

حذف گاز هیدروژن فلورید از مخلوط نیتروژن و هیدروژن فلورید توسط جذب با قرص‌های سدیم فلورید

حسین توکلی*⁺

اصفهان، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای

منوچهر اصغری

ارومیه، شرکت سیمان ارومیه

چکیده: در این پژوهش از طریق عبور مخلوط گازهای HF و N₂ از بستر پر شده حاوی قرص‌های NaF جذب HF توسط بستر مورد بررسی قرار گرفته است. در زمان‌های اولیه عبور گاز از بستر، کلیه HF موجود در گاز توسط قرص‌ها جذب می‌شود. به علت پایین بودن سرعت جذب، طول منحنی اشباع در بازه زمانی دیده شدن HF در گاز خروجی و اشباع کامل برج زیاد می‌باشد. ظرفیت جذب قرص‌ها در حالت اشباع کامل برابر با ۵/۹۶ درصد جرم آنها محاسبه شد. جذب HF توسط قرص‌ها برگشت پذیر بوده به طوری که قرص‌ها با قرار گرفتن در محیط گرم بدون اینکه دچار تخریب فیزیکی شوند کلیه HF جذب شده را آزاد می‌نمایند.

واژه‌های کلیدی: فلوتور، هیدروژن فلورید، سدیم فلورید، بستر پر شده.

KEY WORDS: Fluorine, Hydrogen fluoride, Sodium fluoride, Packed tower.

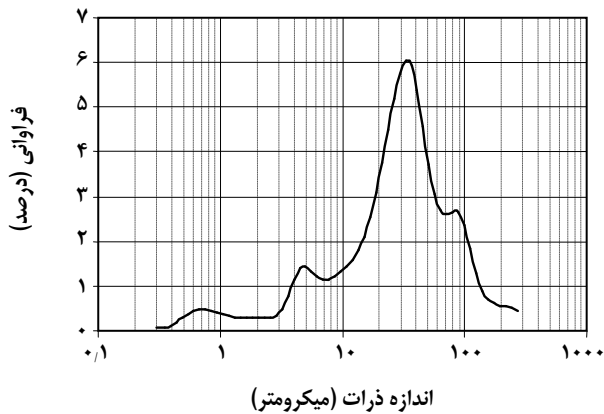
مقدمه

دمای عملکرد به سه نوع متفاوت تقسیم می‌شوند، سل‌های دمای پایین از ۸۰°C- تا ۲۰°C، سل‌های دمای متوسط از ۶۰°C تا ۱۱۰°C و سل‌های دمای بالا از ۲۲۰°C تا ۳۰۰°C. با توجه به اینکه فشار بخار HF الکترولیت در سل‌های دمای متوسط کمتر است و تعدادی از مسایل مربوط به سهولت تنظیم دمای این سل‌ها، میزان ناخالصی HF در محصول تولیدی آنها کمتر می‌باشد. امروزه تمام کارخانه‌های تولید فلوتور از سل‌های دمای متوسط با جریان عملیاتی بزرگتر یا مساوی ۵۰۰۰ آمپر استفاده می‌کنند [۷]. بیشترین ناخالصی F₂ تولیدی، HF می‌باشد که مقدار آن ۱۰ - ۵ درصد حجمی است [۸]. این ناخالصی در اثر فشار بخار الکترولیت و سینتیک واکنش به وجود آمده،

