



مقایسه‌ی بازدهی راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال در تولید تتراکلرید زیرکونیم

محمد رضا قاسمی^۱، سید محمد قریشی*^۱، محمد قنادی مراغه‌ای^۲، محمد هادی جزینی^۱
 ۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، اصفهان - ایران
 ۲. سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: در این مطالعه، تولید تتراکلرید زیرکونیم که یکی از مراحل تولید زیرکونیم است بررسی می‌شود. دو روش اصلی برای تولید آن از دی‌اکسید زیرکونیم وجود دارد. روش اول و قدیمی‌تر که در ایران هم از این روش استفاده می‌شود، بستر ثابت نام دارد. این روش با وجود مزیت‌های فراوان و تجهیزات، مشکلات زیادی نیز دارد که از جمله‌ی آنها می‌توان به بازدهی پایین، مشکلات اپراتوری و ایمنی اشاره کرد. در این پژوهش، مقایسه‌ای بین بازدهی دو راکتور در تولید تتراکلرید زیرکونیم انجام شده است. هرچند ظرفیت یکی از این راکتورها چندین برابر راکتور دیگر است، اما با توجه به این که نتایج مقایسه براساس واحد تولید زیرکونیم و تفاوت نسبت‌ها انجام شده است، دقت مناسبی دارد. براساس این پژوهش، بازدهی کل در راکتور بستر سیال ۱۴٪ بالاتر از راکتور بستر ثابت است.

کلیدواژه‌ها: تتراکلرید زیرکونیم، راکتور بستر سیال، دی‌اکسید زیرکونیم

Comparative Study of Fixed and Fluidized Bed Reactor for Zirconium Tetrachloride Production

M.R. Ghasemi^{1,2}, S.M. Ghoreishi*¹, M. Ghannadi Maragheh², M.H. Jazini¹
 1. Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P.O.Box: 84156-83111, Isfahan – Iran
 2. AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

Abstract: In this research, zirconium tetrachloride production is studied as one of the stages of zirconium production. Basically, there are two main methods for producing zirconium tetrachloride from zirconium dioxide: The first and older method used in Iran is the fixed bed process. Despite the advantage of the process and equipment simplicity, this method has a lot of problems, including low efficiency and operator safety problems. In this study, the efficiencies of this method and a newer technique that is fluidized bed reactor were compared. Although the capacity of the reactors are very different, according to that comparison which is based on the unit weight of zirconium production, the result has enough validity. Based on this study, the efficiency of the fluidized bed reactor is 14% higher than that of the fixed bed.

Keywords: Zirconium Tetrachloride, Fluidized Bed Reactor, Zirconium Dioxide



۱. مقدمه

زیرکونیم یک فلز درخشان خاکستری رنگ متمایل به سفید و مقاوم به خوردگی است. این عنصر در گروه ۴ جدول تناوبی به همراه تیتانیم و هافنیم قرار دارد. عدد اتمی آن ۴۰ است و جرم اتمی ۹۱ دارد. نام این عنصر از کلمه‌ی پارسی زرگون به معنای "مانند زر" گرفته شده است. این عنصر توسط شیمیدان آلمانی، مارتین هنریش کلاپروت^(۱) کشف شد که اولین بار در سال ۱۷۸۹ اکسید زیرکونیم را از ماده‌ی معدنی آن جداسازی کرد. اولین پودر فلزی این عنصر در سال ۱۸۲۴ توسط شیمیدان سوئدی، برزیلیوس^(۲) تولید شد، اما فلز تولید شده در قرن نوزدهم، ناخالص، و بنابراین ترد و شکننده بود. اولین روش برای خالص‌سازی این فلز را در سال ۱۹۲۴ شیمیدانان هلندی، انتون.ا. وان آرکل و جی اچ دبور^(۳) اختراع کردند که در آن تتراکسید زیرکونیم به صورت حرارتی تجزیه می‌شود. ایراد اصلی این روش هزینه‌ی آن بود. ۲۰ سال بعد، ویلیام جاستین کرول^(۴) از لوگزامبورگ یک فرایند ارزان‌تر را اختراع کرد که در آن از منیزیم برای تجزیه‌ی تتراکسید زیرکونیم استفاده می‌شود. در این روش نسبتاً ارزان، زیرکونیم در مقیاس زیاد و با خلوص مناسب برای استفاده‌های صنعتی تولید می‌شود [۱].

