



اثر دما و دبی جریان گاز بر فرایند کربوکلریناسیون دی‌اکسید زیرکونیوم

کمال صابریان*^۱، شهرام رایگان^۲، علی موحدیان^۲، سید احمد حسینی سمنانی^۳

۱- گروه پژوهشی شیمی، پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران - ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۷۳۱-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

۳- کارخانه تولید زیرکونیوم ایران، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

چکیده: کربوکلریناسیون دی‌اکسید زیرکونیوم، مهم‌ترین مرحله در فرایند فلز زیرکونیوم می‌باشد. در این تحقیق اثر متغیرهای دما و دبی جریان گاز روی کلریناسیون ZrO_2 در حضور کربن سیاه و تحت فشار جزئی گاز کلر معادل 0.3 اتمسفر در رآکتور بستر ثابت هم‌دما در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که تبدیل ZrO_2 بشدت تحت تأثیر دما می‌باشد و از میان دماهای مورد آزمایش فقط در دمای 1223 K از تغییر جریان گاز متأثر می‌گردد. انرژی آکتیواسیون فرایند برابر با 60 kCal/mol بدست آمد. مدل حاکم بر فرایند، «واکنش شیمیایی روی سطح اکسید» تشخیص داده شد.

واژه‌های کلیدی: کربوکلریناسیون، دی‌اکسید زیرکونیوم، دما، بریکت

The Effect of Temperature and Gas Flow Rate on the Carbochlorination Process of ZrO_2

K. Saberyan*¹, Sh. Raygan², A. Movahhedian², S.A. Hosseini Semnani³

1-Chemistry Research Department, Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Institute, AEOI, P.O. Box:14893-836, Tehran-Iran

2- School at Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 14395-731, Tehran - Iran

3- Zirconium Production Plant, AEOI, P.O. Box: 81465-1589, Isfahan - Iran

Abstract: Carbochlorination of ZrO_2 is the main part of zirconium production process. In this research the effect of temperature and total gas flow rate on carbochlorination of ZrO_2 in the presence of carbon black was investigated. The partial pressure of Cl_2 in this study was kept at 0.3 atmosphere. The results showed that ZrO_2 conversion is strongly affected by the temperature. It is also shown that at 1223 K, the process is affected by the gas flow rate. The activation energy of the process was 60kCal/mol and the chemical reaction on the oxide surface was the dominant controller of the reaction.

Keywords: Carbochlorination, Zirconium Dioxide, Temperature, Briquette

*email: ksaberyan@aepi.org.ir



ΔG (kCal/mol)	T (K)	واکنش
۳۶/۹ ۳۵/۲	۱۰۰۰ ۱۱۰۰	ZrO ₂ + 2Cl ₂ = ZrCl ₄ + O ₂ (۱)
-۵۷/۷ -۵۹/۴	۱۰۰۰ ۱۱۰۰	ZrO ₂ + 2Cl ₂ = ZrCl ₄ + O ₂ (۲)
-۵۸/۸ -۶۴/۷	۱۰۰۰ ۱۱۰۰	ZrO ₂ + 2C + 2Cl ₂ = ZrCl ₄ + 2CO (۳)
-۵۶/۶ -۵۴/۲	۱۰۰۰ ۱۱۰۰	ZrO ₂ + 2CO + 2Cl ₂ = ZrCl ₄ + 2CO ₂ (۴)
-۱/۰۹ -۵/۲۷	۱۰۰۰ ۱۱۰۰	CO ₂ + C = 2CO (۵)

۸۰°C تشکیل شده بودند. این محققان انرژی آکتیواسیون را برای کل فرایند در حدود ۵۵/۱kCal/mol بدست آوردند. در تحقیق آنها با دبی‌های بالاتر از ۱۲۰۰ cc/min وابستگی به دبی جریان گاز دیده نمی‌شود.

چنانچه مطالعاتی را روی سیتیک فرایند کربوکلریناسیون انجام داد و به این نتیجه رسید که مقدار ZrO₂ کلرینه شده بطور خطی با مدت کلریناسیون در محدوده دمایی ۹۷۳-۱۲۷۳K ارتباط دارد [۵]. او مقدار انرژی آکتیواسیون فرایند را در حدود ۱۸/۳kCal/mol بدست آورد و تجزیه کمپلکس جذبی Cl... ZrO₂...Cl به ZrCl₂ و O₂ را کنترل کننده سرعت واکنش تشخیص داد.