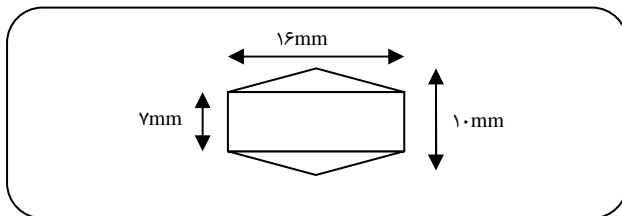
گاز فلوتور از الکترولیز انیدرید دی فلوتورید پتاسیم KHF₄ یا KF.HF که حاوی غلظت‌های گوناگونی از HF است، تولید می‌شود. یون فلوتورید در آند اکسید شده و گاز فلوتور حاصل می‌نماید و یون هیدروژن در کاتد احیا شده، گاز هیدروژن آزاد می‌کند. به خاطر پایین بودن رسانایی HF نمی‌توان آن را به طور مستقیم الکترولیز نمود [۲، ۱]. سینتیک واکنش‌های تولید F₂ بسیار پیچیده بوده و هنوز به طور کامل شناخته شده نیست. بسیاری از پژوهشگران نظریات متفاوتی برای این واکنش ارائه نموده‌اند [۶ - ۳]. بیش از ۷۰٪ فلوتور تولیدی دنیا برای تولید UF₆ مورد استفاده در فرآوری اورانیوم و غنی‌سازی آن مصرف می‌شود. سل‌های مولد فلوتور بر حسب

*E-mail: hoseintavakoli@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- نمودار آنالیز دانه‌بندی پودر NaF به روش Laser Particle Analyzer



شکل ۲- شکل و ابعاد قرص‌های NaF

بالای آن، برای بررسی جذب HF روی NaF از مخلوط گاز HF و نیتروژن استفاده شد. گاز HF یک گاز سمی و آستانه مجاز کار با آن^(۳) در حد ۰/۵ppm بوده و کار با آن نیازمند رعایت اصول ایمنی ویژه‌ای می‌باشد [۷]. محیطی که در آن مجموعه کارهای آزمایش انجام گرفته است مجهز به سامانه تهویه مطبوع بوده و دتکتور گاز HF در کنار سامانه قرار داشت.

برای ساخت قرص‌های NaF، پودر سدیم فلورید با درجه خلوص بالا تهیه شود. در صورت وجود ناخالصی در پودر NaF گاز HF با آن واکنش داده و روی داده‌های حاصل اثر می‌گذارد. در بررسی جذب HF توسط قرص‌های NaF می‌بایستی پارامترهایی چون سطح فعال قرص و دانه‌بندی پودر مشخص باشد. آنالیز دانه‌بندی پودر در شکل ۱ نمایش داده شده است، سطح فعال قرص‌ها با استفاده از روش BET^(۴) برابر با ۰/۹۹ m^۲/g اندازه‌گیری شد.

پودر NaF با استفاده از دستگاه پرس ضربه‌ای و قالب مناسب به شکل قرص درآورده شد. ابعاد این قرص‌ها در شکل ۲ نمایش داده شده است.

همراه با گاز فلئوئور به صورت مخلوط از سل الکترولیز خارج می‌شود [۹۶-۳].

برای فشرده‌سازی F_۲ و استفاده از آن در صنایع دیگری غیر از تولید UF_۶ نظیر لوازم الکترونیک، تولید SF_۶، کارهای آزمایشگاهی و غیره ناخالصی HF در فلئوئور باید به کمتر از ۰/۵ درصد مولی کاهش داده شود [۷]. در واحدهای صنعتی تولید فلئوئور بر طبق کارهای تجربی انجام شده برای جذب ناخالصی HF ابتدا از کندانسور و سپس از برج‌های جذب NaF استفاده می‌شود. محتوی HF همراه گاز پس از عبور از کندانسور به حدود ۳ درصد مولی کاهش می‌یابد و این مقدار توسط برج‌های جذب به ۰/۵ درصد یا کمتر کاهش داده می‌شود [۱۱، ۱۰، ۷]. از NaF به عنوان جاذب HF از زمان Henri Moissan^(۱) (۱۹۰۷-۱۸۵۹ میلادی) تاکنون استفاده می‌شود. سدیم فلورید در داخل برج‌های جذب به صورت قرص مورد استفاده قرار می‌گیرد، این قرص‌ها از پودر NaF تهیه می‌شوند. جذب گاز HF روی قرص‌های NaF طی یک واکنش گرمازا انجام می‌گیرد [۱۲، ۱۱]. این قرص‌ها تا ظرفیت مشخصی توان جذب HF را دارند و بعد از اشباع شدن، گاز HF بدون اینکه جذب شود از برج خارج می‌شود. به این حالت نقطه اشباع^(۲) قرص‌ها گفته می‌شود. پس از آن که در یک سیکل کاری برج جذب اشباع شد، می‌بایستی احیا شود. برای احیا نمودن قرص‌های اشباع شده می‌توان از هوا یا نیتروژن که تا دمای ۲۹۰ درجه سانتیگراد گرم شده است، استفاده نمود. در مقیاس تجاری برای احیا از هوای گرم استفاده می‌شود. بستر پر شده پس از احیا دوباره توانایی جذب گاز HF را خواهد داشت [۷].