زیرکونیم و ترکیبات آن کاربردهای وسیعی دارند. تقریباً ۹۵٪ زیرکونیم به فرم زیرکون^(۵)، زیرکونیا^(۶) و ترکیبات آن مصرف می‌شود. از کاربردهای آن می‌توان به صنایع سرامیک، شیشه‌گری، صنایع نسوز، تجهیزات صنایع شیمیایی، تجهیزات الکترونیک، پزشکی و صنایع - هسته‌ای اشاره کرد [۲].

۲. روش تولید

۲.۱ فرایند تولید زیرکونیم

مهم‌ترین روش تولید صنعتی زیرکونیم روش کرول است. این روش هم اکنون به طور گسترده‌ای برای تولید اسفنج زیرکونیم استفاده می‌شود [۳]. نمودار فرایند تولید زیرکونیم با استفاده از روش کرول در شکل ۱ نشان داده شده است [۴].

۲.۲ تولید تتراکسید زیرکونیم

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یکی از مراحل اصلی و الزامی در هر کدام از روش‌های تولید، مرحله‌ی تولید

تتراکسید زیرکونیم از زیرکونیا (کلریناسیون ثانویه) است [۵]. برای این فرایند، دو روش اصلی وجود دارد:
الف. استفاده از راکتور بستر ثابت
ب. استفاده از راکتور بستر سیال

