



تعیین تعداد مراحل تعادلی و نسبت جریان برگشتی در راکتور نقطیر واکنشی تولید ایزوتوپ B^{10}

علی اکبر نظری مقدم^{*}، رضا لشکر بلوکی^۲، احمد باقری^۳، امیر ابوالحسنی^۴

۱ - پاد شیمی نوین

Email: a.nazarimoghaddam@gmail.com

خلاصه:

جاداسازی B^{10} و B^{11} تاکنون به روش های فیزیکی و شیمیایی بسیاری انجام گرفته است. از میان این روش ها، نقطیر واکنشی در صنعت کاربرد گسترده تری دارد. در این روش، فرایند تبادل ایزوتوپی بین جریان های متقابل گاز BF_3 و کمپلکس مایع $BF_3\text{-Anisole}$ صورت گرفته و ایزوتوپ B^{10} در کمپلکس مایع غنی می گردد. برای تعیین تعداد مراحل تعادلی مورد نیاز از روش ترسیمی مک کیب-تیل استفاده می گردد. فاکتور اساسی دیگر در محاسبات ستون های نقطیر واکنشی، حداقل نسبت جریان برگشتی ستون (R_{min}) می باشد. در این تحقیق مقدار حداقل نسبت برگشتی برای $a=1/0.29$ حدود ۱۴۵ تعیین گردید و در نهایت تعداد مراحل تعادل $7/20$ تعیین گردید.

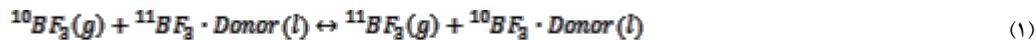
کلمات کلیدی: B^{10} ، ایزوتوپ پایدار، نقطیر واکنشی، تبادل ایزوتوپی

۱ - مقدمه

بور عنصری شبیه فلزی است که به صورت پودر بی شکل، قهوه ای تیره تا سیاه و جامد بلورین سیاه برآق تا خاکستری- نقره ای موجود است. این عنصر دارای دو ایزوتوپ پایدار B^{10} و B^{11} می باشد که فراوانی آنها در طبیعت به ترتیب به $19/8\%$ و $80/2\%$ است. ایزوتوپ B^{10} کاربردهای بسیار وسیعی در صنایع مختلف از جمله صنایع دارویی دارد. جadasازی ایزوتوپ پایدار B^{10} تاکنون به روش های نقطیر جزء بجزء، کروماتو گرافی تعویض یونی، تبادل ایزوتوپی و لیزر انجام گرفته است. در سالهای گذشته در کشورهای امریکا، انگلیس و روسیه واحدهایی این ایزوتوپ با استفاده از روش نقطیر جزء بجزء تمایل راهاندازی شده است. اما در سال های اخیر روش های مختلف تبادل ایزوتوپی (نقطیر واکنشی) با توجه به هزینه های پایین تر عملیات در مقیاس صنعتی، بیش از سایر روش ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱ و ۲].

۲ - تئوری

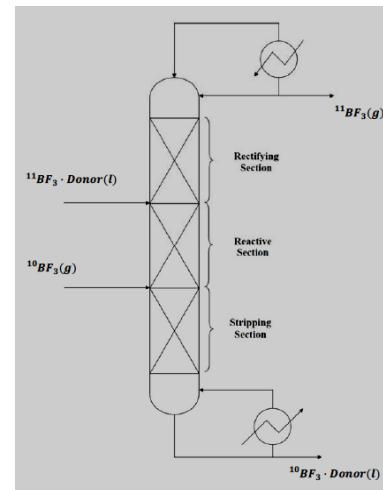
فرایند نقطیر جزء بجزء دارای محدودیت هایی نظیر فاکتور جadasازی پایین و طولانی بودن زمان جadasازی می باشد. مطالعات انجام شده توسط محققان بیانگر کارایی بالاتر روش تبادل ایزوتوپی است. در سیستم های تبادلی ایزوتوپی همواره باید جریان های مواد در دو فاز گاز و مایع بصورت متقابل و در طول یک ستون با یکدیگر در تماس قرار گیرند (شکل ۱). گاز BF_3 با توجه به الکترون کشنده گی بالای سه اتم فلور در مولکول خود، تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس از طریق اتم بور دارد و در فرایندهای تبادل ایزوتوپی، به عنوان اسید لوئیس عمل می نماید. لازمه فرایند واکنش تبادلی ایزوتوپی، وجود بور در هر دو فاز گاز و مایع می باشد، لذا در فاز گاز از BF_3 خالص و در فاز مایع از کمپلکس این گاز استفاده می گردد. کمپلکس مورد استفاده باید تمایل بیشتری به جذب ایزوتوپ B^{10} نسبت به ایزوتوپ B^{11} داشته باشد تا به این طریق ایزوتوپ B^{10} در فاز مایع و ایزوتوپ B^{11} در فاز گاز تغییل گردد. واکنش ۱ مکانیسم کلی فرایند تبادل ایزوتوپی را برای جadasازی ایزوتوپ های بور نشان می دهد [۳].





نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار

۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

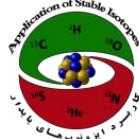


شکل ۱: نمایی کلی از فرایند جداسازی ایزوتوپ های عنصر بور به روش تبادل ایزوتوپی

از میان روش های مختلف تبادل ایزوتوپی، تبادل ایزوتوپی با استفاده از کمپلکس $\text{BF}_3\text{-Anisole}$ به عنوان ماده واسطه، با توجه به خورنده‌گی کمتر و غیر انفجاری بودن آنیسول و همچنین فاکتور جداسازی بالاتر، ارجح است. جدول ۱ فاکتور جداسازی چند روش تبادل ایزوتوپی را با یکدیگر مقایسه می‌نماید. در این روش، فرایند تبادل ایزوتوپی در یک ستون آکنده میان جریان های متقابل گاز BF_3 و کمپلکس مایع $\text{BF}_3\text{-Anisole}$ صورت می گیرد [۱].

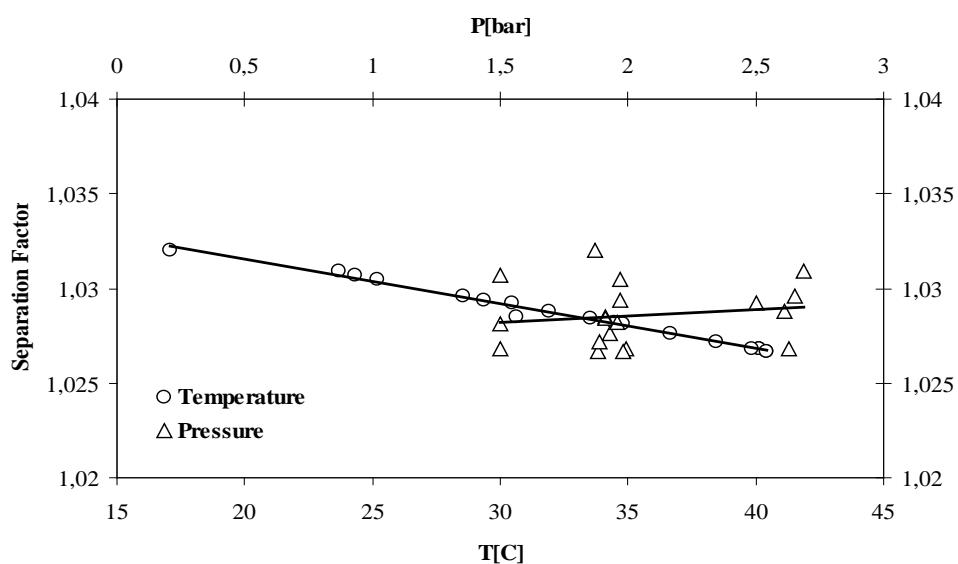
جدول ۱: مقایسه فاکتورهای جداسازی فرایندهای مختلف تبادل ایزوتوپی

فاکتور جداسازی	فرایند تبادل ایزوتوپی
۱/۰۱۶	کمپلکس دی متیل اتر
۱/۰۱۴	کمپلکس دی اتیل اتر
۱/۰۰۴	کمپلکس متیل بورات
۱/۰۰۱	کمپلکس اتیل بورات
۱/۰۲۹	کمپلکس آنیزول



اولین گام در طراحی یک واحد صنعتی تبادل ایزوتوپ تعیین فاکتور جداسازی (α) آن فرایند با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات می‌باشد. فاکتور جداسازی ایزوتوپ پایدار B^{10} در فرایند تبادل ایزوتوپی با استفاده از کمپلکس $BF_3\text{-Anisole}$ بصورت زیر تعریف می‌گردد. شکل ۲ تابعیت فاکتور جداسازی فرایند مذکور را با دما و فشار نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود فاکتور جداسازی با افزایش دما و فشار بترتیب کاهش و افزایش می‌باشد بطوریکه دمای 33°C و فشار $1/\text{8bar}$ به عنوان شرایط عملیاتی بهینه می‌باشد و فاکتور جداسازی در این شرایط برابر $1/0.29$ خواهد بود.

$$\alpha = \frac{Anisole \cdot {}^{10}BF_3(l) / Anisole \cdot {}^{11}BF_3(l)}{{}^{10}BF_3(g) / {}^{11}BF_3(g)} \quad (2)$$



