



بررسی اثر پارامترهای عملیاتی روی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده برای طراحی

یک ستون ضربه‌ای افقی از نوع سینی دار در فرآیند دفع اورانیوم از آل‌امین ۳۳۶

سیده لیلا میرمحمدی، محمد حسن ملاح*، رضوان ترکمان، سید جابر صفدری

پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران-ایران

چکیده:

در این مقاله، اثر پارامترهای عملیاتی روی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته (α) و پراکنده (β) در فرآیند دفع اورانیوم از آل‌امین ۳۳۶ با استفاده از آمونیم کربنات در یک ستون ضربه‌ای افقی از نوع سینی دار بررسی شد. در انتها با روش آنالیز ابعادی روابط تئوری-تجربی برای پیش بینی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده به ترتیب با درصد خطای مطلق ۹/۴۴٪ و ۱۱/۷۵٪ پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده، ستون ضربه‌ای افقی از نوع سینی دار

Investigation the Operational Parameters Effect on the Back Mixing Coefficients of Continuous and Dispersion Phases in Horizontal Pulse Sieve Plate Column for the Uranium Stripping of Alamine 336

S.L. Mirmohammadi, M.H. Mallah*, R. Torkaman, J. Safdari

Material and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: 11365-8486, Tehran, Iran

ABSTRACT

This study investigated the effect of operational parameters on the back mixing coefficients of continuous (α) and dispersion phases (β) in the uranium stripping of Alamine 336 by ammonium carbonate solution with horizontal pulse sieve plate column. According to the results and dimensional analysis method, three experimental-theory correlations were proposed for predicting the back mixing coefficients of continuous and dispersion phases. The average absolute relative errors (AERR) of these parameters were 9.44% and 11.75% respectively, that these low



errors of the proposed correlations signifies their accuracy and useful them for scaling up of the horizontal pulse sieve plate column.

Keywords: *Back mixing, Coefficients of continuous and dispersion phases, Horizontal pulse sieve plate columns*