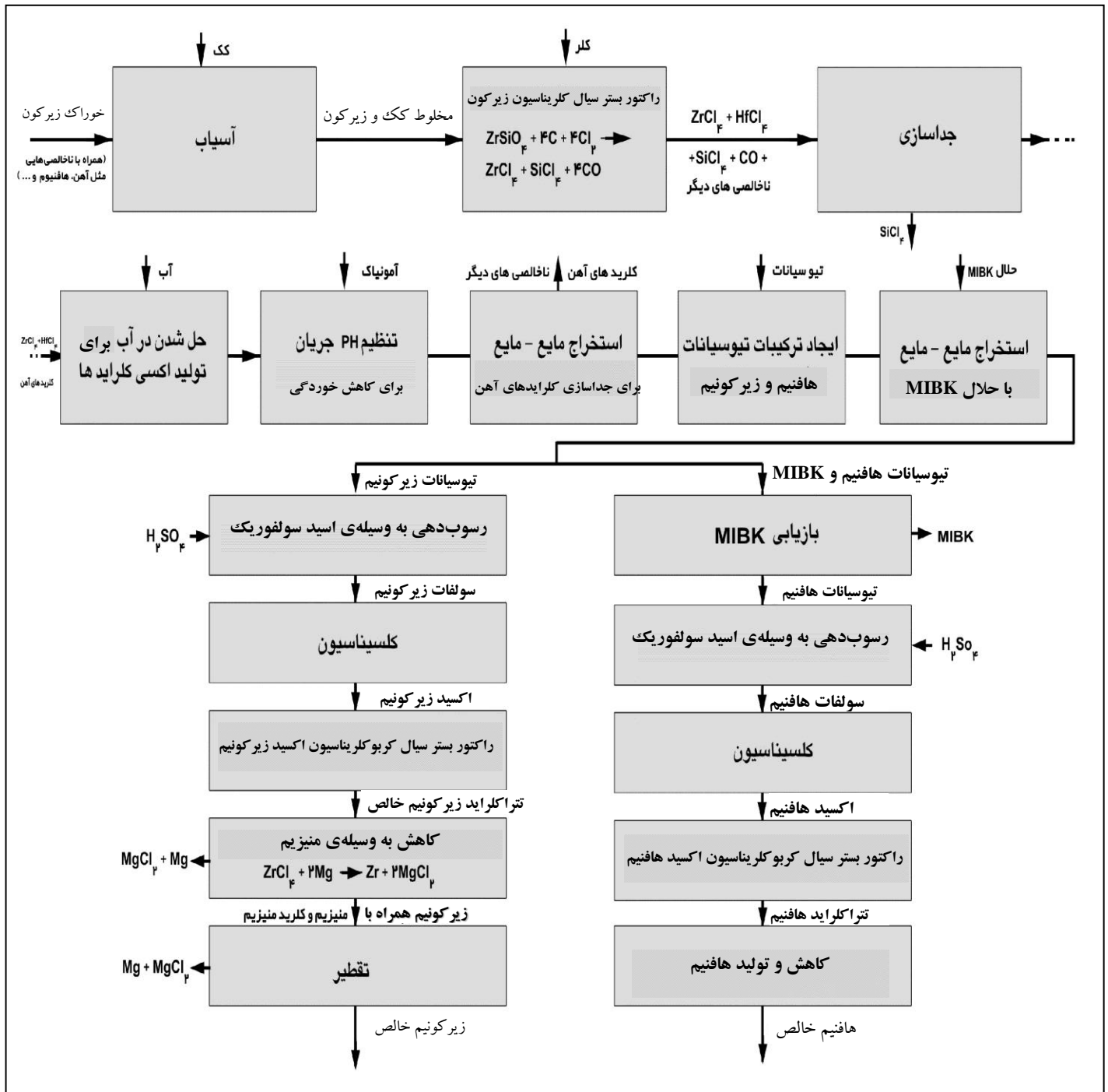
الف. راکتور بستر ثابت

در این روش، ابتدا مخلوط کربن و زیرکونیا به همراه یک بایندر مناسب مانند محلول ساکاروز به صورت خمیری، و سپس با دستگاه بریکت‌ساز به صورت بریکت‌های با ابعاد حدود ۵ cm درمی‌آید و در کوره در دمای ۵۰۰ °C حرارت داده می‌شود تا کاملاً خشک، و بایندر از بافت آن خارج شود تا بافت متخلخل و مناسب برای واکنش به دست آید. سپس این بریکت‌های متخلخل در راکتور ریخته می‌شوند و با گاز کلر در دمای حدود ۸۵۰ °C واکنش

می‌دهند تا تبدیل به تتراکسید زیرکونیم شوند [۶].

راکتور بستر ثابت با وجود سادگی و عدم نیاز به برخی تجهیزات مانند فیلترهای غبارگیر گاز خروجی، معایب زیادی دارد که برخی از مهم‌ترین آن‌ها در زیر ارائه شده‌اند:

۱. بازدهی بسیار پایین به طوری که در برخی موارد و مخصوصاً در صورت عدم کنترل مناسب فرایند، مقدار آن به کم‌تر از ۷۰٪ هم می‌رسد.
۲. توزیع بسیار نامناسب دما به صورتی که بعضی از نقاط عملاً سرد می‌شوند و در فرایند شرکت نمی‌کنند. این موضوع علاوه بر کاهش حجم مفید راکتور، باعث گرفتگی و هم‌چنین حبس گازهای حاصل از فرایند می‌شود و احتمال انفجار در راکتور را افزایش می‌دهد.
۳. توزیع نامناسب گاز کلر در بستر و عدم تماس مؤثر گاز و جامد و ایجاد پدیده‌ی کانالیزه شدن گاز.
۴. نیاز مداوم به تخلیه‌ی مواد باقی‌مانده از قسمت پایین راکتور، که این موضوع علاوه بر مخاطرات فرایندی که دارد، باعث خروج مواد واکنش نداده و هدررفت مواد هم می‌شود.
۵. نیاز به تولید بریکت و استفاده از کوره‌های با دمای بالا به منظور پخت آنها قبل از فرایند اصلی کلریناسیون، که این موضوع باعث افزایش هزینه‌ها و هم‌چنین آلودگی محیط می‌شود.