شکل ۲: اثر دما و فشار بر فاکتور جداسازی ایزوتوپ پایدار B^{10} در فرایند تبادل ایزوتوپی با کمپلکس آنیزول

۱-۳- تعیین حداقل مرافق تعادلی و حداقل نسبت برگشت

پس از تعیین فاکتور جداسازی بهینه، گام دوم در طراحی یک ستون تقطیر واکنشی تعیین تعداد حداقل مرافق جداسازی (N_{\min}) و حداقل نسبت جریان برگشتی ستون (R_{\min}) می‌باشد. برای تعیین هر یک از پارامترهای مذکور از یک ستون شیشه‌ای به قطر $2/5\text{cm}$ و طول 90cm استفاده گردید که آن توسط آکنه‌های دیکسون (آکنه‌های توری θ شکل) با مشخصه $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ پر شد. برای بدست آوردن حداقل مرافق جداسازی (N_{\min}) نسبت جریان برگشتی، را در حد ماقریم تنظیم شد [۳ و ۴]. در این شرایط خطوط عملیاتی ضمن انتقال بر روی خط $y=x$ حداقل فاصله را از منحنی تعادلی دارد و به همین جهت تعداد مرافق جداسازی کمترین میزان خود را خواهد داشت. فاکتور اساسی دیگر در محاسبات ستون‌های تقطیر واکنشی، حداقل نسبت جریان برگشتی ستون (R_{\min}) می‌باشد. این نسبت در حقیقت حداکثر نسبتی است که در صورت بکار بردن آن، تعداد سینی‌های لازم جهت انجام یک جداسازی مشخص به بینهایت می‌رسد. جهت تعیین این پارامتر باید عکس روش تعیین تعداد حداقل مرافق تعادلی عمل نمود. بعارت دیگر لازم است تا تعداد مرافق جداسازی را حداکثر در نظر بگیریم تا حداقل نسبت جریان برگشتی تعیین شود. شکل ۳، حداقل تعداد مرافق تعادلی و حداقل نسبت جریان برگشتی مورد نیاز را بر حسب کسر مولی B^{10} در محصول

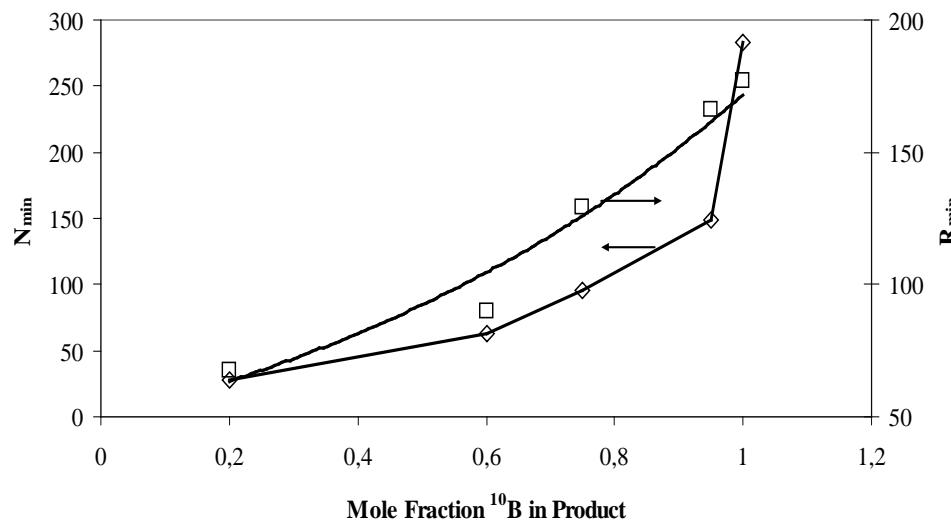


نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار



۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

در شرایط عملیانی و فاکتور جداسازی بهینه نشان می دهد. با توجه به شکل ۳ و با در نظر گرفتن جزء مولی ۰/۹ برای محصول، حداقل تعداد مراحل تعادلی ۱۲۵ مرحله و حداقل نسبت برگشت ۱۴۵ خواهد بود [۵].



شکل ۳: حداقل تعداد مراحل تعادلی و حداقل نسبت جریان برگشتی مورد نیاز بر حسب غلظت ^{10}B در محصول در فاکتور جداسازی ۱/۰۲۹

۲-۳- تعیین تعداد مراحل تعادلی و نسبت برگشت

حال با در اختیار داشتن مقادیر N_{\min} و R_{\min} ، می توان مقادیر N و R را تعیین نمود. مقدار R در استانداردهای طراحی ۱/۵ برابر R_{\min} فرض می گردد. اگر مقدار R را برابر R_{\min} در نظر بگیریم، مقدار آن برابر ۱۸۸/۵ خواهد بود. برای تعیین مقدار N لازم است تا از منحنی Gilliland استفاده گردد. در این نمودار محور افقی (X) تابعی از نسبت برگشت و محور عمودی (Y) تابعی از تعداد مراحل تعادلی می باشد. معادلات ۳ و ۴ پارامترهای X و Y را نشان می دهند.