متأسفانه به خاطر محدود بودن کشورهای تولید کننده F_۲ و مصرف عمده این ماده در صنایع هسته‌ای، مطالب بسیار محدودی در مورد چگونگی تولید و خالص سازی آن در مجلات و مقالات علمی موجود می‌باشد. در این پژوهش با ساخت واحد نیمه صنعتی لازم و تهیه مواد مورد نیاز، جذب HF توسط قرص‌های NaF مورد بررسی قرار گرفته است. منحنی اشباع برج به دست آمده و توان جذبی قرص‌های NaF در این حالت محاسبه شده است. همچنین با قرار دادن قرص‌ها در محیط گرم احیاء شدن آنها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

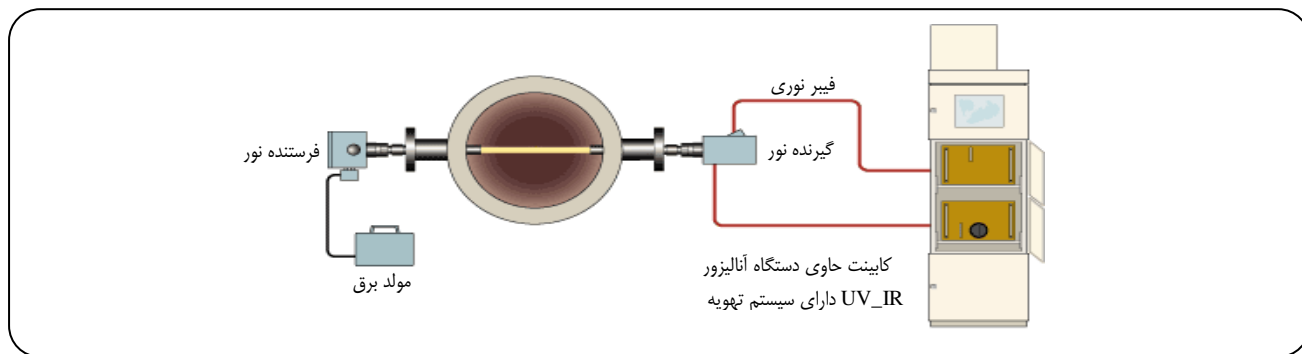
به دلیل مشکلات کار با گاز فلئوئور از جمله خوردگی و سمیت

