید می‌گردد. همچنین نتایج بدست آمده با مقادیر تجربی مورد مقایسه قرار گرفته‌اند و همانطور که از تطابق نسبتاً مناسب این دو در شکل ۳ دیده می‌شود فرضیه وجود واکنش در توده UO_2F_2 نتایج قابل قبولی را به همراه داشته است.

به منظور انجام مقایسه بین نتایج حاصل از مدل ناهمگن و مدل همگن درصد خطای هر دو مدل نسبت به مقادیر تجربی محاسبه شده است. درصد خطا از رابطه زیر حساب می‌شود:

$$e_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_{i,calc} - y_{i,exp})^2}{y_{i,exp}^2} \quad (28)$$

که در آن، $y_{i,calc}$ کسر مولی حساب شده جزء i ، $y_{i,exp}$ مقدار تجربی کسر مولی جزء i ، هر دو در زمان t و N تعداد اجزاء است. در این صورت e_j مقدار خطای متوسط کسر مولی اجزاء مختلف در زمان t است و برای تعیین خطای کل باید میانگین مقادیر e_j به دست آمده در زمان‌های مختلف، را معین

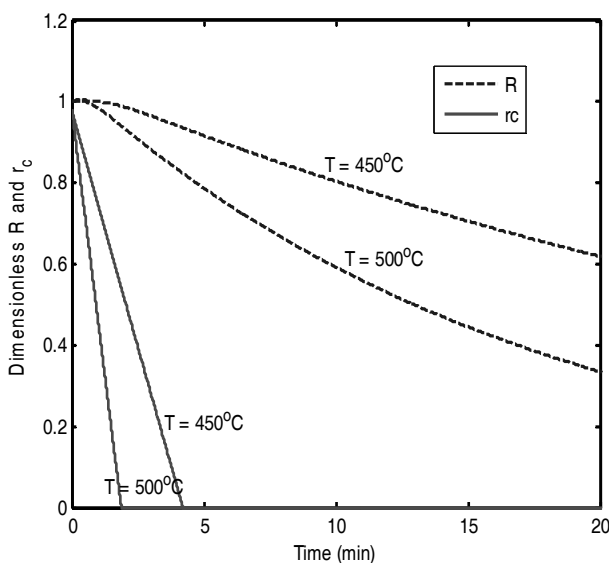


شکل ۳ - مقایسه کسر مولی UO_2 ، UO_2F_2 و UF_6 محاسبه شده با مقادیر تجربی ارائه شده توسط Sakurai [۶].



کنترل‌کننده اصلی فرایند انتقال می‌باشد. لذا به نظر می‌رسد فرض انجام واکنش دوم تنها در سطح خارجی UO_2F_2 که در مدل‌های قبلی مورد استفاده بوده چندان معتبر نیست.

در شکل ۵ تغییرات شعاع خارجی ذره R و شعاع هسته واکنش نداده r_c نسبت به زمان در دو دمای $450^\circ C$ و $500^\circ C$ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در دمای $450^\circ C$ شعاع هسته واکنش نداده پس از گذشت حدود ۴ دقیقه از آغاز واکنش به صفر می‌رسد و پس از این زمان تنها UO_2F_2 با گاز فلئور و واکنش داده و UF_6 تولید می‌شود. با توجه به معادلات (۲۶) و (۲۷) در دمای مذکور سرعت واکنش (۲) تقریباً ۴ برابر سرعت واکنش (۳) است بنابراین همواره لایه‌ای از UO_2F_2 وجود خواهد داشت که در شکل ۵ مشخص است. همچنین با توجه به این شکل در لحظات ابتدایی واکنش حجم کلی ذره ثابت باقی مانده و ذره در این دوره تنها تغییر ماهیت می‌دهد. همچنین در شکل ۵ سعی شده است اثر تغییرات دما بر روی سرعت واکنش‌ها و روند کاهش حجم جامدات نشان داده شود. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش دما، سرعت انجام واکنش‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد در حالی که واکنش مصرف جامد UO_2 حساسیت بیشتری به دما نشان می‌دهد. در واقع با توجه به سرعت انجام واکنش‌ها انتظار می‌رود در دماهای بالا جامد UO_2 در مدت بسیار کوتاهی به اتمام برسد.



شکل ۵- تغییرات شعاع بدون بعد هسته واکنش نداده و ذره بر حسب زمان.