۲- روش انجام آزمایشها

سیستم TGA^(۲) طراحی شده برای آزمایشهای کربوکلریناسیون به همراه کندانسور و سیستم خنثی‌ساز گاز خروجی در شکل ۱ نمایش داده شده است.

آزمایشهای لازم برای کالیبراسیون دستگاه و حذف عوامل مضر مانند اثرهای شناوری، جریان گازی مزاحم، اثرهای الکترواستاتیک و بمنظور بدست آوردن منحنی پایه^(۳) دستگاه به وسیله یک نمونه Al₂O₃ با خلوص ۹۹/۹٪ و هم حجم با بریکتهای مورد آزمایش، انجام پذیرفت. لازم به ذکر است

کربوکلریناسیون ZrO₂ یکی از مراحل اصلی استخراج زیرکونیم فلزی از سنگهای معدنی آن (زیرکن ZrSiO₄ و بادلثیت^(۱) ZrO₂) می‌باشد. گاز ZrCl₄ تولیدی با این روش، به وسیله منیزیوم احیا می‌شود تا اسفنج زیرکونیوم حاصل گردد. امروزه استفاده از آلیاژ زیرکونیوم در تهیه میله‌های سوخت نیروگاههای هسته‌ای کاربرد جهانی دارد. آلیاژهای زیرکونیوم از جمله موادی هستند که سطح مقطع آنها در جذب نوترون حرارتی اندک است و به عنوان غلاف میله‌های سوخت مصرف دارند [۱].

با بررسی تغییرات انرژی آزاد حاصل از واکنشهای مندرج در جدول ۱، به روشنی مشخص می‌شود که کلریناسیون ZrO₂ به عامل احیاکننده نیازمند است [۲]. واکنش ۱ در دماهای ۱۱۰۰-۱۰۰۰ کلوین از لحاظ ترمودینامیکی انجام پذیر نمی‌باشد. واکنشهای ۲ و ۳ تقریباً بطور مشابه انجام پذیرند، در حالیکه واکنش ۴ ممکن است بعد از انجام واکنشهای ۳ یا ۵ صورت پذیرد. واکنش ۳ نیز ممکن است به سادگی، نتیجه واکنشهای ۲ و ۵ باشد.

تحقیقات آزمایشگاهی متعدد نشان داده‌اند که مقدار درصد CO در گازهای حاصل از واکنش کربوکلریناسیون ZrO₂ با افزایش دما افزایش می‌یابد و این تغییرات غلظت CO و CO₂ نیز مطابق با مقادیر بدست آمده از واکنش ۵ نمی‌باشد [۲]. یک تحقیق جداگانه روی واکنش CO₂+C=2CO نشان می‌دهد که در دمای ۱۰۰۰K این واکنش بسیار کندتر از واکنش کلریناسیون ZrO₂ در حضور کربن (کربوکلریناسیون) است [۳]، بنابراین واکنش ۵ نقشی در تعیین و تأمین گاز CO نداشته و با توجه به افزایش تصاعدی حضور CO در گازهای تولیدی فرایند کربوکلریناسیون با افزایش دما، واکنش ۳ بر واکنشهای ۲ و ۴ غلبه کرده و واکنش اصلی فرایند باشد (در برخی گزارشها نسبت CO به CO₂ در دماهای ۱۰۷۵ K و ۱۲۷۵ K به ترتیب حدود ۲۰ و ۳۳۰ بوده است) [۴].

اوریلی و همکاران واکنش کربوکلریناسیون ZrO₂ را بین دماهای ۹۵۰-۱۱۰۰K مطالعه کرده و این مدل واکنش شیمیایی را کنترل کننده فرایند تشخیص دادند [۲]. نمونه‌های مورد آزمایش از ترکیب ZrO₂ و C به نسبت غیر متعارف ZrO₂ ۲۰٪ و



فشار جزئی کلر در مخلوط گازی ۰/۳ اتمسفر بود. بر اساس آزمایشهای انجام شده توسط محققان دیگر [۲، ۴ و ۶]، رابطه مقدار کاهش جرم ZrO_2 در بریکت با کاهش جرم کل، بصورت رابطه ۶ می‌باشد.

$$\Delta m(ZrO_2) = 0.836 \Delta m(t) \pm 0.065 \quad (6)$$

در این رابطه، $\Delta m(t)$ تغییر جرم بریکت (کاهش جرم بریکت) و $\Delta m(ZrO_2)$ تغییر جرم دی‌اکسید زیرکونیوم کلرینه شده است.

