شبيه سازي سرعت واكنشهاي گاز - جامد (فشرده) با استفاده از مدل مزت

علي رسولي — عضو هيات علمي گروه مهندسي مواد، دانشكده فني، دانشگاه تبريز
خطيب الاسلام صدرنژاد — استاد گروه مهندسي مواد، دانشكده مهندسي مواد، دانشگاه صنعتي شريف

چكيده

در اين پژوهش، سرعت واكنشهاي گاز - جامد (فشرده) (مانند فلزات و آلياژها و...) شبيه سازي مي‌شود. الگوهاي سينتيكي مطرح شده توسط دانشمندان و رياضيدانها براي اين واكنشها به دو دسته «مدل هسته كاهنده»[۱] و « مدل هسته غيركاهنده »[۲] تقسيم ميشوند. الگوي سينتيكي مزت[۳] كه براساس مدل هسته كاهنده طراحي شده است، جهت شبيه سازي معادله سرعت واكنشهاي گاز – جامد (فشرده) مناسبتر تشخيص داده شد. سپس نرم افزار (GSR.EXE) به زبان كليـــپر (CLIPPER) براي حل معـــادلات مدل مزت به روش كمترين مربعات تهيه گرديد و در انتها معادله سرعت تعداد واكنش گاز - جامد (فشرده) توسط نرم افزار شبيه سازي شده و با اطلاعات موجود در مقالات مقايسه گرديد.

كلمات كليدى: سينتيك، واكنش گاز – جامد، شبيه سازي، مزت، مدل هسته كاهنده.

Simulation of the Rate Reactions of Gas-Solid (Nonporous) by use of Mazet Model

A. Rasooli — Ceramic Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
Kh. Sadernezhaad — Faculty of Materials Sci. and Eng., Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, The rate of reactions of Gas-Solid (Nonporous) such as metals and alloys are simulated. The offered kinetics models of these reactions by scientists and mathematician are divided into two parts : “Shrinking – core model” and “Nonshrinking – core model”. Kinetics model of Mazet, which is designed on the basis of “Shrinking – core model”, has been recognized as a more suitable model in order to simulate the equation of reaction rate of the Gas – Solid (Nonporous). In this work, the “GSR.EXE” in “CLIPPER” language was designed and written in order to solve the equation of Mazet Model by method of the “least square”. Then, the equation of the rate of the number of reaction was simulated by software and was compared with the exiting informations in the papers.

Key words: Kinetics, Gas-solid reactions, Simulation, Mazet, Nonshrinking-core model.

1- Shrinking – core model
2- Nonshrinking – core model
3- Mazet model

۱- مقدمه

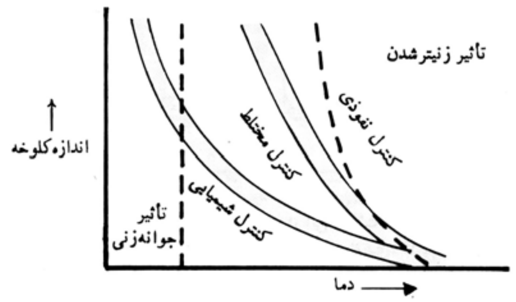
از واكنشهاي مهم در صنعت، واكنش گازهاي موجود در آتمسفر (مخصوصاً گازهاي خورنده) با جداره تجهيزات مي‌باشد. اين موضوع باعث كاهش كارائي تجهيزات شده و ممكن است خسارت زيادي را ايجاد كند. اين نوع واكنشها در سيستمهايي كه در دماهاي بالا كار مي‌كنند مانند كورهها، پالايشگاهها، نيروگاهها و ... تشديد مي‌شود [۱].

امـروزه به دليل تخريبهـاي ناشــي از واكنشـهاي گاز - جامد (مانند اكسيداسـيون، سولفيـداسيـون و ...)، آزمايشهاي طولاني و دشوار، هزينه هاي وسايل آزمايشگاهي، وجود خطر براي آزمايشگر و خسارات جبران ناپذير در هنگام سرويس دهي، سعي شده است كه اين واكنشها با استفاده از رايانه شبيه‌سازي شوند. لذا، بعد از بررسي الگوهاي سينتيكي موجــود، مناسبترين الگـــوي سينتيكي جهت تعيين مكانيزم و معادله سرعت واكنشهاي گاز – جامد انتخاب شد و سپس با استفاده از رايانه شبيه‌سازي گرديد. درانتها نتايج حاصله از شبيه‌سازي و آزمايشگاهي با هم مقايسه شده و در بانك اطلاعات نرم افزار ذخيره گرديد.