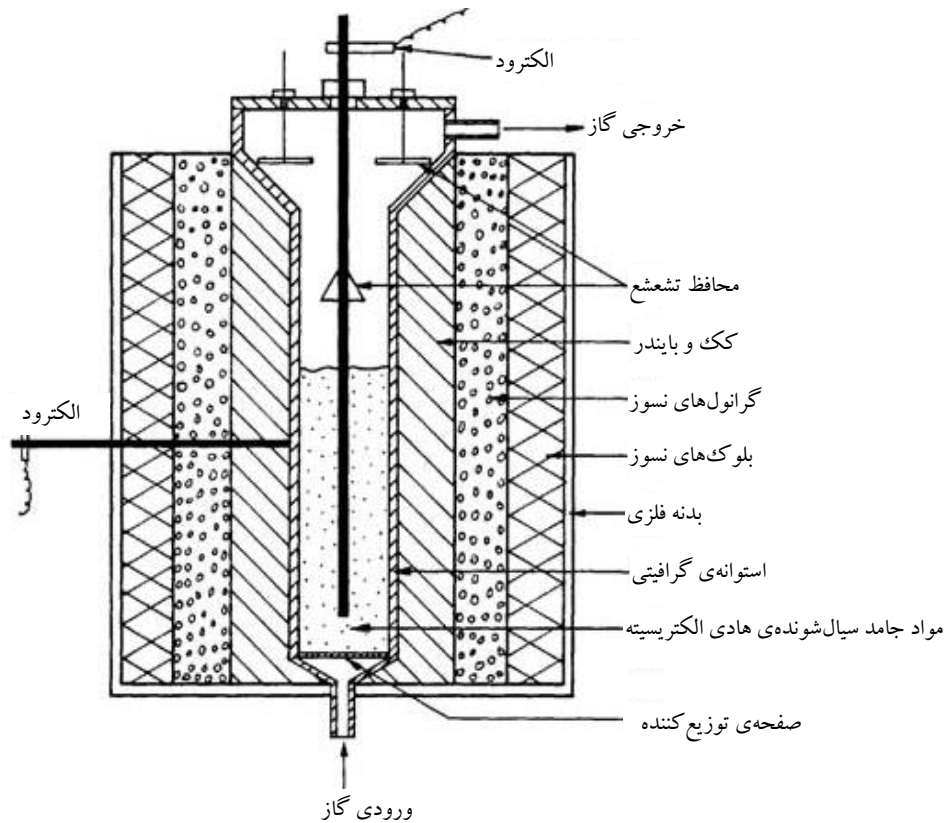


شکل ۱. نمودار فرایند تولید زیرکونیم.

راکتور است) از طریق پودر کربن برقرار می‌شود و با توجه به مقاومت الکتریکی، پودر گرم شده و گرمای مورد نیاز راکتور را فراهم می‌آورد. واکنش بین گاز کلر و زیرکونیا در حضور کربن انجام، و تراکلراید زیرکونیم تولید می‌شود [۷، ۸]. طرح ساده‌ی این نوع راکتور در شکل ۲ نشان داده شده است.

ب. راکتور بستر سیال

در این نوع راکتور، مخلوط پودرهای زیرکونیا و کربن به همراه گاز کلر به داخل راکتور وارد می‌شود. گاز کلر علاوه بر این که یکی از واکنش‌دهنده‌هاست، وظیفه‌ی سیال‌سازی را نیز دارد. حرارت نیز از طریق تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی گرمایی فراهم می‌شود. جریان برق بین آند و کاتد (که بدنه‌ی داخلی



شکل ۲. طرح یک راکتور بستر سیال الکتروترمال.