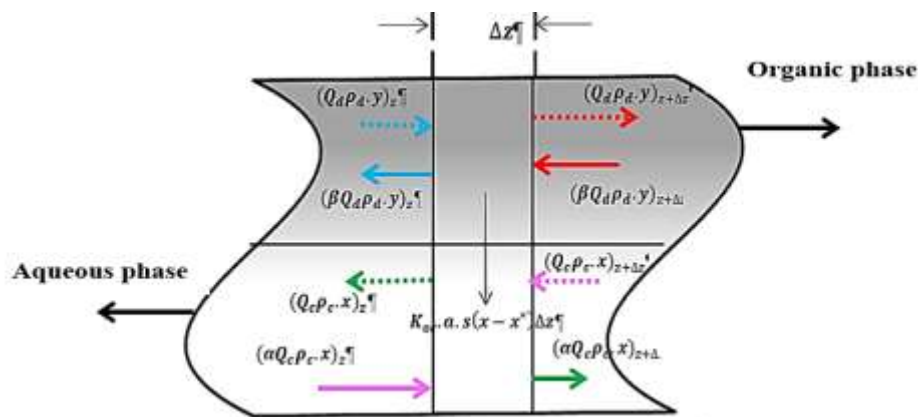
۱- مقدمه

تکنیک استخراج حلالی به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها جهت استخراج و دفع فلزات شناخته شد. فرآیندهای استخراج حلالی زیادی هنوز نیازمند بهینه کردن پارامترهای فرآیندی در جهت کاهش هزینه های تولید هستند که بخشی از پارامترها مربوط به شرایط شیمیایی سیستم و بخشی دیگر به شرایط عملیاتی دستگاه بکار رفته وابسته است. با توجه به تحقیقات انجام شده، آلامین ۳۳۶ برای استخراج اورانیوم از محیط‌های سولفات مناسب تشخیص داده شد. از طرفی آمونیوم کربنات نیز به دلیل حلالیت آسان در آب و انتخاب پذیری بسیار بالا برای اورانیوم و دفع پایین فلزات مزاحم از آلامین ۳۳۶ به عنوان بهترین عریان ساز انتخاب گردید [۱-۴]. برای این سیستم مناسب‌ترین استخراج کننده‌های دیفرانسیلی مایع-مایع، ستون‌های ضربه‌ای سینی دار هستند. ستون‌های استخراج ضربه‌ای افقی با توجه به ساختار افقی و همچنین سهولت در تعمیر و نگهداری ستون و بازده انتقال جرم برای این کار پژوهشی انتخاب گردید [۵-۶]. پیش از ساختن هر ستون باید پارامترهای انتقال جرم تا حدودی مشخص باشند. برای شناسایی و بدست آوردن این پارامترها معمولاً ستون‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی و یا نیمه صنعتی ساخته می‌شود و آزمایش‌هایی با آنها برای استفاده در مدل‌هایی که براساس موازنه جرم و مومنت، شرایط عملیاتی و مشخصات هر ستون نوشته می‌شوند، انجام می‌گیرد. این مدل‌ها به صورت معادلات دیفرانسیلی از درجه یک یا دو بوده که شامل پلاگ، اختلاط کامل، پراکندگی محوری، پراکندگی مرحله‌ای با جریان برگشتی و اختلاط پیشرو هستند. در این تحقیق ضرایب مدل جریان برگشتی به دست آمده و اثر پارامترهای عملیاتی روی این ضرایب بررسی شده است. این مدل برای اولین بار توسط اسلیتر^۱ بیان شد [۷]. فاکتورهای زیر از جمله عواملی بوده که به عنوان کاهش دهنده بازده ستون شناخته می‌شوند [۸].

^۱Slater



۱- انتقال و پخش شدن فاز پیوسته به صورت چسبیده به انتهای قطرات در حال حرکت
 ۲- حرکت چرخشی فاز پیوسته در جهت حرکت قطره به علت اتلاف انرژی پتانسیل فاز پراکنده
 اگر فاز خوراک پیوسته باشد، حرکت ناهمسو منجر به انتقال یک قسمت از این فاز می‌شود که از آن جزء حل شونده به درون یک محفظه نزدیک تر به خوراک ورودی که دارای غلظت بالاتر است، منتقل می‌شود. در نتیجه گرادیان غلظت در سراسر ستون کاهش یافته و در ورود خوراک، اختلاط فاز خوراک مصرف شده با خوراک تازه ورودی منجر به یک کاهش ناگهانی در غلظت می‌شود. به طور مشابه اگر فاز استخراج کننده پیوسته باشد، قسمتی از فاز که غنی شده از جزء حل شونده می‌باشد به مخالف جهت نرمال جریان آن درون یک ناحیه با غلظت پایین تر انتقال داده می‌شود. بنابراین در ورودی فاز استخراج کننده یک افزایش ناگهانی در غلظت ورودی می‌دهد. در این مدل که شباهت زیادی با مدل پراکندگی محوری دارد، فرض می‌شود که نسبتی از جریان هر فاز (α, β) توسط فاز دیگر همراهی می‌شود و در جهت معکوس به حرکت می‌آید. مقادیر α و β از طریق بهینه سازی به دست می‌آیند. شکل (۱) موازنه جرم برای یک ستون استخراج با استفاده از مدل جریان برگشتی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: انتقال جرم در مقطع دیفرانسیلی $(d \rightarrow c)$ در مدل جریان برگشتی

معادله توزیع غلظت بدون بعد فاز پیوسته و شرط مرزی آن:

$$\frac{dX}{dZ} - \frac{NTU_{oc}}{(1-\alpha)}(X+Y-1) = 0 \quad Z=0 \quad X=0 \quad (1)$$

معادله توزیع غلظت بدون بعد فاز پراکنده و شرط مرزی آن:



$$\frac{dY}{dZ} + \frac{NTU_{oc}}{(1-Y)\Omega}(X+Y-1) = 0 \quad Z=1 \quad Y=0 \quad (2)$$

که در این مدل به صورت زیر است:

$$\left\{ \begin{array}{l} Pe_c = \frac{Q_c \cdot H}{s \cdot E_c}, \quad Pe_d = \frac{Q_d \cdot H}{s \cdot E_d} \\ NTU_{oc} = \frac{s \cdot HK_{oc} a}{Q_c \rho_c} \\ \Omega = \frac{m \cdot Q_d}{Q_c \rho_c} \\ X = \frac{x - x_{in}}{x_{out}^* - x_{in}} \quad Y = \frac{y - y_{in}}{y_{out}^* - y_{in}} \quad Z = \frac{z}{H} \end{array} \right. \quad (3)$$