(۱) کاشف فلئوئور

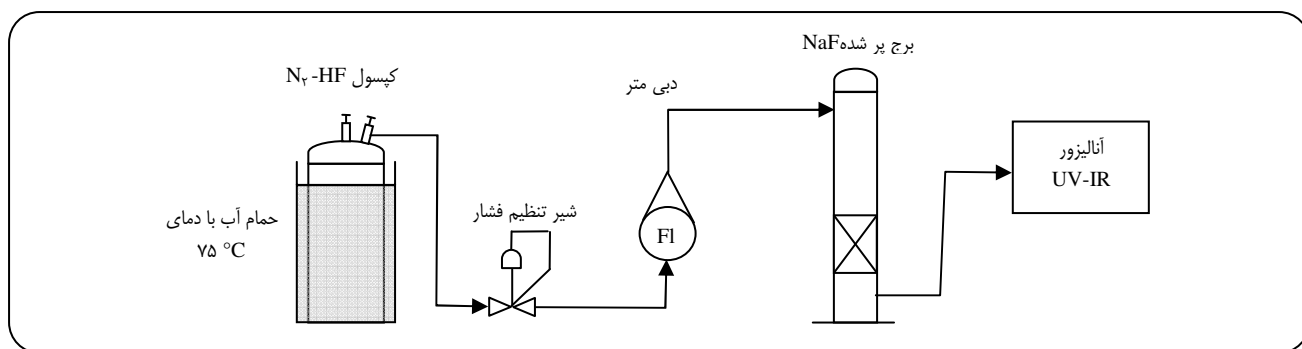
(۲) Break through

(۳) PEL - Permissible Exposure Limit

(۴) Brunauer, Emmett and Teller



شکل ۳- سیستم آنالیزور UV-IR برای سنجش غلظت گاز، مخلوط گازهای HF و N₂.



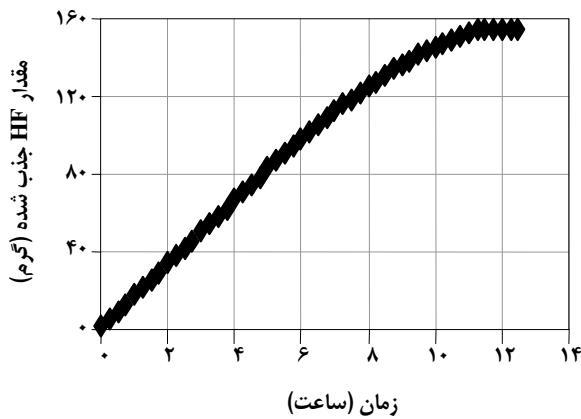
شکل ۴- شمای قرار گیری تجهیزات و نحوه اتصال آنها.

تهیه شد. بر اساس این محاسبات فشار کپسول در دمای ۷۵ درجه به ۱۵ بار مطلق از طریق انتقال گاز نیتروژن به کپسول افزایش داده شد. برای ثابت نگهداشتن دما، این کپسول در حمام آب گرم با دمای ثابت ۷۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. از یک رگلاتور مقاوم در برابر خوردگی HF جهت کاهش فشار گاز داخل کپسول استفاده شده و گاز خروجی کپسول پس از عبور از برج جذب حاوی قرص‌های NaF به آنالیزور هدایت شد. دستگاه آنالیز کننده از نوع uv-IR می‌باشد، این دستگاه دارای دو سل عبور گاز بوده و قابلیت کار با نور در محدوده UV و IR را داراست. بنابراین به‌طور همزمان قادر به آنالیز گاز F_۲ در محدوده نور UV و آنالیز گاز HF در محدوده نور IR می‌باشد. در این سیستم نور در مولد نور تولید شده و پس از عبور از محفظه حاوی گاز، توسط گیرنده نور دریافت می‌شود و از طریق فیبر نوری به آنالیزور منتقل می‌شود. با استفاده از رگلاتور، فشار کل مسیر بر روی فشار کالیبراسیون آنالیزور تنظیم شد. سیستم آنالیز کننده در شکل ۳ و ترتیب قرار گیری تجهیزات در شکل ۴ نشان داده شده است.

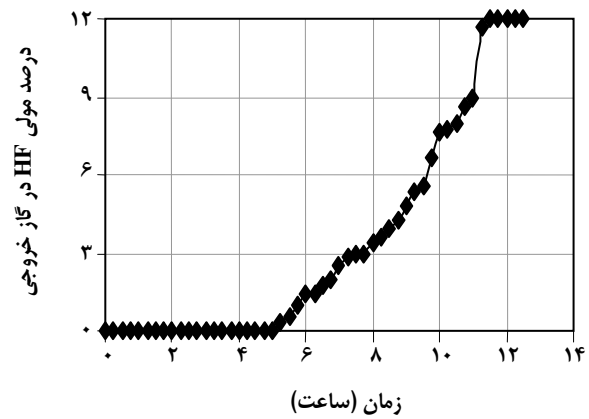
ویژگی‌های فیزیکی قرص‌ها به صورت زیر می‌باشد.
 $\rho_{\text{چگالی ظاهری}} = 2/18 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_{\text{چگالی واقعی}} = 2/77 \text{ g/cm}^3$
 تخلخل (Porosity) = ۲۱
 در این واحد نیمه صنعتی از یک لوله از جنس کربن استیل به‌عنوان برج پر شده استفاده شد. داده‌های مربوط به مشخصات بستر در زیر آورده شده است.