نمودارهای رسم شده بین دو حد $\xi = \xi_c$ و $\xi = \xi_R$ به دست آمده‌اند. در آغاز واکنش شعاع خارجی بدون بعد ذره برابر یک ($\xi_R = 1$) و سطح هسته واکنش نداده بسیار نزدیک به سطح خارجی ذره می‌باشد. در این حالت توزیع غلظت تقریباً به صورت خطی تا سطح هسته واکنش نداده تغییر می‌کند. مقدار k_1/k_2 در دمای $800^\circ C$ با استفاده از روابط (۲۶) و (۲۷) برابر $4/43$ می‌باشد بنابراین سرعت کاهش اندازه هسته واکنش نداده بسیار بیشتر از سرعت کاهش اندازه کلی ذره است. در نتیجه با گذشت زمان شعاع هسته واکنش نداده با سرعت بیشتری نسبت به شعاع خارجی ذره کاهش می‌یابد که در شکل ۴ قابل مشاهده است. با شروع واکنش و افزایش ضخامت لایه ماده واسطه مقاومت نفوذ گاز F_2 درون توده ماده واسطه افزایش می‌یابد، در نتیجه غلظت گاز F_2 رسیده به سطح هسته واکنش نداده نسبت به زمان کاهش می‌یابد. این در حالی است که با گذشت زمان و کوچک شدن هسته مرکزی از سطح در دسترس برای واکنش UO_2/F_2 و در نتیجه سرعت انجام این واکنش کاسته می‌شود. بدین سبب در زمان‌های بزرگتر رفتاری کاملاً مخالف قبل دیده شده و غلظت گاز F_2 روی هسته واکنش نداده افزایش می‌یابد. سرانجام با تبدیل کامل هسته مرکزی به دلیل اینکه اساساً نرخ مصرف ماده واسطه کم است غلظت واکنشگر گازی درون ذره افزایش می‌یابد.

نکته بسیار مهمی که از شکل ۴ نتیجه می‌شود این است که غلظت بدون بعد گاز روی سطح خارجی ذره در هر زمان مقداری نزدیک به یک دارد. در نتیجه در دمای مذکور مقاومت فیلم گاز بسیار ناچیز است. بدیهی است در دماهای پایین‌تر که دماهای عملیاتی بشمار می‌آیند می‌توان از مقاومت فیلم گاز چشم‌پوشی کرد. در مورد مقاومت نفوذ گاز در توده ماده واسطه نیز نتیجه مشابهی به دست می‌آید. زیرا همچنانکه در شکل ۴ دیده می‌شود در زمان‌های بزرگتر ($t > 5s$) با وجود افزایش ضخامت لایه ماده واسطه و در نتیجه افزایش مقاومت نفوذ گاز درون آن، غلظت واکنشگر گازی روی سطح هسته مرکزی افزایش یافته است که به دلیل کاهش سطح در دسترس برای انجام واکنش و در نتیجه کاهش بیشتر نرخ واکنش است. در واقع در فرایند مورد نظر سرعت انجام واکنش‌ها به قدری کم است که عملاً در این شرایط مقاومت در مقابل انجام واکنش‌ها



۵- بررسی تأثیر تغییر برخی پارامترهای عملیاتی

با افزایش دما ثابت سرعت واکنش‌ها افزایش می‌یابد. در دماهای بالای 1000°C ثابت سرعت واکنش بدست آمده از معادلات (۲۵) و (۲۶) تقریباً سه برابر مقادیر بدست آمده در گستره دمایی $370-450^{\circ}\text{C}$ است. در شکل ۶ موقعیت شعاع هسته واکنش نداده و شعاع خارجی ذره نشان داده شده است. ξ_c و ξ_R به ترتیب شعاع بدون بعد هسته واکنش نداده و شعاع بدون بعد ذره می‌باشند. در این شکل محور افقی بیانگر اندازه کلی ذره است بدین ترتیب در $\xi_R = 0$ ذره به صورت ذره اولیه و در $\xi_R = 1$ ذره تماماً مصرف شده است. محل تلاقی کلیه نمودارها با محور افقی نشان‌دهنده مقدار ماده واسطه در لحظه اتمام هسته واکنش نداده است. به عنوان مثال در دمای 2000°C هنگامی که هسته مرکزی به اتمام می‌رسد شعاع خارجی ذره به حدود $0/3$ مقدار اولیه کاهش یافته است. با توجه به این نمودارهای تأثیر دما بر نرخ انجام واکنش‌ها به خوبی قابل مشاهده می‌باشد.