۲- واكنشهاي گاز - جامد

چهار پديده «انتقال خارجي جرم» ، «نفوذ در درون لايه تشكيل شده» ، «جـذب و دفع سطحي» و «واكنش شيميايي» از اهميت ويژه‌اي در تعيين سرعت واكنشهاي گاز – جامد برخوردار است و پيش‌بيني مي‌شود كه پديده‌هاي ديگري از قبيل انتقال حرارت (چه در داخل جامد و چه بين جامد و گاز) ، تغيير ساختار و ... تأثير كمتري بر سرعت واكنش گاز- جامد دارند.

تأثير دو عامل دما و اندازه قطعه بر مكانيزم كنترل كننده سرعت واكنش بطور شماتيكي در شكل (۱) نشان داده شده است. در مورد قطعات كوچك بدليل سهولت انتقال گاز به محل واكنش، نوع مكانيزم كنترل، شيميايي است. اما در دماهاي بالا بعلت ســريع بودن واكنــش شيميـايي مكـانيزم كنتـرل كنـنـده سرعت واكنـش، نفوذ مي‌باشد [۲]. بنابراين براي قطعات بـا ابعاد و دماهاي متوسط ، مكانيزم كنترل كننده سرعت مختلط[1] است. در دماهاي پايين، «فرآيند جوانه‌زني يك فاز جامد» و در دمـاهــاي بالا «پديده تفجوشي»[2] ممكن است، بر سرعت كلي تحول تأثير بگذارد. البته با توجه به محدوديت اطلاعات موجود از اثرات عوامل نامبرده، در اكثر موارد از اين اثرات صرفنظر مي‌شود[۲].



شكل ۱ – نمايش تاثير دما و اندزه قطعه بر مكانيزم واكنش [۲]

اگر لايه ايجاد شده روي سطح بصورت شكل (۲) باشد، آنگـاه فرآينـــدهاي شيميـــايي و الكتـــرو شـــيميايي واكـــنش $2A(s)+\frac{1}{2}B_2(g)\Rightarrow A_2B(s)$ بـصورت زيـر خواهـد بود [۳].

الف) انتقال گاز از فاز گازي به سطح جامد.

ب) واكنش مرحله‌اي جذب فاز گازي .

$$\frac{1}{2}B_2(g)\Rightarrow B(g)\Rightarrow B_{(ad)}$$

پ) واكنش اكسيدي فاز جامد در فصل مشترك جامد/لايه .

$$2A(s)\Rightarrow 2A^{+}_{(film)}+2e^{-}_{(film)}$$

ت) واكنش احيائي فاز گاز در فصل مشترك لايه/گاز.

$$B_{(ad)}+2e^{-}_{(film)}\Rightarrow B^{2-}_{(film)}$$

ج) نفوذ يونهاي A^{+} و B^{2-} در درون لايه.

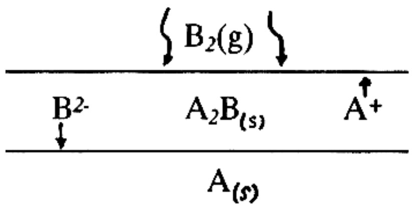
چ) واكنش شيميايي بين يونهاي A^{+} و B^{2-} .

$$2A^{+}_{(film)}+B^{2-}_{(film)}\Rightarrow A_2B(s)$$

1- Mixed Controlling
2- Sintering

ح) دفع محصولات از سطح.

خ) انتقال گاز از سطح جامد به فاز گازي (درصورت توليد گاز در واكنش).



شكل ۲- فرآيند واكنش گاز – جامد و رشد لايه [۳]

هريك از مراحل فوق تأثيري بر سرعت واكنش شيميايي دارد و كندترين مرحله، كنترل كننده سرعت واكنش است. با مطالعه و بررسي دقيق مراحل ذكر شده مي‌توان نتيجه گرفت:

مراحل (الف) و (خ) شبيه به هم هستند و در صورتيكه يكي از مراحل كند باشد ديگري نيز كند خواهد بود و چون هر دو مرحله از قانون خاصي پيروي مي‌كنند، بنابراين هر دو مرحله تحت عنوان نفوذ خارجي(۱) مطرح مي‌شود.