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \quad (3)$$

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1} \quad (4)$$

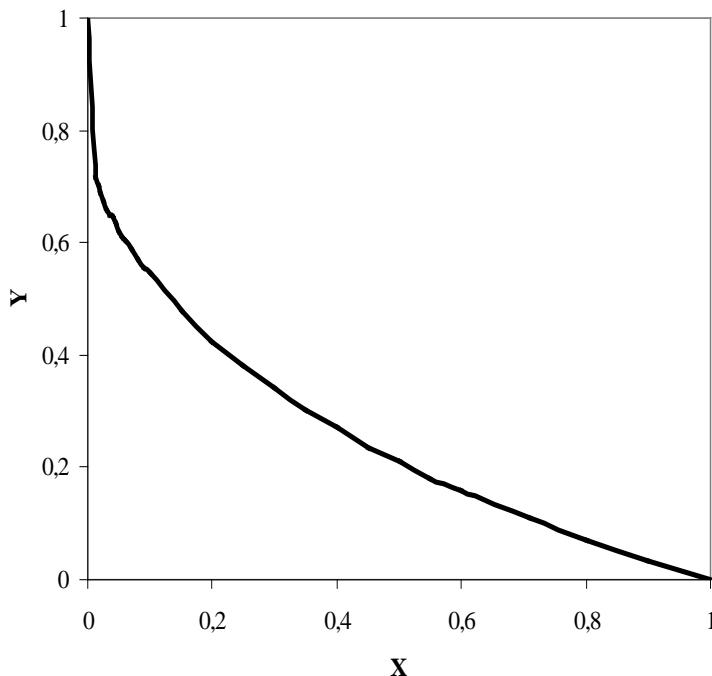
اکنون با در اختیار داشتن مقادیر R و R_{\min} می توان مقدار X را محاسبه نمود، که مقدار آن برابر ۰/۲۳ است. حال اگر از X محاسبه شده، خطی عمود بر محور افقی تا منحنی Gilliland رسم شود و سپس بصورت افقی تا محور عمودی پیش برود، مقدار Y بدست آمده و می توان مقدار N را تعیین نمود. مقدار Y بدست آمده برابر ۰/۰۴ تعیین می شود. حال با داشتن مقادیر Y و N_{\min} و به کمک معادله ۴ می توان مقدار N را تعیین نمود، که مقدار آن برابر ۲۰۷/۶۷ تعیین می گردد، لذا تعداد مراحل تعادلی لازم باید ۲۰۸ مرحله در نظر گرفته شود.



نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار



۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد



شکل ۴: نمودار Gilliland در نقطه [۲]

۴ - نتیجه گیری

در مقاله حاضر ، ابتدا فاکتور جداسازی بهینه روش تبادل ایزوتوپی با کمپلکس $\text{BF}_3\text{-Anisole}$ جهت غنی سازی ایزوتوپ پایدار ^{10}B به همراه شرایط عملیاتی (دما و فشار) بهینه تعیین گردید. سپس حداقل تعداد مراحل تعادلی و حداقل نسبت برگشت در شرایط بهینه، تعیین شد و در نهایت تعداد کل مراحل تعادلی مورد نیاز با استفاده از تکنیک Gilliland محاسبه گردید.

۵ - مراجع

- [1]. J. R. Merriman, J. H. Pashley, N. W. Snowm (1966), **Engineering-scale studies of Boron isotope Separation**, Technical Report, Report Number K- 1653, UNION CARBID CORPORATION NUCLEAR DIVISION Oak Ridge Gasous Diffusion Plant, Oak Ridge, Tennessee.



نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار

۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد



- [2] S.G. Katalnikov (2001), **Physico-chemical and Engineering Principles of Boron Isotopes Separation by Using $\text{BF}_3\text{-Anisole}\cdot\text{BF}_3$ System**, Separation Science and Technology, 36(8&9), 1737-1768.
- [3] A.A. Palko (1959), **Separation of Boron Isotopes in the Bench-Scale Boron Fluoride-Anisole Unit**, Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, 51(2), 121-124.
- [4] S.V. Ribnikar (1957), **Chemical Exchange Reactions with Boron and Laboratory Exchange Column for ^{10}B Enrichment**, Proceeding of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 204-209.
- [5] R.E. Treybal, **Mass Transfer Operations**, 1982, Mc GrawHill, New York.