۳- نتایج آزمایش و بحث

۳-۱ اثر جریان گاز

شکل‌های ۲ و ۳ اثر جریان گاز را در دمای ۱۲۲۳ درجه کلوین، بر فرایند کربوکلریناسیون نشان می‌دهند. در این نمودارها نقطه شروع جریان گاز ۴۲۵ g/h انتخاب شد زیرا با تجهیزات بکار گرفته شده تنظیم جریان کلر و آرگون با فلومتر در جریانهای پایین تر ممکن نبود.

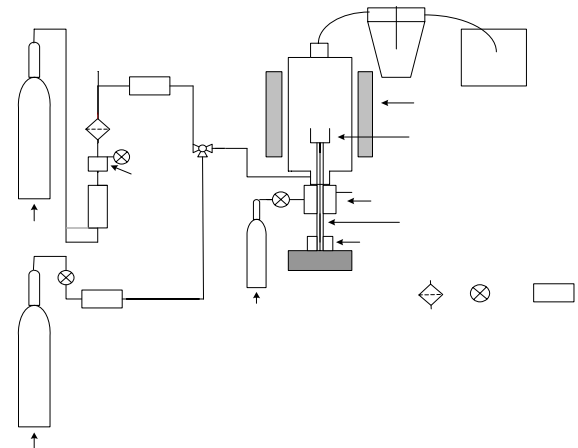
در شکل ۲ محور عمودی درجه تبدیل در زمانهای مختلف (X) از رابطه (۷) بدست می‌آید:

$$X = \frac{\Delta m(ZrO_2)}{m_0(ZrO_2)} \quad (7)$$

در این رابطه $m_0(ZrO_2)$ جرم اولیه ZrO_2 در بریکت می‌باشد.

در شکل ۳ محور عمودی نشان‌دهنده سرعت واکنش برحسب درصد تبدیل بر واحد زمان (ثانیه) در مراحل ابتدایی و انتهایی واکنش می‌باشد.

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ در دمای ۱۲۲۳ K، در مراحل اولیه واکنش ($X=0/3$) از دبی ۱۱۷۰ g/h به بعد، با افزایش دبی گاز تغییری در مقدار X و سرعت واکنش مشاهده نشده است، اما در مراحل انتهایی واکنش کربوکلریناسیون ($X=0/65$) تا دبی ۱۰۶۵ g/h، مقدار X و سرعت واکنش افزایش می‌یابد و بعد از آن سرعت واکنش ثابت مانده و تغییری در نمودار درجه تبدیل برحسب زمان مشاهده نمی‌کنیم. همچنین از شکل ۳ به این نتیجه



شکل ۱- نقشه شماتیک TGA طراحی شده.

دستگاه طراحی شده TGA قابلیت کار با جرم‌هایی تا حدود ۱۰۰۰g با دقت ۰/۱g را دارد و مقاومت بسیار خوبی در برابر گازهای خورنده تا دمای ۱۲۵۰K دارد. اطلاعات کامل طراحی و آزمونهای کالیبراسیون آن در مقاله صابریان و همکاران ذکر شده است [۶].

آنالیز و مشخصات دی‌اکسید زیرکونیوم و کربن سیاه در جدول ۲ درج شده است. مخلوط پودری اولیه که برای تهیه نمونه‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت حاوی ۱/۸٪ کربن بود و نمونه‌های مورد آزمایش به صورت بریکت‌هایی به جرم ۳۲±۰/۵ g و حجم ۱۶±۰/۵ cm³ با مقدار ۲۵-۲۰٪ تخلخل باز، ساخته شدند.

گازهای آرگون و کلر مورد استفاده به ترتیب دارای خلوص ۹۹/۸٪ و ۹۹٪ بودند که با نسبت ۲ به ۱ مول (۲ مول آرگون و ۱ مول کلر) به درون کوره دستگاه دمیده شدند. در این نسبت،

جدول ۲- آنالیز مواد اولیه.