همانطور که گفته شد با افزایش دما سرعت هر دو واکنش (۲) و (۳) با نسبت‌های مشخصی افزایش می‌یابد بنابراین هر دو واکنش به صورت رقابتی و در کنار یکدیگر انجام می‌گیرند. علاوه بر این افزایش دما بر ضریب نفوذ گاز در فیلم گازی اطراف نمونه تأثیر گذار بوده و آن را افزایش می‌دهد. بنابراین غلظت واکنشگر گازی بر روی سطح خارجی ذره بالا می‌رود که موجب افزایش بیش از پیش سرعت واکنش‌ها خواهد بود. شکل ۶ نسبت تغییر شعاع هسته واکنش نداده و ذره را نشان می‌دهد.

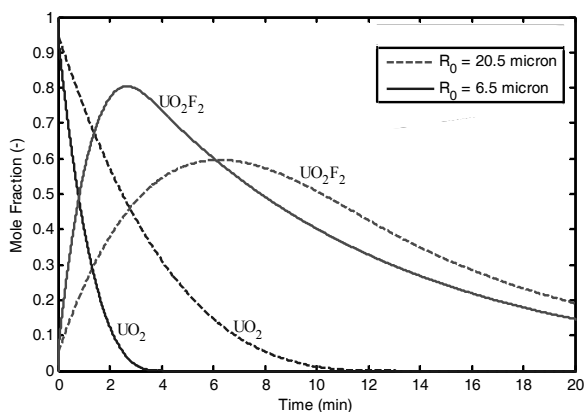
بطوری که دیده می‌شود افزایش دما موجب نزدیک شدن این دو شعاع به یکدیگر است.

در تمام نمودارهای ترسیم شده، کاهش ناگهانی شعاع هسته واکنش نداده در لحظات آغازین واکنش قابل مشاهده است که بالا بودن نرخ انتقال جرم را به دلیل نیروی محرکه بیشتر در این لحظات تأیید می‌کند.

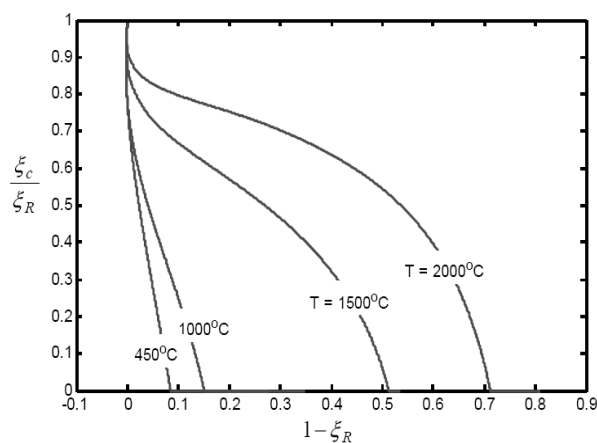
با تغییر دادن اندازه اولیه جامد UO_2 ، تغییرات جزء مولی UO_2 و UO_2F_2 نسبت به زمان در شکل ۷ ترسیم شده است. در این شکل خطوط توپر مربوط به ذره با اندازه اولیه $6/5 \mu\text{m}$ و خطوط شکسته برای ذره‌ای با اندازه اولیه $20/5 \mu\text{m}$ به دست آمده‌اند. بطوری که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه ذره مدت زمان مصرف هر دو بخش هسته واکنش نداده و ذره کامل افزایش یافته است.

هرچه اندازه ذرات مورد پروسس بزرگتر باشد، طبیعتاً مدت مصرف کامل هسته واکنش نداده بیشتر خواهد بود. از طرف دیگر به دلیل افزایش مقاومت نفوذ در لایه ماده واسطه، غلظت گاز روی هسته واکنش نداده کاهش می‌یابد، بنابراین از نرخ مصرف ماده UO_2 کاسته می‌شود. در اینحالت سطح هسته واکنش نداده و سطح خارجی ذره، نزدیک به یکدیگر باقی می‌مانند، که در نتیجه از مقدار بیشینه ماده UO_2F_2 کاسته می‌شود.

در شکل ۸ تغییرات شعاع هسته واکنش نداده و شعاع خارجی ذره نسبت به زمان برای دو اندازه مذکور نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود با افزایش اندازه ذره شیب کاهش شعاع هسته واکنش نداده شدیداً کاهش می‌یابد در حالیکه شیب کاهش اندازه کلی ذره تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند.



شکل ۷- بررسی تغییر اندازه ذره UO_2 بر جزء مولی جامدات UO_2 و UO_2F_2 .