۳.۲ مزایا و معایب راکتورهای بستر سیال

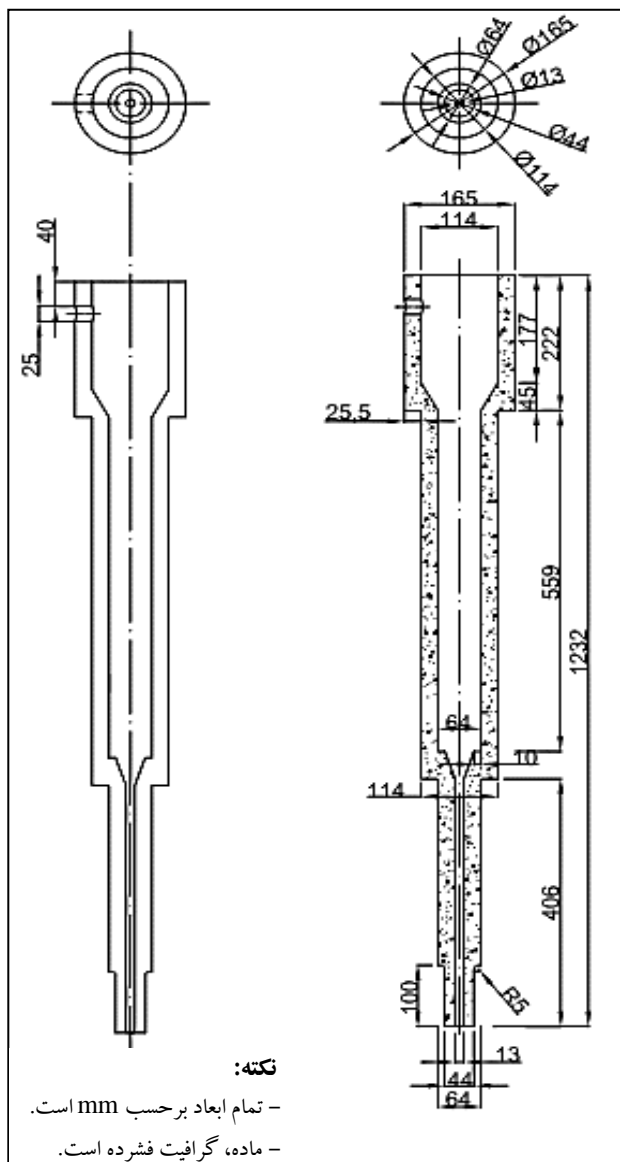
الف. مزایا

۱. به خاطر اختلاط یا هم‌زدن بهتر در بسترهای سیال، سرعت بالای انتقال جرم و حرارت، تحت شرایط هم‌دما قابل دستیابی است.
۲. رفتار شبه‌مایع در بسترهای سیال باعث امکان برقراری جریان بین دو راکتور هم‌جوار می‌شود.
۳. عمل هم‌زدن در راکتورهای بستر سیال به صورت مکانیکی انجام نمی‌شود، بنابراین در این راکتورها اجزای متحرک وجود ندارد و بنابراین هزینه‌ی تعمیرات آن کم است.
۴. راکتور به صورت عمودی نصب می‌شود و بنابراین جاگیر نیست. این مورد به ویژه برای واحدهای واقع در مکان‌های گران‌قیمت اهمیت دارد.
۵. انجام فرایند به طور پیوسته با ظرفیت تولید زیاد امکان‌پذیر است.
۶. نیازی به استفاده از اپراتور ماهر برای کار با راکتور نیست.

۷. راکتورهای بستر سیال برای فرایندهای حساس به حرارت یا واکنش‌های گرمازا و گرماگیر مناسب است.
۸. کنترل سامانه حتی برای عملیات‌های مقیاس بزرگ نیز آسان و قابل اطمینان است.
۹. شدت انتقال حرارت در راکتورهای بستر سیال بالاست، بنابراین امکان استفاده از مبدل‌های حرارتی با سطح انتقال حرارت کوچک‌تر در داخل بسترهای سیال وجود دارد.
۱۰. امکان عملیات چندمرحله‌ای وجود دارد، بنابراین زمان اقامت مواد جامد و هم‌چنین زمان اقامت سیال برای اهداف موردنظر قابل تنظیم است.

ب. معایب راکتورهای بستر سیال

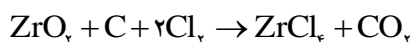
۱. سیال‌سازی ذرات بسیار ریز، بدون اتخاذ روش‌های خاص امکان‌پذیر نیست و رسیدن به تبدیل بالای واکنش‌گر گازی با استفاده از راکتورهای تک‌مرحله‌ای مشکل است.
۲. ویژگی‌های ترمودینامیکی بستر سیال پیچیده، و بنابراین مدل‌سازی و افزایش مقیاس آنها دشوار است.



شکل ۳. بدنه‌ی داخلی پایلوت راکتور بستر سیال.