ارتفاع بستر = ۲۰ cm
 شدت جریان کل گاز = ۲/۵ lit/min
 جرم بستر = ۲/۶ Kg
 قطر بستر = ۱۰ cm
 تخلخل بستر = ۴۰ %
 ثابت زمانی بستر = ۱۵ sec

برای تولید مخلوط گاز نیتروژن و اسید هیدروفلوریک، ۴۰۰ گرم HF در کپسول خالی به حجم ۱۰۰ لیتر ریخته شده و سپس از طریق محاسبه با نرم افزار Hysys، مخلوط گاز حاوی ۲۵ درصد مولی HF و ۷۵ درصد نیتروژن با تزریق گاز نیتروژن به کپسول



شکل ۶ - منحنی جرم HF جذب شده توسط بستر نسبت به زمان.



شکل ۵ - تغییرهای غلظت مولی HF گاز خروجی برحسب زمان.

نتیجه‌ها و بحث

در شکل ۵ منحنی اشباع برج نمایش داده شده است، همانطور که در شکل دیده می‌شود از شروع آزمایش تا ۵ ساعت و ۴ دقیقه بعد کلیه HF موجود در گاز جذب قرص‌های NaF شده است، در ادامه رفته رفته غلظت HF در گاز خروجی افزایش یافته و بعد از گذشت یازده ساعت و سی دقیقه برج به طور کامل اشباع شده و غلظت HF در گاز خروجی برابر با مقدار آن در گاز ورودی شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود طول منحنی اشباع در فاصله بین دیدن HF در گاز خروجی و اشباع کامل برج (منحنی Break through) زیاد می‌باشد (۶ ساعت و ۲۵ دقیقه)، این نکته بیانگر پائین بودن سرعت جذب HF توسط قرص‌ها است. با استفاده از داده‌های ارائه شده در شکل ۵ و معادله‌ی (۱) مقدار HF جذب شده توسط بستر در طول تست محاسبه گردیده و در شکل ۶ آورده شده است.

$$M_{\text{adsorped}} = \sum_1^i \Delta M_{(\text{adsorped})i} = \sum_1^i \rho \cdot Q \cdot \Delta t (x_{\text{HF},\text{in}} - x_{\text{FH},i}) \quad (1)$$

در این معادله:

M_{adsorped} : مقدار HF جذب شده از شروع تست تا بازه زمانی

مورد نظر

$(\Delta M)_i$: مقدار HF جذب شده در بازه زمانی i

ρ : چگالی گاز ورودی به بستر kg/m^3

Q : شئن جریان حجمی گاز (Nlit/min)

Δt : طول بازه زمانی (min)

$x_{\text{HF},\text{in}}$: کسر جرمی HF در مخلوط گاز ورودی

$x_{\text{HF},i}$: کسر جرمی HF در مخلوط گاز خروجی در بازه زمانی i همانگونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، مقدار HF جذب شده توسط بستر در زمان دیدن HF در گاز خروجی و اشباع کامل برج به ترتیب برابر با ۸۷ و ۱۵۵ گرم می‌باشد. درصد جذب قرص‌ها در حالت اشباع به صورت زیر برابر با ۵/۹۶ درصد جرم آنها محاسبه شد.

$$\text{درصد جذب قرص‌ها} = \frac{(\text{مقدار HF جذب شده})}{(\text{جرم کل قرص‌های NaF بستر})} \times 100 = \frac{155}{2600} \times 100 = 5.96\% \quad (2)$$

منحنی درصد تشکیل بلور NaF-HF نسبت به کل بلورهای برج برحسب غلظت گاز خروجی در شکل شماره ۷ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود بعد از تشکیل ۵۴٪ درصد بلور NaF-HF، HF در گاز خروجی دیده گشته است، همچنین در این شکل دیده می‌شود که ۸۵٪ کریستال‌های NaF-HF در برج جذب، زمانی در برج تشکیل شده است که درصد مولی HF در گاز خروجی کمتر از ۴٪ می‌باشد. با استفاده از شکل ۵ دیده می‌شود که این مقدار پس از گذشت ۶ ساعت و ۴۵ دقیقه از شروع آزمایش اتفاق افتاده است.