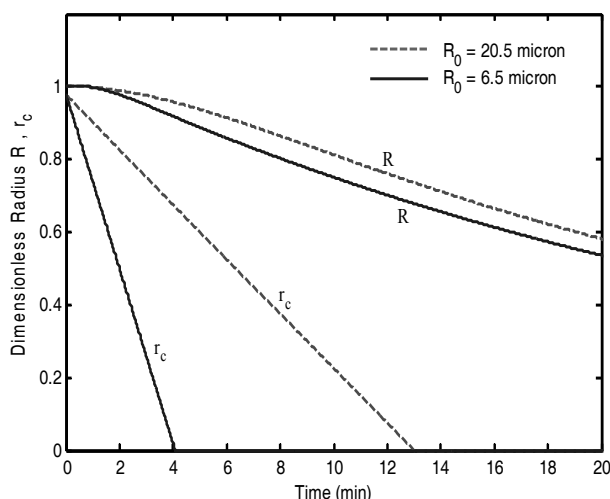


شکل ۶- موقعیت شعاع هسته واکنش نداده و شعاع خارجی ذره.



References:

1. E.L. Cussler, "Diffusion mass transfer in fluid systems," Cambridge university press, (2003).
2. O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering," 3th ed., John Wiley & Sons, New York, (2001).
3. S. Ogata, S. Homma, A. Sasahira, F. Kawamura, J. Koga, S. Matsumoto, "Fluorination reaction of uranium dioxide by fluorine," Journal of Nuclear Science and Technology, 41, 135-141 (2004).
4. T. Yahata and M. Iwasaki, "Kinetic studies of the fluorination of uranium oxides by fluorine-part II," Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 26, 1863-1867 (1964).
5. S. Ogata, S. Homma, J. Koga, S. Matsumoto, "Gas-solid reaction model for a shrinking spherical with unreacted shrinking core," Journal of Chemical Engineering Science, 60, 4971-4980 (2005).
6. T. Sakurai, "Comparison of the fluorination of uranium dioxide by bromine trifluoride and elemental fluorine," Journal of Physical Chemistry, 78, 1140-1144 (1974).
7. ا. رحیمی و ا. نیک سیر، "بررسی دقت مدل هسته واکنش نداده کوچک شونده در مدلسازی و شبیه‌سازی تبدیل دی‌اکسید اورانیوم،" نخستین همایش بین‌المللی جایگاه چرخه سوخت هسته‌ای در توسعه علوم و فناوری، اصفهان (۱۳۸۵).
8. P.A. Ramachandran and L. K. Doraiswamy, "Modeling of noncatalytic gas-solid reactions," AIChE Journal, 28, No. 6, 881-900 (1982).
9. S.K. Bhatia and D.D. Perlmutter, "A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects," 27, No. 2, 247-254 (1981).
10. V. Stratis Sotirchos and Huei-Chung Yu, "Mathematical Modeling of gas-solid reactions with solid product," Chemical Engineering Science, 40, No. 11, 2039-2052 (1985).
11. S.S. Sazhin and A.P. Jeapes, "The analytical and numerical study of the fluorination of uranium dioxide particles," Journal of Nuclear Materials, 249, No. 2-3, 207-222 (1997).
12. W.E. Ranz and W.R. Marshall, "Evaporation from drops," Chemical Engineering Progress, 48, 173-180 (1952).



شکل ۸- بررسی تغییر اندازه ذره UO_2 بر جزء مولی تغییرات شعاع r_c و R .

۶- نتیجه گیری

در این مطالعه، فرایند فلئوراسیون دی‌اکسید اورانیوم با فرضیه انجام واکنش در توده ماده واسطه تشکیل یافته علاوه بر سطح خارجی آن مورد مدلسازی ریاضی و شبیه‌سازی قرار گرفته است. بدین منظور معادله اصلی تغییرات غلظت گاز واکنشگر بر اساس قوانین بقا به دست آمده و به طریق عددی با روشهای خاصی حل شده است. تطابق بهتر نتایج حاصل از این مدل با مقادیر آزمایشگاهی و تجربی در مقایسه با مدل‌های موجود، گویای صحت این فرضیه و دقت قابل قبول مدل پیشنهادی است. همچنین تأثیر تغییر برخی پارامترهای عملیاتی شامل تغییر دما و تغییر اندازه ذره بر درصد تبدیل و نحوه تغییر اندازه ذره مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهند که در دماهای نسبتاً پایین مقاومت اصلی کنترل کننده کل فرایند مقاومت واکنش هاست و در دماهای بالاتر این مقاومت کاهش می‌یابد. در نتیجه به دلیل اهمیت و حساسیت مدل انتخاب شده در پیش‌بینی رفتار واکنش فلئوراسیون، به نظر می‌رسد تغییر اساسی در انتخاب مدل واکنش صورت گرفته از ناهمگن به همگن ممکن است نقش مؤثری در شناخت و درک صحیح‌تر از فرایند مذکور داشته باشد.