۲.۳ انجام آزمایش‌ها

از مخلوط پودر زیرکونیا به همراه پودر کربن با سایزهای ۵۰ و ۱۰۰ میکرون و نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰ در راکتور استفاده شد. در ابتدای راه‌اندازی راکتور، با استفاده از نیتروژن سیالی شده و با اعمال جریان برق، دمای راکتور افزایش یافت و در دمای حدود ۵۰۰ °C جریان نیتروژن با کلر جای‌گزین شد تا واکنش شروع شود. دبی کلر ورودی به راکتور ۲ l/min تنظیم شد. واکنش با گاز کلر و اکسید زیرکونیم در دمای ۸۵۰ °C به صورت زیر است:



۳. ایجاد ذرات بسیار ریز در اثر اختلاط متلاطم، برهم‌کنش فواره‌های گاز یا مایع در محل توزیع‌کننده‌ها و جدایش ناشی از کلوخه شدن، موجب تولید محصولات نامطلوب می‌شود.
۴. خاکشویی^(۷) یا همراه بری ذرات ریز و صرف انرژی برای جداسازی و برگشت آنها اجتناب‌ناپذیر است.
۵. مواد چسبناک یا محصولات میانی چسبنده‌ی واکنش‌ها موجب از دست دادن ویژگی سیال بودن بستر می‌شوند.
۶. محدودیت در رژیم سرعت عملیاتی و در انتخاب دامنه‌ی اندازه‌ی ذرات از دیگر معایب این راکتورها است. سیال-سازی جامدات شکننده، نیاز به توجه دقیق به منظور جلوگیری از ایجاد ذرات بسیار ریز در اثر ساییدگی دارد.
۷. برای طراحی و افزایش مقیاس نیاز به متخصصان ماهر وجود دارد.
۸. سایش سطوح، برای مثال سطوح لوله‌های مبدل، ممکن است رخ دهد.
۹. واکنش‌هایی که نیاز به شیب دما دارند، در راکتورهای بستر سیال قابل انجام نیستند.

۳. بخش تجربی و پایلوت

۱.۳ ساخت پایلوت

پایلوت با ظرفیت تولید ۱۰ kg در روز طراحی و ساخته شد. اصلی‌ترین قسمت این پایلوت راکتور بستر سیال است. مشخصات و اجزاء این راکتور در شکل ۳ نشان داده شده است [۹]. بدنه‌ی داخلی این راکتور از گرافیت سخت و فشرده ساخته شده است که علاوه بر هدایت الکتریکی خوب، مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسبی هم دارد. لایه‌های نسوز برای کاهش آفت حرارتی با ضخامت ۲۵ cm در اطراف بدنه‌ی داخلی در نظر گرفته شده است به نحوی که اختلاف دمای داخل و بیرون راکتور به حدود ۸۰۰ °C برسد. در نهایت بدنه‌ی بیرونی راکتور از ورق فولادی با ضخامت ۲۰ mm برای استحکام کل راکتور ساخته شده است.

در فرایند بستر سیال، نیازی به تولید بریکت نیست و پودرهای اکسید زیرکونیم و گُکک مستقیماً وارد راکتور می‌شوند. با ورود گاز کلر از پایین راکتور، بستر به حالت سیال تبدیل می‌شود و با تماس مستقیم و یکنواخت مواد اولیه و تنظیم دمای مطلوب، واکنش انجام، و محصول تولید می‌شود.