دی‌اکسید زیرکونیوم		کربن سیاه	
ناخالصی	درصد	ناخالصی	درصد
HfO ₂	۱/۳	Al	۰/۳
Na ₂ O	۰/۰۲	Fe	۱/۱
Fe ₂ O ₃	۰/۰۰۸	Si	۰/۵
SiO ₂	۰/۰۴	Cu	۰/۶۵
TiO ₂	۰/۰۰۲	Na	۰/۰۱
P ₂ O ₅	۰/۰۰۱۵	Ni	۰/۰۲
		Ba	۰/۰۱
		مواد فرار	۱/۵



بر فرایند برای حذف اثرهای انتقال جرم روی واکنش کربوکلریناسیون، در این آزمایشها دبی کل ۱۲۸۰ g/h بکار رفت. محدوده دمایی مورد مطالعه (۱۰۲۳-۱۲۲۳ K) با توجه به ماکزیموم دمای عملیاتی کوره TGA، همچنین مقاومت تجهیزات در مقابل خوردگی در دمای بالا و کاهش شدید سرعت واکنش در دمای پایین انتخاب شد.

تغییر مقادیر تبدیل (X) برحسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. برای بررسی سینتیکی فرایند، مدل‌های متفاوتی بر اساس معادله ۸ انتخاب و مقادیر تجربی در آنها قرار داده شد:

$$g(X) = kt \quad (۸)$$

شکل ۵ مقادیر معادله ۹ (مدل واکنش شیمیایی) را برحسب زمان نشان می‌دهد.

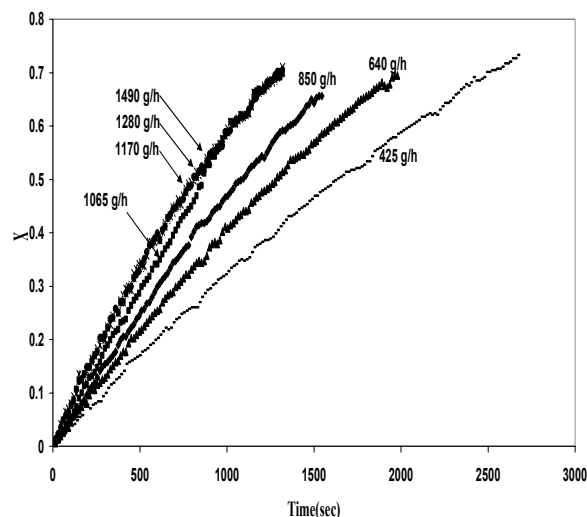
$$g(X) = 1 - (1 - X)^{(1/3)} \quad (۹)$$

بطوری که در این شکل مشاهده می‌شود، نمودارهای بدست آمده کاملاً خطی می‌باشند. خطی بودن این نمودارها در دماهای مختلف نشان از حاکم شدن مدل فوق و کنترل سرعت واکنش به وسیله واکنش شیمیایی در محدوده دمایی مورد مطالعه دارد. ون [۲] با بسط مدل یاگی و کانی [۲]، و همچنین برای واکنشهای غیرهمگن گاز/جامد در شرایطی که کنترل‌کننده واکنش شیمیایی است، k را بصورت رابطه ۱۰ بدست آورد.

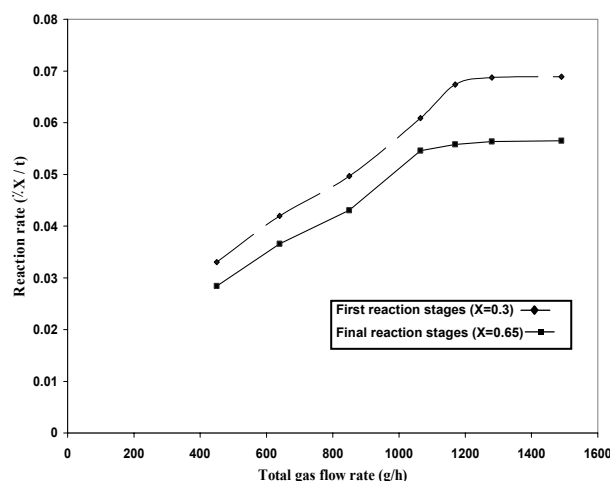
$$k = AT^q e^{\frac{-E}{RT}} P_{Cl_2}^n \quad (۱۰)$$

در این رابطه n درجه واکنش نسبت به گاز کلر، E انرژی آکتیواسیون، A فاکتور نمایی اولیه که شامل اثرهای قطر و چگالی ذرات است، q عددی ثابت و T دمای مطلق می‌باشد.