با توجه به تحقيقات صورت گرفته در مورد جذب و دفع سطحي (جذب شيميايي و فيزيكي) در دماهاي تقريبا بالا مرحله (ب) معمولاً سريع بوده و نمي‌تواند كنترل كننده سرعت باشد [۲].

مراحل (پ)، (ت) و (چ) بهم وابسته‌اند، زيرا اگر هر يك از مراحل كند باشد، سرعت دو مرحله ديگر كند مي‌شود. زيرا تجمع بار در درون لايه غير ممكن است. بنابراين سه مرحله (پ)، (ت) و (چ) تحت عنوان واكنش شيميايي(۲) مطرح مي‌شود.

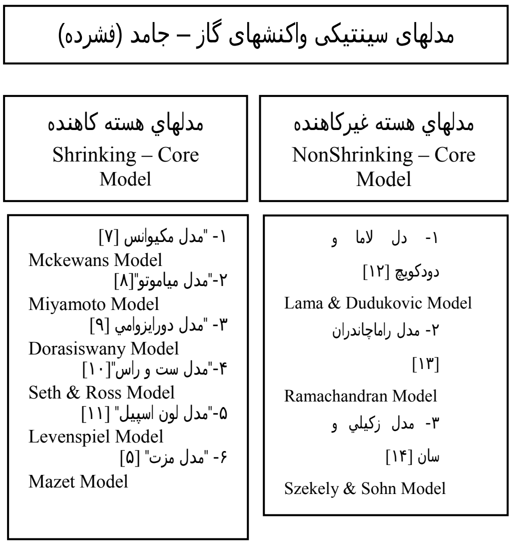
مرحله (ج) به تنهايي مي‌تواند كنترل كننده سرعت باشد بنابراين اين مرحله تحت عنوان نفوذ داخلي(۳) مطرح مي‌شود.

۳- الگوهاي مطرح شده براي واكنشهاي گاز - جامد

تحقيقات و مطالعات در مورد شبيه‌سازي معادله سرعت براي واكنشهاي گاز جامد توسط دانشمندان و رياضيدانها از اواسط دهه ۹۰ آغاز گرديد[۴].

مدلها بطور كلي به دو دسته ۱- مدلهاي هسته كاهنده و ۲- مدلهاي هسته غيركاهنده تقسيم مي‌شوند. اين مدلها بطور خلاصه در شكل (۳) آورده شده است [۱].

1- External Diffusion
2- Chemical Reaction
3- Internal Diffusion



شكل ۳- الگوهاي سينتيكي واكنشهاي گاز – جامد (فشرده) [۱]

در اين پژوهش، مدلها مطرح شده براي واكنش گاز - جامد (فشرده) مورد مطالعه و بررسي قرار گرفت و سپس مناسبترين مدل براي شبيه‌سازي انتخاب گرديد.

مدل مزت با توجه به دلايل زير مناسبتر تشخيص داده شد و براي شبيه‌سازي با رايانه انتخاب گرديد.

۱- معادله مزت بدون ذكر نوع جنس جامد و با استفاده از قوانين تجربي فيك (براي كنترل نفوذي) و معادله عمومي سرعت براي واكنش شيميايي نتيجه شده است.

۲- معادله كلي سرعت ساده بوده و بگونه‌اي است كه توانايي پيش بيني مكانيزم كنترل تنهايي(۴) ، كنترل دوتايي(۵) و كنترل مخلوط(۶) را دارد.

۳- پارامترهاي مدل مانند عدد شروود(۷) و مدول تيله(۸) با ثابت سرعت و ضريب نفوذ گاز ارتباط ساده‌اي دارد كه مي‌توان آنها را بدست آورد.

۴- با بررسي كلي روي معادله مدل مزت مي‌توان با كمي تغييرات جزئي معادلات ساير مدلها را بدست آورد.

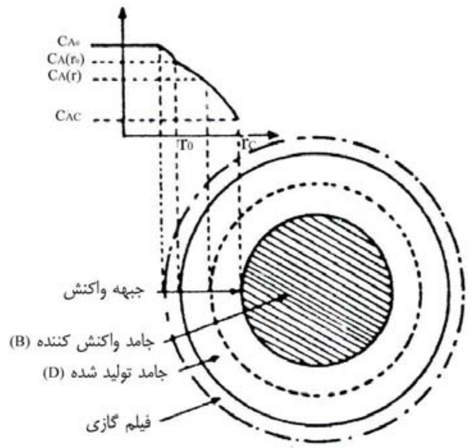
۵- در طراحي مدل از سه مكانيزم كنترل كننده در واكنش گاز – جامد، "كنترل كننده شيميايي"، "كنترل كننده نفوذ

4- Single Controlling
5- Double Controlling
6- Mixed Controlling
7- Sherwood Number
8- Thiele Modulus

نفوذ داخلي"و "كنترل كننده نفوذ خارجي" استفاده شده است.