در این روابط m شیب منحنی تعادلی بدست آمده از طریق آزمایشات انجام شده در نسبت فازی های متفاوت است. x_{in} و y_{in} به ترتیب غلظت فاز آلی و آبی ورودی به ستون و x_{out}^* و y_{out}^* غلظت های تعادلی خروجی فاز آلی و آبی از ستون هستند که از روابط (۳) و (۴) به دست می آیند.

$$y_{out}^* = mx_{in} \quad (4)$$

$$y_{in} = mx_{out}^* \quad (5)$$

از طرفی ابتدا x_n ($n = 1, \dots, 7 = out$) با نمونه گیری در حدود ۵ میلی لیتر از هر شیر نمونه گیری از ستون و با استفاده از آنالیز ICP به دست آمده و سپس y_n مربوط به آن از رابطه (۵) به دست می آید:

$$\frac{y_n}{1-y_n} - \frac{y_{in}}{1-y_{in}} = \frac{\rho_{c,out} Q_{c,out} (1-x_{out})}{\rho_{d,in} Q_{d,in} (1-y_{in})} \left(\frac{x_n}{1-x_n} - \frac{x_{out}}{1-x_{out}} \right) \quad (6)$$

در زمینه پارامترهای انتقال جرم محققان مطالعات فراوان و روابط زیادی ارائه کرده اند که مربوط به ستون های عمودی است [۹-۱۲]. برای ستون های افقی مطالعات روی پارامترهای انتقال جرم بسیار کم است و تنها در این تحقیق مدل جریان برگشتی برای این نوع ستون ها به کار رفته است [۱۳-۱۴].

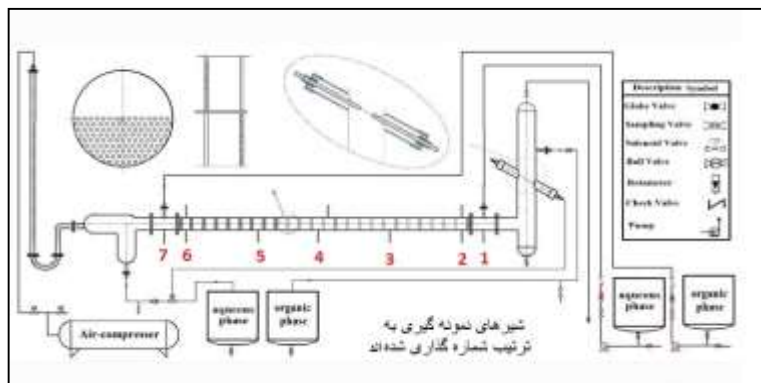
۲- روش کار

۲-۱- تجهیزات

ستون استخراج مورد استفاده در این تحقیق یک ستون استخراج افقی ضربه ای از نوع سینی دار است که کلیه مشخصات هندسی آن در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱: مشخصات ستون استخراج افقی (cm)

شیشه	مواد به کار رفته
۱۶۰	طول ستون
۶/۲	قطر داخلی ستون
۱	فاصله بین هر سینی
۵	فاصله بین هر جفت سینی
۰/۲۲	کسر مساحت ازاد
۲۴	تعداد جفت سینی
۰/۲	قطر سوراخ‌های سینی
۰/۴	فاصله سوراخ‌ها
۰/۱	ضخامت سینی
۶۰	طول ته نشین کننده بالایی
۳۰	طول ته نشین کننده پایینی
۹	قطر ته نشین کننده‌ها



شکل ۲: شماتیک ستون استخراج افقی ضربه‌ای

۱-۲- مواد مصرفی

کلید مواد اولیه به کار رفته در انجام آزمایش های دفع اورانیوم در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته، ستون قطره منفرد و ستون ضربه‌ای افقی در جدول (۲) آورده شده است.



جدول ۲: مواد بکار رفته در کل آزمایشات

نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده	کاربرد
آلامین ۳۳۶	R_3N	Aldrich	استخراج کننده
کروزن	Kerosene	پالایشگاه تهران	رقیق کننده
ایزدکانول	Isodecanole	Aldrich	اصلاح کننده
اکسید اورانیوم	UO_2^{2+}	سوخت راکتورهای هسته‌ای اصفهان	منبع فلز اورانیوم برای فاز آلی سنتزی
لیچ لیکور	Leach liquor	معادن فروشویی بندرعباس	منبع فلز اورانیوم برای فاز آلی واقعی
کربنات آمونیوم	$(NH_4)_2CO_3$	Merck	عریان ساز