این مدل نشان می‌دهد که در کل فرایند، واکنش شیمیایی مرحله‌ای کندتر از سایر مراحل می‌باشد. بر اساس مدل ارائه شده شیب منحنی $1 - (1 - X)^{(1/3)}$ برحسب t برابر با مقدار k (ثابت سرعت واکنش) خواهد بود.



شکل ۲- تغییرات درجه تبدیل برحسب زمان در فلوهای مختلف گاز در دمای ۱۲۲۳K و تحت فشار جزئی گاز کلر معادل ۰/۳ اتمسفر.



شکل ۳- تغییرات سرعت واکنش برحسب دبی جریان گاز در مراحل اولیه و انتهایی فرایند در دمای ۱۲۲۳K.

می‌رسیم که سرعت واکنش در مراحل اولیه ($X=0/3$) بیشتر از مراحل انتهایی ($X=0/65$) فرایند می‌باشد. در دمای ۱۱۷۳K با افزایش دبی گاز، تغییری در میزان تبدیل برحسب زمان مشاهده نشد. در نتیجه در این دما سرعت کلریناسیون با تغییر دبی گاز تغییری نکرده و تابع جریان گاز نمی‌باشد. لذا انجام آزمایش با دماهای کمتر ضروری تشخیص داده نشد.

۳-۲ تأثیر دما بر فرایند کربوکلریناسیون

با توجه به شکلهای ۲ و ۳، در دبی ۱۱۷۰ g/h و بالاتر، سرعت واکنش در دمای ۱۲۲۳K ثابت است. بنابراین در بررسی اثر دما



با توجه به یافته‌های این تحقیق و بر اساس رابطه (۱۰) (با فرض $q=0$) شیب منحنی لگاریتم طبیعی k ($\ln k$) بر حسب $1000/T$ متناسب با $-E/R$ می‌باشد. شکل ۶ این نمودار خطی را نشان می‌دهد. با محاسبه شیب این خط انرژی آکتیواسیون فرایند برابر با 60 kCal/mol بدست می‌آید. مقدار انرژی آکتیواسیون حساب شده در این تحقیق نشان می‌دهد که مکانیزم کنترل فرایند انجام واکنش شیمیایی می‌باشد [۸]. این امر در توافق با یافته‌های سایر محققین است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به تحقیق حاضر نتایج زیر بدست می‌آید:

- تنها در دمای 1223 K دبی جریان گاز بر سرعت واکنش کربوکلریناسیون ممکن است تأثیر بگذارد و در دمای 1173 K تغییر دبی تأثیری بر سرعت واکنش کربوکلریناسیون نخواهد داشت.

- در تمام دبی‌های مورد آزمایش در دمای 1223 K ، سرعت واکنش کربوکلریناسیون در مراحل اولیه فرایند بالاتر از مراحل انتهایی فرایند می‌باشد.

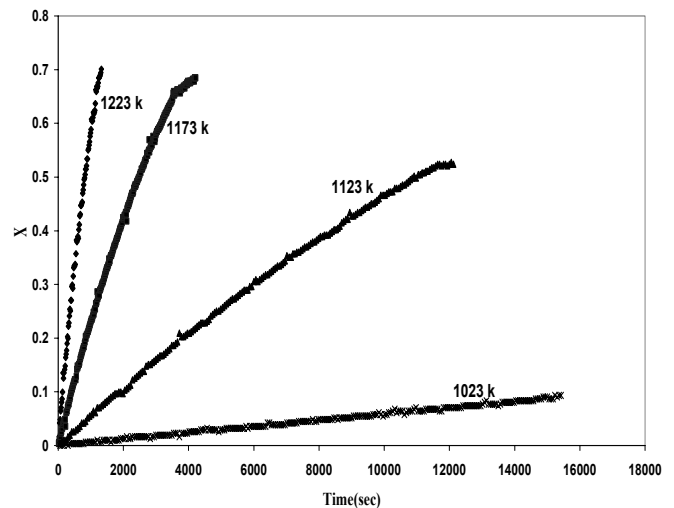
- در دبی 1280 g/h در دامنه حرارتی 1023 K - 1223 K واکنش شیمیایی کنترل‌کننده می‌باشد که انرژی آکتیواسیون آن 60 kCal/mol است.