۴- اصول تئوريك مدل هسته كاهنده

مدل هسته كاهنده بطور منطقي حالتهاي كلي سيستم را معرفي ميكند و با فرض تك دما و واكنش با درجه يك بكار مي‌رود. در اين مدل، جامد فشرده عملاً در برابر گاز نفوذناپذير است، به عبارت ديگر مقاومت در برابر نفوذ گاز در داخل جامد آنقدر بزرگ است كه واكنش در سطح محدود مي‌شود و در صورت تشكيل محصول جامد، واكنش در سطح خارجي انجام ميشود. واكنش ابتدا در سطح انجام مي‌شود. بطوريكه، قشر خارجي (لايه خاكستر) و هسته جامد واكنش نكرده را به دو قسمت مجزا تقسيم مي‌كند شكل (۴).



شكل ۴ – مدل هسته كاهنده براي يك ذره [۵]

براساس فرضيات مدل هسته كاهنده محققين زيادي معادلات سينتيكي متعددي را پيشنهاد نموده‌اند كه در ادامه به اصول مدل مزت پرداخته مي‌شود.

۴-۱- اصول تئوريك مدل مزت

اساس مدل مزت براي واكنش كلي زير بر چهار فرض زير استوار است [۵].

“aA(g) + bB(s) ➔ cC(g) + dD(s)”

۱) ماده واكنش كننده B غيرمتخلخل بوده و ماده توليد شده D متخلخل است.

۲) واكنش در فصل مشترك فيلم/جامد صورت مي‌گيرد و گاز از درون فيلم ايجاد شده عبور كرده و با فاز جامد تماس پيدا مي‌كند.

۳) جبهه واكنش به طرف داخل "مركز ذره" حركت مي‌كند.

۴) اختلاف بين درجه حرارت محيط و جبهه واكنش K ۰/۱ مي‌باشد.

در اين صورت معادله سرعت را در حالتهاي مختلف كنترل كننده سرعت مي‌توان بصورت زير بدست آورد.

با توجه به اينكه شكل ذره روي سرعت واكنش تاثير دارد ، بنابراين مساحت سطح واكنش [S(rc)] كه ارتباط مستقيم با شكل ذره دارد ، بصورت معادله (۱) است.

$$S(rc) = Ag.\left[\frac{rc}{r.}\right]^{Fg-1} \qquad (۱)$$

وقتيكه : Fg فاكتور شكل قطعه

r. اندازه اوليه ذره

rc مكان جبهه واكنش است شكل (۴).

و آنگاه درصد تبديل B عبارتست از :

$$X = 1-\left[\frac{rc}{r.}\right]^{Fg} \qquad (۲)$$

در صورتيكه اندازه ذره ثابت باشد، سرعت واكنش به وسيله مكانيزمهاي نشان داده شده در شكل (۵) كنترل مي‌شود.

الف) اگر واكنش شيميايي به تنهايي كنترل كننده سرعت باشد. معادله كلي سرعت واكنش شيميايي عبارتست از:

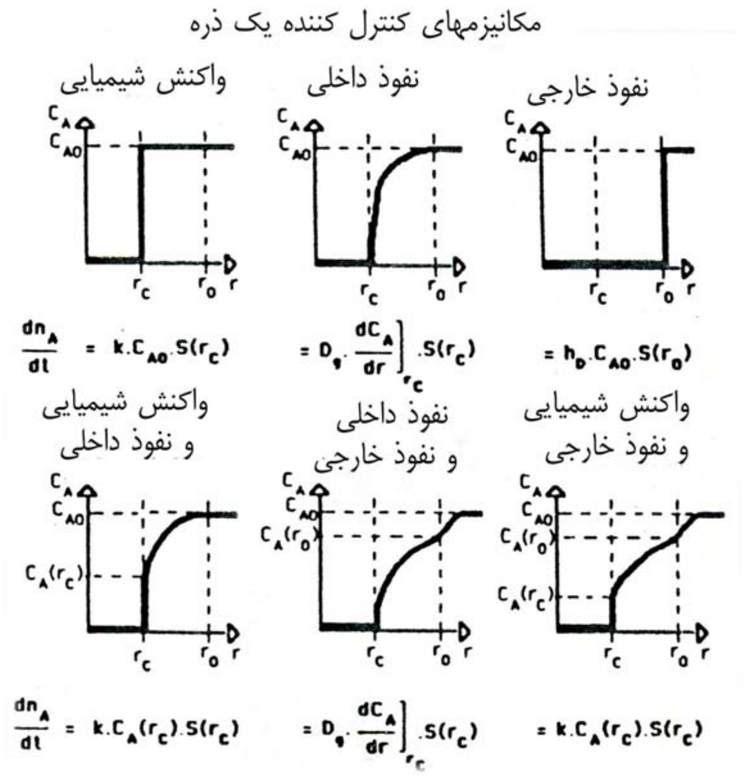
$$\frac{dn_A}{dt} = -k.C^n_{A.}.S(rc) \qquad (۳)$$

و ارتباط معادله سرعت برحسب مواد واكنش كننده:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{dn_B}{dt} \qquad (۴)$$

با توجه به رابطه (۴) و قرار دادن در معادله (۳) براي ذره كروي داريم :

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_B.k.C^n_{A.}}.dr_C \qquad (۵)$$



شکل ۵- مکانیزمهای کنترل کننده سرعت در مدل مزت [۵]

با انتگرالگیري از معادله (۵) و اعمال شرایط مرزي زمان واکنش شیمیايي عبارتست از :

$$t_{Ch}(r_C)=\frac{\rho_B}{b.M_B.k.C^n_{A.}}(r.-r_C)$$

(۶)

و زمان واکنش شیمیايي در rc=0 عبارتست از :

$$t_{Ch}(r_C=0)=\frac{\rho_B.r.}{b.M_B.k.C^n_{A.}}$$

(۷)

زمان شیمیايي بدون بعد را براي واکنش شیمیايي بصورت رابطه (۸) تعریف ميشود.

$$t^*_{CH}(r_C)=\frac{t_{Ch}(r_C)}{t_{Ch}(r_C=0)}=1-\frac{r_C}{r.}$$

(۸)

و با قرار دادن مقدار $rc/r.$ از معادله (۲) معادله سرعت را ميتوان به صورت زیر نوشت :

$$g_{fg}(x)=t^*_{Ch}(x)=1-(1-x)^{1/fg}$$

(۹)

ب) اگر نفوذ داخلي کنترل کننده سرعت باشد.

گاز از شعاع $r.$ تا rc نفوذ کرده، که با فاز جامد تماس پیدا کند، در این حالت معادله سرعت بصورت معادله (۱۰) خواهد بود:

$$r_r=D_g.\frac{dC_A}{dt}\Big]_{r=rC}$$

(۱۰)

چون شیب غلظت ثابت است، با توجه به قانون دوم فیك داریم:

$$D_g.\frac{1}{r^2}.\frac{d}{dr}.[r^2.\frac{dC_A}{dr}]=0 \qquad (۱۱)$$

با انتگرالگیري از معادله (۱۱) و قرار دادن شرایط مرزي زیر،

در $r.$: CA(r.) = CA.

و در rc: CA(rc) = 0

خواهیم داشت :

$$\frac{dC_A}{dt}=\frac{C_{A.}}{r^2.[\frac{1}{r_C}-\frac{1}{r.}]} \qquad (۱۲)$$

و آنگاه :

$$C_A(r)=C_{A.}.[\frac{1/r_C-1/r}{1/r_C-1/r.}] \qquad (۱۳)$$

و با قرار دادن $CA(r)$ در معادله (۱۰) :

$$r_C = D_g.C_A.\frac{1}{r_C.(1-\frac{r_C}{r.})} \qquad (۱۴)$$

با استفاده از معادلات (۴) و (۱۱) مي‌توان نوشت :

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_B.D_g.C_{A.}}.r_C.[1-\frac{r_C}{r.}].dr_C \qquad (۱۵)$$

با انتگرال گيري از معادله (۱۳) و اعمال شرايط مرزي، زمان نفوذ داخلي عبارتست از :

$$t_{DI}(r_C) = \frac{\rho_B}{b.M_B.D_g.C_A}[\frac{r_C^3}{3r.} - \frac{r_C^2}{2} + \frac{r.^2}{6}] \qquad (۱۶)$$