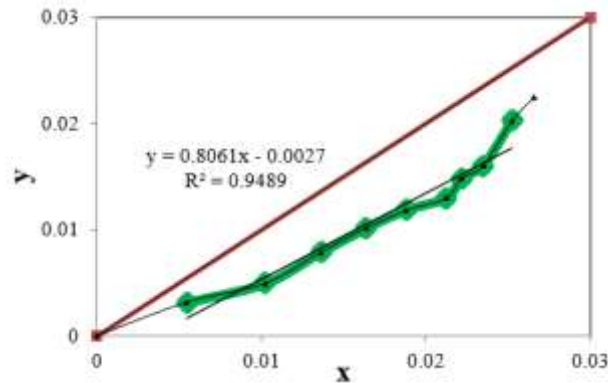
که آلامین ۳۳۶ حاوی ۲۵۰ ppm اورانیوم محصول استخراج با "محلول مادر" کارخانه تولید کیک زرد بندر عباس است. همچنین برای دفع اورانیوم از این حلال آلی از محلول آمونیوم کربنات ۰/۶۴ مولار استفاده شده است.

۳-۲- روش انجام آزمایشات

با استفاده از داده های هیدرودینامیکی شرایط مرزی مناسب و غلظت های ورودی و خروجی و شیب منحنی تعادلی، معادلات انتقال جرم مدل های پلاگ، پراکندگی محوری و جریان برگشتی با استفاده از روش حل معادلات دیفرانسیل معمولی در نرم افزار Matlab حل شدند. عملکرد کد به این صورت است که ابتدا بازه‌ای از حدس اولیه برای ضرایب مجهول مدل در نظر گرفته و سپس با حل معادلات انتقال جرم و حدس های اولیه مدل توزیع غلظت را بدست آورده و با توزیع غلظت داده‌های تجربی مقایسه انجام می‌گیرد. هر حدس اولیه‌ای که دارای کمترین خطا از مقایسه توزیع غلظت بدست آمده و توزیع غلظت داده‌های تجربی داشته است به‌عنوان جواب نهایی در نظر گرفته می‌شود.

۳- نتایج و بحث

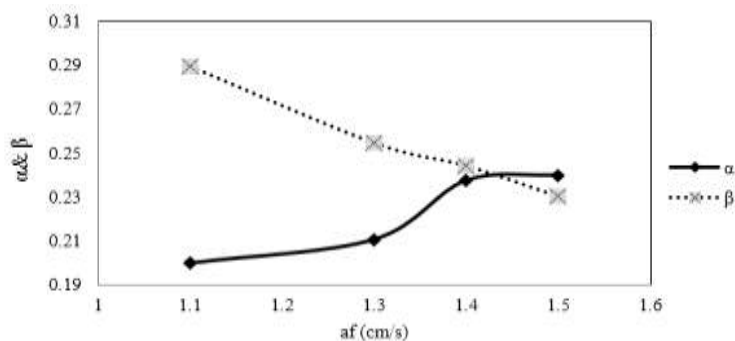
برای به دست آوردن شیب منحنی تعادلی در نسبت فازی آلی به آبی متفاوت آزمایشاتی انجام گرفت و میزان غلظت فاز اولیه فاز آلی بر حسب غلظت منتقل شده به فاز آبی رسم شد. شکل (۳) منحنی تعادلی مربوط به دفع اورانیوم از فاز آلامین ۳۳۶ با استفاده از آمونیوم کربنات نشان داده شده است.



شکل ۳: منحنی تعادلی دفع اورانیوم از فاز آلی (آلامین ۳۳۶) با استفاده از آمونیوم کربنات

۳-۱- بررسی اثر شدت ضربه بر روی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده

همانطور که از شکل (۴) مشاهده می‌شود، افزایش شدت ضربه منجر به افزایش ضریب جریان برگشتی فاز پیوسته و کاهش ضریب جریان برگشتی فاز پراکنده می‌گردد. این تغییر نشان دهنده این امر است که با افزایش شدت ضربه فاز پراکنده با شتاب بیشتری در مسیر خود حرکت کرده و حجم بیشتری از فاز پیوسته را به همراه خود می‌برد و بالطبع منجر به کاهش ضریب برگشت فاز پراکنده و افزایش ضریب برگشت فاز پیوسته می‌گردد.