پی‌نوشت‌ها:

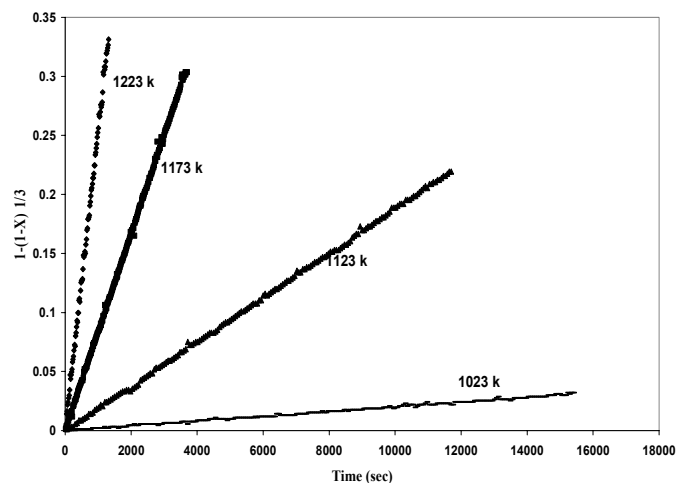
۱- Baddleyite

۲- TGA: Thermo Gravimetric Analyzer

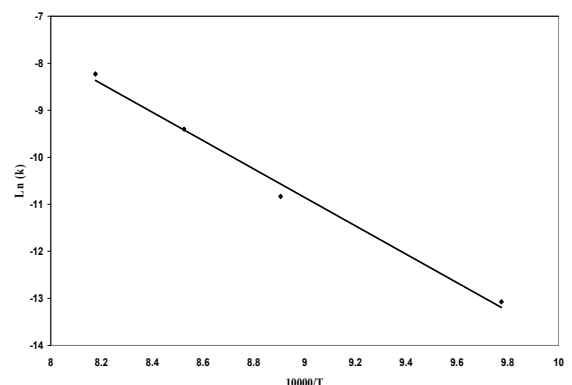
۳- Base Line



شکل ۴- تغییرات میزان تبدیل بر حسب زمان در فشار جزئی کلر معادل 0.73 اتمسفر و دبی کل 1280 g/h .



شکل ۵- تغییرات $1-(1-X)^{(1/3)}$ بر حسب زمان در فشار جزئی معادل 0.73 اتمسفر و دبی کل 1280 g/h .



شکل ۶- تغییرات $\ln(k)$ بر حسب $10^4/T$ (بر اساس معادله ۱۳ و فرض $q=0$).



References:

1. D.M. Pasquevich, "A thermogravimetric analyzer for corrosive atmospheres and its application to the chlorination of ZrO_2 -c mixtures," *Thermochimica acta*, **156**, 275-283 (1989).
2. A.J. Oreilly and I.D. Doig, "The kinetics of the chlorination of zirconium dioxide with carbon and chlorine," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2487-2495 (1972).
3. D.M. Pasquevich, A. Caneiro, "On the role of carbon in carbochlorination of refractory oxides," *Thermochimica Acta*, **209**, 209-222 (1992).
4. O. Bicerolu and W.H. Gauvin, "The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon," *The Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 357-366 (1980).
5. P.K. Jena, M.L. Dosreis, "Kinetics of chlorination of zirconia in mixture with petroleum coke by chlorine gas," *Metal. Trans. B*, **30B**, 375 (1999).
6. ش. رایگان، ک. صابریان، ع. موحدیان، "طراحی و ساخت دستگاه سنجش ترموگراویمتریک، مخصوص محیط‌های خورنده و کاربرد آن برای کربوکلریناسیون دی اکسید زیرکونیم،" *نهمین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ايران*، ۳۵۸-۳۵۰ (۱۳۸۴).
7. P.K. Jena and T.F. Villela, "Studies on kinetics of low temperature chlorination of ZrO_2 by gaseous carbon tetrachloride," *Metal. Trans. B*, **26**, 235-240 (1995).
8. C. Chu., "Parallel plate model for non-catalytic gas-solid reactions," *Chem. Eng.Sci*, **27**, 367-373 (1972).