۱.۴ بازدهی کل

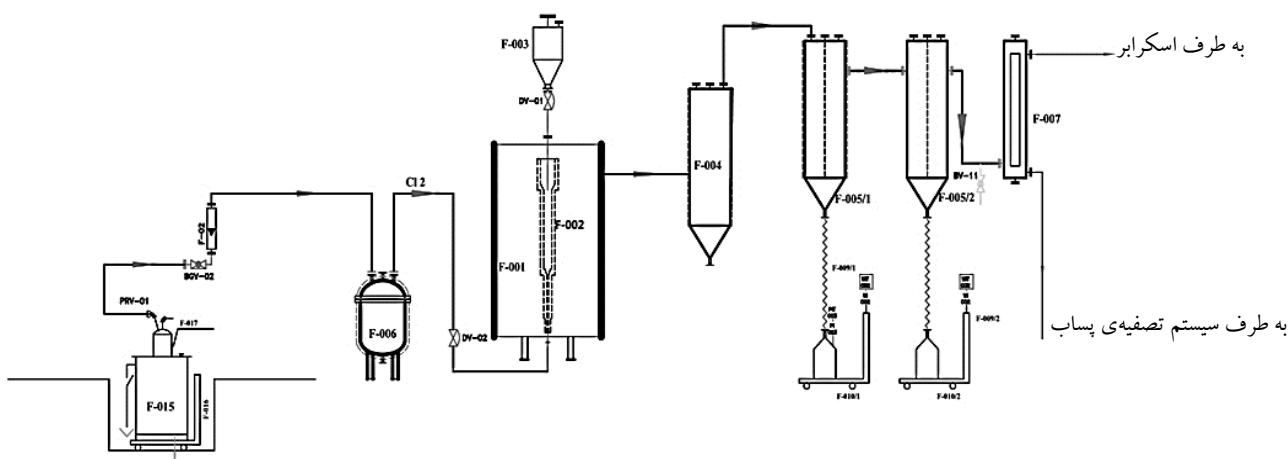
منظور از بازدهی کل، نسبت زیرکونیم در محصول به مواد اولیه‌ی ورودی به راکتور است. با اندازه‌گیری‌های انجام شده در راه‌اندازی‌های مختلف از راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال، مقادیر بازده طبق جدول ۱ به دست آمد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، بازدهی کل در راکتور بستر سیال در دما و شرایط تقریباً یکسان نسبت به راکتور بستر ثابت به مقدار قابل توجهی بیش‌تر است که دلیل اصلی آن، تماس کامل مواد واکنش‌دهنده با هم در راکتور بستر سیال است و امکان واکنش کامل وجود دارد. در حالی که در راکتور بستر ثابت، نفوذ کلر در بریکت‌ها به سختی انجام می‌شود و بنابراین امکان تماس مؤثر بین واکنش‌گرها در بخش میانی بریکت وجود ندارد و تبدیل در این قسمت‌ها انجام نمی‌شود. در نتیجه این مواد واکنش‌دهنده، به تناوب از پایین راکتور باید به عنوان ضایعات تخلیه شوند.

همان‌طور که در شکل ۴ جریان فرایند نشان داده شده است، خروجی راکتور ابتدا در یک سیکلون غبارگیری، و ذرات همراه گاز جدا می‌شوند. سپس گاز تتراکلرید زیرکونیم در کندانسور سرد و جامد می‌شود. گازهای غیر قابل کندانس و هم‌چنین کلر واکنش‌دهنده‌ای که از کندانسور خارج می‌شوند وارد اسکرابر می‌شوند و به صورت مطمئنی دفع می‌شوند.

۴. نتایج و بحث

برای مقایسه‌ی بازدهی این دو روش تولید، دو پارامتر انتخاب شد و این پارامترها برای هر دو روش محاسبه و مقایسه شدند. مشخص شد که در هر دو پارامتر، روش بستر سیال نسبت به بستر ثابت برتری دارد. این پارامترها عبارتند از: بازدهی کل و نسبت تولید به حجم راکتور.



شماره دستگاه	F-001	F-002	F-003	F-004	F-005/1,2	F-006	F-007	F-009/1,2	F-010/1,2	F-017
نام دستگاه	کوره	بستر سیال الکتروترمال	هاپر	سیکلون	کندانسور	بافر	اسکرپر	ترازو	تانک اسلگ	سلندر کلر
دمای عملیاتی (درجه سانتی‌گراد)	۵۰۰-۱۲۰۰	۵۰۰-۱۲۰۰	دمای محیط	۵۰۰	۲۵۰	۱۰۰	دمای محیط	دمای محیط	۵۰	۲۸
فشار عملیاتی (بار)	فشار اتمسفر	فشار اتمسفر	فشار اتمسفر	۰,۸۳	۰,۸۳	۱	۱	-	۰,۸۳	۵۰
جنس بدنه دستگاه	ASTM A۲۸۳ GRC	HD-GRAPHITE	ASTM A۲۸۳ GRC	SS-۳۲۱	SS-۳۲۱	SS-۳۲۱	MONEL۴۰۰	PVC	SS-۳۲۱	ST۳۷

شکل ۴. جریان فرایند در پایلوت.