و زمان بدون بعد نفوذ داخلي :

$$t_{DI}^{+}(r_C) = \frac{t_{DI}(r_C)}{t_{DI}(r_C=0)} = 2[\frac{r_C}{r.}]^3 - 3[\frac{r_C}{r.}]^2 + 1 \qquad (۱۷)$$

با جايگذاري (rc / r.) براي سه شكل كروي، استوانه و ديسك زمان بدون بعد نفوذ داخلي برابر مي‌شود با:

$$P_{Fg}(x) = t_{DI}^{+}(x)\begin{cases} 2(1-x)-3(1-x)^{2/3}+1 & \mathbf{Fg=1} \quad (۱۸) \\ (1-x).Ln(1-x)+x & \mathbf{Fg=2} \quad (۱۹) \\ x^2 & \mathbf{Fg=3} \quad (۲۰) \end{cases}$$

ج) اگر نفوذ خارجي كنترل كننده سرعت باشد

در اثر قرار گرفتن ذره در محيط گازي يك فيلم گازي روي سطح ايجاد مي‌شود بطوريكه دو طرف لايه گازي غلظت فاز گازي $CA(rc)$ و $CA(r.)$ مي‌باشد. لذا معادله سرعت عبارتست از :

$$r_C = h_D.[C_{A.}(r) - C_A(r.)]\frac{S(r.)}{S(r_C)} \qquad (۲۱)$$

با توجه به اينكه نفوذ گاز A بين $r.$ و rc سريع است، مي‌توان نوشت:

$$CA(r) = 0 \qquad rc < r < r. \qquad (۲۲)$$

داريم :

$$r_r = h_D.C_A.\frac{S(r.)}{S(r_C)} = h_D.C_{A.}.[\frac{r.}{r_C}]^2 \qquad (۲۳)$$

با توجه به معادلات (۴) ، (۱) و (۲۳) مي‌توان نوشت :

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_B.h_D.C_{A.}}[\frac{r.}{r_C}]^2.dr_C \qquad (۲۴)$$

بعد از انتگرالگيري از معادله (۲۴) زمان نفوذ خارجي برابر خواهد شد با :

$$t_{DE}(r_C) = -\frac{\rho_B}{b.M_B.h_D.C_{A.}.r^2}[\frac{r_C^3}{3} - \frac{r.^3}{3}] \qquad (۲۵)$$

زمان بدون بعد نفوذ خارجي را بصورت معادله (۲۶) مي‌توان نوشت:

$$t_{DE}(r_C) = \frac{t_{DE}(r_C)}{t_{DE}(r_C=0)} = 1-[\frac{r_C}{r.}]^3 \qquad (۲۶)$$

بعد از جايگذاري براي مقدار $(rc/r.)$ از معادله (۲) داريم:

$$q_{Fg}(x) = x \qquad (۲۷)$$

د) اگر واكنش شيميايي و ديفيوزن داخلي كنترل كننده باشد.
با توجه به معادلات (۳) و (۱۰) داريم :

$$D_g.\frac{dC_A}{dr}]_{rC} = k.C_A(r_C) \qquad (۲۸)$$

بعد از انتگرالگيري از معادله (۲۸) و اعمال شرايط مرزي خواهيم داشت:

$$C_A(r) = C_{A.}.\left[\frac{\frac{D_g}{k.r_C^2} + \frac{1}{r_C} - \frac{1}{r.}}{\frac{D_g}{k.r_C^2} + \frac{1}{r_C} - \frac{1}{r.}}\right] \qquad (۲۹)$$

و در نهايت داريم :

$$r_r = \frac{k.C_{A.}}{1+\dfrac{k.r_C^2}{D_g}\left[\dfrac{1}{r_C}-\dfrac{1}{r.}\right]} \qquad (۳۰)$$

با توجه به رابطه (۴) مي‌توان نوشت:

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_b.k.C_{A.}}\left[1+\frac{k.r_C^2}{D_g}\left[\frac{1}{r_C}-\frac{1}{r.}\right]\right].dr_C \qquad (۳۱)$$