احیای قرص‌های NaF

نمونه قرص‌های NaF اشباع شده پس از اشباع کامل برج، توزین شده و در کوره در دمای 500°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد، قرص‌ها در طی فرایند احیاء دچار تخریب فیزیکی نشده و شکل ظاهری خود را حفظ نموده بودند؛ داده‌های تغییر وزن قرص‌ها در جدول ۲ داده شده‌اند.

مربوط به سال ۱۹۴۷ میلادی می‌باشد که توسط *Froning* و همکاران انجام گردیده است [۶]. در آن پژوهش دانه بندی پودر NaF و سطح فعال قرص‌ها آورده نشده است و مقدار جذب HF توسط قرص‌ها ۱۲ درصد جرم قرص‌های NaF گزارش شده است، این مقدار در مقایسه با مقدار به دست آمده در این پژوهش بسیار زیاد می‌باشد.

نتیجه گیری

با توجه به جذب کلیه HF موجود در گاز توسط قرص‌ها در زمان‌های اولیه عبور گاز از بستر و احیای کامل قرص‌ها با قرار گرفتن در محیط گرم بدون به وجود آمدن تخریب فیزیکی در آنها، قرص‌ها دارای شرایط لازم جهت استفاده صنعتی می‌باشند. سرعت جذب توسط قرص‌ها پایین می‌باشد، از این رو برای کاهش طول منحنی Break through باید ثابت زمانی بستر (τ) را افزایش داد. درصد جذب قرص‌های HF تهیه شده در این پژوهش، ۵/۹۶ درصد جرم قرص‌ها محاسبه شد، این مقدار در مقایسه با کار قبلی گزارش شده در این مورد پایین می‌باشد. بزرگ بودن اندازه قرص‌ها و پایین بودن سطح فعال آنها از دلایل پایین بودن مقدار جذب قرص‌ها می‌باشد، با ساخت قرص‌های جدید و رفع این نواقص در تهیه آنها می‌توان ضریب جذب قرص‌ها را افزایش داد.

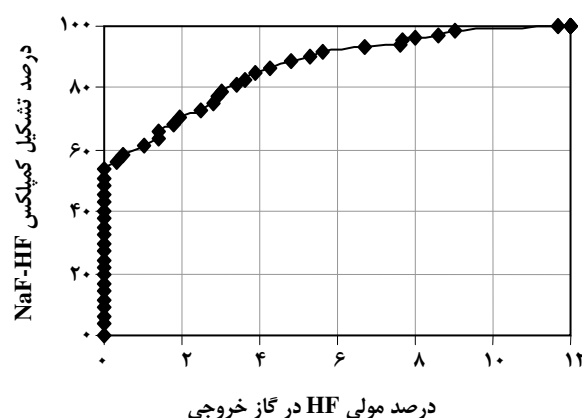
فهرست نمادها

M_{adsorped}	مقدار HF جذب شده از شروع آزمایش تا بازه زمانی مورد نظر
$(\Delta M)_i$	مقدار HF جذب شده در بازه زمانی i
Q	شدت جریان حجمی گاز (NL/min)
$X_{\text{HF},i}$	کسر جرمی HF در مخلوط گاز خروجی در بازه زمانی i
$X_{\text{HF},in}$	کسر جرمی HF در مخلوط گاز ورودی
Δt	طول بازه زمانی (min)
ρ	چگالی گاز ورودی به بستر kg/m^3
τ	ثابت زمانی بستر

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱۰/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۲/۱۳

جدول ۲- داده‌های تغییر وزن قرص‌های NaF در فرایند احیاء.