جدول ۱. محاسبه‌ی بازدهی راکتورهای بستر ثابت و سیال برای تولید تتراکلرید زیرکونیم

نوع راکتور	مصرف دی‌اکسید زیرکونیم (کیلوگرم در روز)	تولید تتراکلرید زیرکونیم (کیلوگرم در روز)	درصد بازدهی راکتور نسبت به زیرکونیم
------------	-----------------------------------------	-------------------------------------------	-------------------------------------



۹۵	۱۰	۵٫۵	راکتور بستر سیال
۸۱	۳۰۰	۱۹۵	راکتور بستر ثابت

2. Jacob Berzelius

3. Anton E. van Arkel and J.H. de Boer

4. William Justin Kroll

5. Zircon ($ZrSiO_4$)

6. Zirconia (ZrO_2)

7. Elutriation

مراجع

[1] B. Lustman, F. Kerze, *The Metallurgy of Zirconium*, McGraw-Hill (1955).

[2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^{ed}, vol. 39, WILEY-VCH, John Wiley & Sons (2003).

[3] L. Xu, Y. Xiao, A. Van Sandwijk, Q. Xu, Y. Yang, Production of nuclear grade zirconium: A review, *J. Nucl. Materials* **466** (2015) 21-28.

[4] M.H. Jazini, S.M. Ghoreishi, A.A. Dadkhah, Simulation of fluidized bed carbochlorination reactors for producing zirconium metal, M. Sc Thesis, Esfahan University of Technology (2008).

[5] G.R. Menezes Eliene, C. Rubens, A. Marco Andreoli, S.M. Seo Emílio, Obtaining of the nuclear grade zirconium tetrachloride by the chlorination process, IPEN-Nuclear and Energy Research Institute (2015).

[6] V.S. Nguyen, Study on technology for laboratory scale production of zirconium chloride by chlorinating zirconium dioxide, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, The Annual Report for (2006) 264-268.

[7] D.R. Spink, J.W. Cookston, J.E. Hanway, The Fluidized Bed Chlorination of Zirconium Bearing Materials, Annual Meeting of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, New York (1964).

[8] C.K. Gupta, D. Sathiyamoorthy, Fluid Bed Technology in Materials Processing, CRC Press (1999).

[9] A.A. Manieh, D.S. Scott, D.R. Spink, Electrothermal Fluidized Bed Chlorination of Zircon, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **52** (1974) 507-514.

۲.۴ نسبت تولید به حجم راکتور

نسبت حجم راکتور به ازای هر واحد تولید در هر دو روش محاسبه شد. البته حجم مربوط به کوره پخت بریکت در این محاسبات در نظر گرفته نشده است، با این وجود، باز هم این نسبت برای راکتور بستر ثابت حدود ۴۵٪ بیش تر از بستر سیال شده است که در مقیاس صنعتی تأثیر زیادی بر روی هزینه‌های تولید دارد. حجم راکتور بستر سیال برابر $۰٫۴۰\text{m}^3$ و ظرفیت تولید راکتور بستر سیال برابر ۱۰kg در روز است.

نسبت حجم راکتور به ازای هر واحد تولید در روش بستر سیال برابر $۰٫۰۴۰\text{m}^3$ و حجم راکتور بستر ثابت برابر $۱۷٫۵\text{m}^3$ است. ظرفیت تولید راکتور بستر ثابت برابر ۳۰۰kg در روز است. نسبت حجم راکتور به ازای هر واحد تولید در روش بستر ثابت برابر $۰٫۰۵۸\text{m}^3$ است.

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله از داده‌های پایلوت راکتور بستر سیال تولید تراکلرید زیرکونیم و هم‌چنین واحد موجود در تأسیسات تولید زیرکونیم اصفهان که از نوع راکتور بستر ثابت است استفاده شد. با توجه به پارامترهای بررسی شده و مقایسه‌ی آنها مشخص شد که هر چند از لحاظ کیفیت محصول هر دو روش در حد قابل قبول هستند، اما در پارامترهای مهمی هم‌چون جنبه‌های ایمنی و محیط زیستی، مصرف انرژی، بازده و هزینه‌های تولید، روش بستر سیال مناسب‌تر است و پیشنهاد می‌شود که در مقیاس صنعتی این نوع راکتور جای‌گزین راکتور فعلی شود.

تشکر و قدردانی

از شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای و دانشگاه صنعتی اصفهان و همه عزیزانی که در انجام این کار تحقیقاتی همکاری کردند، کمال تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

پی‌نوشت‌ها

1. Martin Heinrich Klaproth