بـا انتگرال گيـري از معادله (۳۱) و جايگذاري از معادلات (۹) و (۱۶) زمان بدون بعد واكنش شيميايي و نفوذ داخلي عبارتست از:

$$t^*_{CH+DI}(r_C) = \frac{t_{CH+DI}(r_C)}{t_{CH+DI}(r_C=0)} = t^*_{CH}(r_C) + \frac{t_{DI}(r_C)}{t_{CH}(r_C=0)} \qquad (۳۲)$$

و با فرض مدول تيله بصورت زير:

$$\Phi_g^2 = \frac{t_{DI}(r_C=0)}{t_{CH}(r_C=0)} = \frac{k.r.}{6D_g} = \frac{k.V_g}{2D_g.A_g} \qquad (۳۳)$$

در نهايت داريم:

$$t^*_{CH+DI}(x) = g_{Fg}(x) = \Phi_g^2.P_{Fg}(x) \qquad (۳۴)$$

ذ) اگر كنترل مخلوط، كنترل كننده سرعت باشد.

با توجه به معادلات (۳) ، (۱۱) و (۲۱) در شرايط مختلف مرزي داريم :

در شعاع $r = r.$:

$$h_D.\left[C_{A.} - C_A(r.)\right] = D_g\left[\frac{dC_A}{dr}\right]_{r=r.} \qquad (۳۵)$$

در شعاع $r = rc$:

$$D_g\left[\frac{dC_A}{dr}\right]_{r=rc} = k.C_A(r_C) \qquad (۳۶)$$

بعد از حل معادلات ديفرانسيلي (۳۵) و(۳۶) مي‌توان نوشت:

$$C_A(r) = C_{A.}\left[\frac{\dfrac{D_g}{k.r_C^2}+\dfrac{1}{r_C}-\dfrac{1}{r.}}{\dfrac{D_g}{k.r_C^2}+\dfrac{1}{r_C}-\dfrac{1}{r.}+\dfrac{D_g}{h_D.r.^2}}\right] \qquad (۳۷)$$

و آنگاه داريم:

$$r_v = k.C_{A.}.\left[1+\frac{k.r_C^2}{D_g}\left[\frac{1}{r_C}-\frac{1}{r.}\right]+\frac{k.r_C^2}{h_D.r.^2}\right]^{-1} \qquad (۳۸)$$

با توجه به معادله (۴) :

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_B.k.C_{A.}}\left[1+\frac{k.r_C}{D_g}\left[1-\frac{r_C}{r.}\right]+\frac{k.r_C^2}{h_D.r.^2}\right] \qquad (۳۹)$$

با فرض عدد شروود "Sherwood Number" بصورت زير :

$$Sh^* = \frac{2t_{DI}(r_c=0)}{t_{DE}(r_C=0)} = \frac{h_D.r.}{D_g} = \frac{h_D.F_g.V_g}{D_g.A_g} \qquad (۴۰)$$

زمان بدون بعد براي كنترل مخلوط عبارتست از :

$$t^*(x) = g_{Fg}(x) + \Phi_g^2.\left[P_{Fg}(x) + \frac{2}{Sh^*}.q_{Fg}(x)\right] \qquad (۴۱)$$