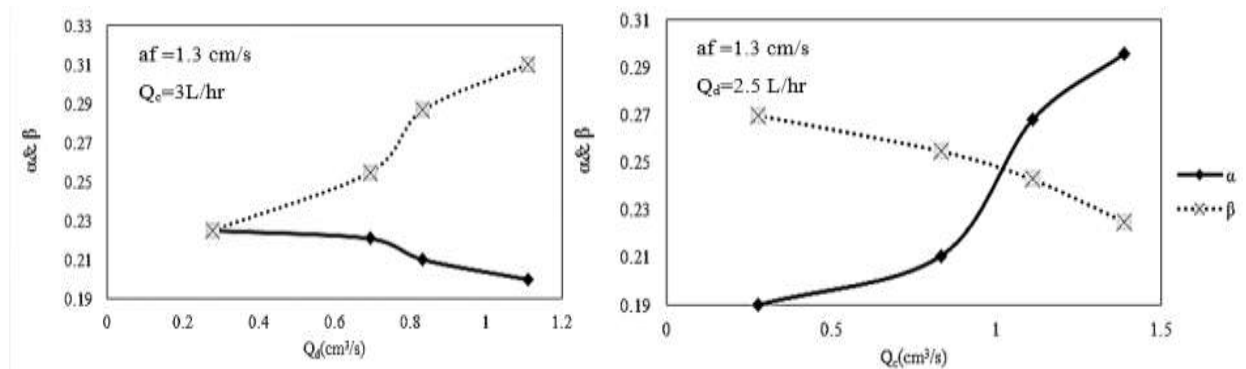
شکل ۴: اثر شدت ضربه بر ضرایب مدل جریان برگشتی

۳-۲- بررسی اثر دبی فاز های پیوسته و پراکنده روی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده

بر طبق شکل (۵) افزایش دبی فاز پراکنده منجر به کاهش ضریب جریان برگشتی فاز پیوسته و افزایش ضریب جریان برگشتی فاز پراکنده می‌گردد. همچنین همین شکل افزایش دبی فاز پیوسته منجر به افزایش ضریب جریان برگشتی فاز



پیوسته و کاهش ضریب جریان برگشتی فاز پراکنده می‌گردد. این رفتار را می‌توان اینگونه توجیه کرد که با افزایش دبی هر فاز و ثابت نگه داشتن دبی فاز دیگر، سرعت واقعی فاز متحرک افزایش می‌یابد و فاز ثابت همانند یک مانع در مقابل حرکت فاز متحرک می‌باشد این امر منجر به افزایش برگشت سهم بیشتری از فاز متحرک می‌گردد که به نوبه خود منجر به افزایش ضریب جریان برگشتی فاز متحرک می‌گردد.



شکل ۵: اثر دبی فاز پیوسته و پراکنده بر ضرایب مدل جریان برگشتی

۳-۳- رابطه پیشنهادی برای پیش بینی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده

در ادامه به منظور پیش‌بینی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده با استفاده از داده‌های بدست آمده از نرم افزار متلب روابط بدون بعد به روش آنالیز ابعادی ارائه شده است. برای این منظور از گروه‌های بدون بعد و روش پی-باکینگهام استفاده گردید و در ادامه برای تعیین ثوابت این روابط بدون بعد از نرم‌افزار آماری 8 Eviews استفاده شد. برای بررسی صحت و دقت روابط بدون بعد ارائه شده و ضرایب بدست آمده برای این روابط، از میانگین خطای نسبی مطلق (AARE) استفاده گردید. این روابط تئوری- تجربی برای مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های بدست آمده استفاده می‌شود

$$\% AARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_i(exp) - X_i(theo)|}{X_i(exp)} \quad (7)$$

که $X_i(exp)$ پارامتر تجربی بدست آمده از آزمایشات و $X_i(theo)$ داده بدست آمده از روابط تئوری- تجربی می‌باشد. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده در ستون‌های افقی برای این سیستم مورد تحقیق روابطی برای پیش‌بینی



ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده ارائه نشده است. در صورت استفاده از روش آنالیز ابعادی و داده‌های بدست آمده از آزمایشات، روابط (۸) و (۹) به ترتیب برای پیش بینی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده به دست می‌آید. با مقایسه مقادیر α و β به دست آمده از این روابط و مقادیر تجربی میانگین درصد خطای مطلق این ضرایب به ترتیب ۹/۴۴٪ و ۱۱/۷۵٪ است:

$$\alpha = 2.05 \times 10^{-5} \cdot \left(\frac{Q_c}{Q_d}\right)^{0.10} \left(\frac{\sigma}{af \cdot \mu_c}\right)^{0.98} \quad (8)$$

$$\beta = 9.06 \times 10^{-5} \cdot \left(\frac{Q_c}{Q_d}\right)^{0.23} \left(\frac{\sigma}{af \cdot \mu_c}\right)^{0.82} \quad (9)$$

۴- بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق اثر پارامترهای عملیاتی روی ضرایب جریان برگشتی فاز پیوسته و پراکنده در یک ستون افقی ضربه ای از نوع سینی دار برای سیستم شیمیایی آلومین ۳۳۶- آمونیوم کربنات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که:

- افزایش شدت ضربه و دبی فاز پیوسته منجر به افزایش ضریب جریان برگشتی فاز پیوسته و کاهش ضریب جریان برگشتی فاز پراکنده می‌گردد.
- افزایش دبی فاز پراکنده منجر به کاهش ضریب جریان برگشتی فاز پیوسته و افزایش ضریب جریان برگشتی فاز پراکنده می‌گردد.
- درصد خطای مطلق روابط ارائه شده بیانگر دقت روابط پیشنهادی و قابل استفاده بودن آنها برای طراحی ستون در مقیاس صنعتی می‌باشد.

Reference

1. Rydberg, J. (2004). Solvent extraction principles and practice, revised and expanded. CRC Press.
2. Ramadevi, G., Sreenivas, T., Navale, A. S., & Padmanabhan, N. P. H. (2012). Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent. Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 294(1), 13-18
3. Jyothi Rajesh Kumar, Joon-Soo Kim, Jin-Young Lee, and Ho-Sung Yoon. (2010). 'Solvent Extraction of Uranium (Vi) and Separation of Vanadium (V) from Sulfate Solutions Using Alamine 336', Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 285(1), 301-08.



4. FJ Hurst, and DJ Crouse, 'Recovery of Uranium from Amine Extractants with Ammonium Carbonate', (Oak Ridge National Lab., Tenn., (1961).
5. Thornton, J. D. (1992). Science and Practice of Liquid-liquid Extraction: Process chemistry and extraction operations in the hydrometallurgical, nuclear, pharmaceutical, and food industries (Vol. 2). Oxford University Press, USA.
6. Godfrey, J. C., & Slater, M. J. (Eds.). (1994). Liquid-liquid extraction equipment. Chichester, UK: Wiley.
7. Slater, M. J. (1985). Liquid-liquid extraction column design. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63(6), 1004-1004.
8. Baird, M. H. I. (1974). Axial dispersion in a pulsed plate column. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52(6), 750-757.
9. Yadav, R. L., & Patwardhan, A. W. (2009). CFD modeling of sieve and pulsed-sieve plate extraction columns. Chemical Engineering Research and Design, 87(1), 25-35.
10. Cohen, R. M., & Beyer, G. H. (1952). Performance of a pulse extraction column.
11. Sege, G., & Woodfield, F. W. (1954). Pulse column variables. Solvent extraction of uranyl nitrate with tributyl phosphate in a 3-in.-diam. pulse column. Chem. Eng. Progr., 50. [99]. Chantry, W. A., Berg, R. V., & Wiegandt, H. F. (1955). Application of pulsation to liquid-liquid extraction. Industrial & Engineering Chemistry, 47(6), 1153-1159.
12. Logsdail, D., Thornton, J. (1957) Liquid-Liquid Extraction. Part IV: the Effect of Column Diameter Upon the Performance and Throughput of Pulsed Plate Columns. Trans. Inst. Chem. Engrs.(London), 35: 331.
13. Panahinia, F., Safdari, J., Ghannadi-Maragheh, M., Amani, P., & Mallah, M. H. (2017). Modeling and simulation of a horizontal pulsed sieve-plate extraction column using axial dispersion model. Separation Science and Technology, 52(9), 1537-1552.
14. Amani, P., Safdari, J., Gharib, A., Badakhshan, H., & Mallah, M. H. (2017). Mass transfer studies in a horizontal pulsed sieve-plate column for uranium extraction by tri-n-octylamine using axial dispersion model. Progress in Nuclear Energy, 98(1), 71-84.