وزن قرص‌ها قبل از احیا (g)	وزن قرص‌ها بعد از احیا (g)	درصد کاهش وزن
۳۱،۸۴۶	۳۰،۰۲۱	۶،۰۸
۳۵،۲۰۴	۳۲،۹۸۳	۶،۷۳
۳۳،۹۱۵	۳۲،۰۲۶	۵،۹۰
۳۷،۳۲۰	۳۵،۰۱۴	۶،۵۹
متوسط درصد کاهش وزن		۶،۳۲



شکل ۷- منحنی درصد تشکیل کریستال NaF-HF نسبت به کل کریستال‌های برج، برحسب غلظت گاز خروجی.

همانطور که در جدول ۲ آورده شده است متوسط درصد احیاء قرص‌های NaF ، ۶/۳۲۴ درصد می‌باشد این مقدار ۰/۳۶ درصد (برابر با ۶ درصد مقدار کل احیاء) با مقدار به دست آمده از داده‌های دستگاه آنالیز کننده اختلاف دارد، این اختلاف در نتیجه خطای دستگاه‌ها و تجهیزات از قبیل آنالیز کننده، جریان سنج، فشارسنج و غیره می‌باشد. با توجه به پایین بودن این اختلاف نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز کننده و منحنی اشباع قابل اطمینان می‌باشند. احیای کامل قرص‌ها بیانگر برگشت پذیر بودن فرایند جذب توسط قرص‌ها است.

مقایسه با کارهای قبلی

با توجه به منابع اطلاعاتی معتبر موجود تنها پژوهشی که در مورد جذب HF توسط قرص‌های NaF گزارش شده است

مراجع

- [1] Jaccaud M., Faron R., Devilliers D., Romano R., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th ed., John Wiley and Sons Inc., USA, 14, pp. 379-392 (2003).
- [2] Jaccaud M., Faron R., Romano R., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", John Wiley and Sons Inc., USA, A11, pp. 293-392 (1991).
- [3] Groult H., Electrochemistry of Fluorine Production, *J. Fluorine Chem.*, **119**, p. 173 (2003).
- [4] Groult H., Durand-Vidal S., Devilliers D., Lantelme F., Kinetics of Fluorine Evolution Reaction on Carbon Anodes: Influence of the Surface C--F Films, *J. Fluorine Chem.*, **107**, p. 247 (2001).
- [5] Groult H., Devilliers D., Durand-Vidal S., Nicolas F., Combel M., Electronic Properties of Passivating Compounds: Application to the Fluorine Evolution Reaction, *J. Electrochimica Acta*, **44**, p. 2793 (1999).
- [6] Froning J.F., Richards M.K., Stricklin T.W., Turnbull, S.G., Purification and Compression of Fluorine, *J. Ind. and Eng. Chem.*, **39**(3), p. 275 (1947).
- [7] Shia G., "Encyclopedia of Chemical Technology", 5th ed., John Wiley and Sons Inc., USA, 11, pp. 826-852 (2004).
- [8] Huber A.P., Dykstra J., Thompson B.H., "Multi Production of Fluorine for Manufacture of Uranium Hexafluoride", Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Session E-11, pp.172-181 (1956).
- [9] Lantelme F., Groult H., Belhomme C., Morel B., Nicolas F., Interfacial Tension and Fluorine Evolution on a Carbon Anode, *J. Fluorine Chem.*, **127**, p. 704 (2006).
- [10] Dykstra J., Thompson B.H., Paris W.C., A 25 Pound Per Hour Fluorine Plan, *J. Ind. and Eng. Chem.*, **50**(2), p. 1801 (1958).
- [11] Fischer J., The Dissociation Pressure of Sodium Bifluoride, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**(24), p. 6363 (1957).
- [12] Higgins T.L., Westrum E.F., Thermochemical Study of the Sodium and Ammonium Hydrogen Fluorides in Anhydrous Hydrogen Fluoride, *J. Phys. Chem.*, **65**(5), p. 830 (1961).