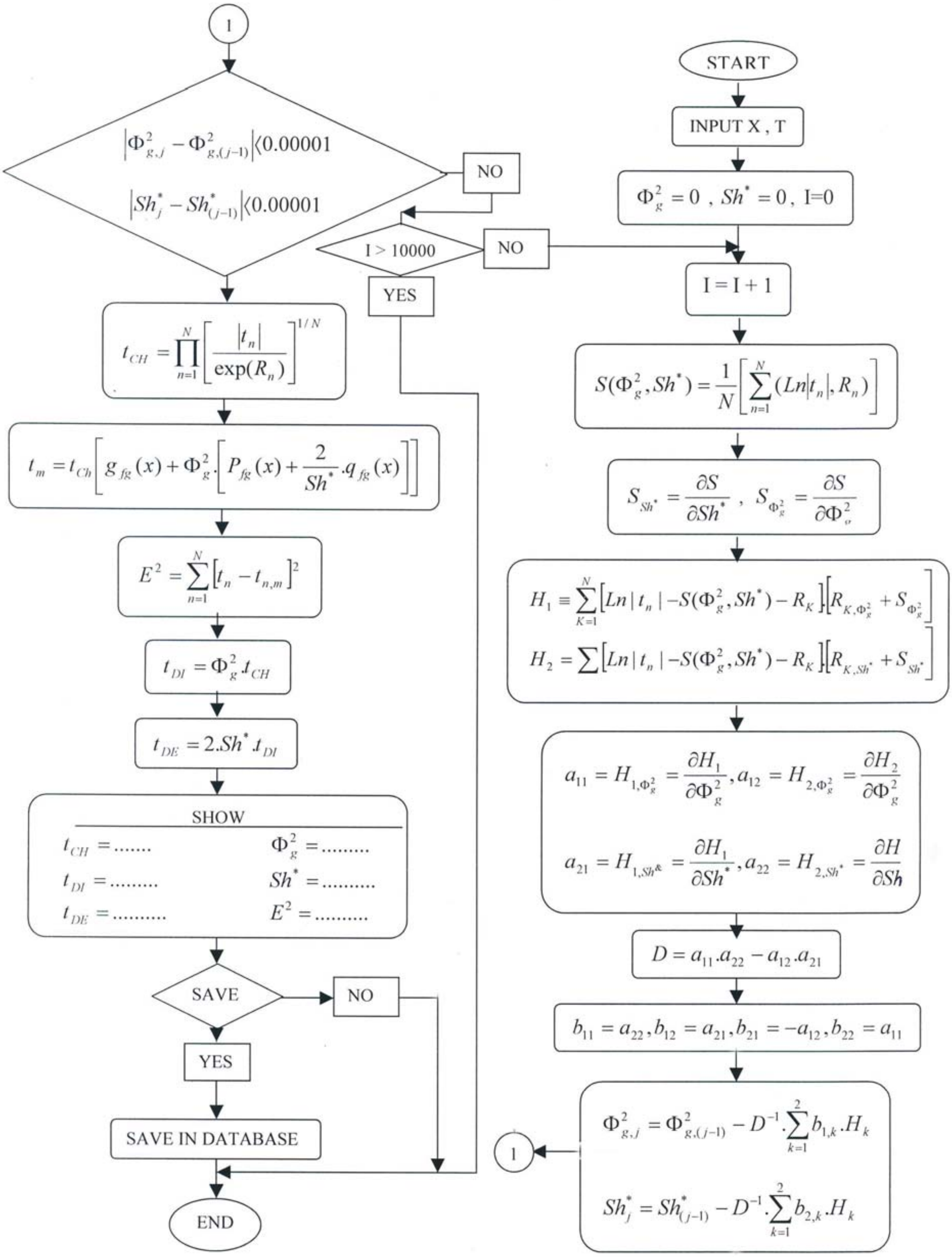
بعد از حل معادلات سرعت مزت براي حالتهـاي مختلـف كنتـرل كننده معادله‌هاي سرعت بصورت جدول (۱) بدست مي‌آيد [۵] .

جدول ۱ – روابط زمان برحسب درصد تبديل جامد فشرده [۵]

$t^*(x) = g_{Fg}(x) + \phi_g^2\cdot\left[p_{Fg}(x) + \frac{2}{Sh^*}\cdot q_{Fg}(x)\right]$			
	تختال $F_g = 1$	استوانه $F_g = 2$	کره $F_g = 3$
واکنش شیمیایی $g_{Fg}(x)$	x	$1-(1-x)^{1/2}$	$1-(1-x)^{1/3}$
نفوذ داخلی $p_{Fg}(x)$	x^2	$(1-x)\cdot Ln(1-x)+x$	$2(1-x)-3(1-x)^{2/3}+1$
نفوذ خارجی $q_{Fg}(x)$	x	x	x
مدول تیله ϕ_g^2	$\frac{k\cdot r_o}{2\cdot D_g}$	$\frac{k\cdot r_o}{4\cdot D_g}$	$\frac{k\cdot r_o}{6\cdot D_g}$
عدد شروود Sh^*	$\frac{h_D\cdot r_o}{D_g}$	$\frac{h_D\cdot r_o}{D_g}$	$\frac{h_D\cdot r_o}{D_g}$

۵- حل معادلات مدل مزت

با توجه به روشهاي عددي مختلف براي حل معادلات غيرخطي روش كمـــترين مـربعـات (Least Square) انتخاب شده و از اين روش براي حل معادلات مدل و تهيه نرم‌افزار استفاده گرديد. روش حـــل معـــادلات مـــدل در فلـــوچارت شكل (۶) آورده شده است.



شکل ۶- فلوچارت برنامه GRS.EXE

۶- تجزيه وتحليل شبيه‌سازي توسط نرم‌افزار

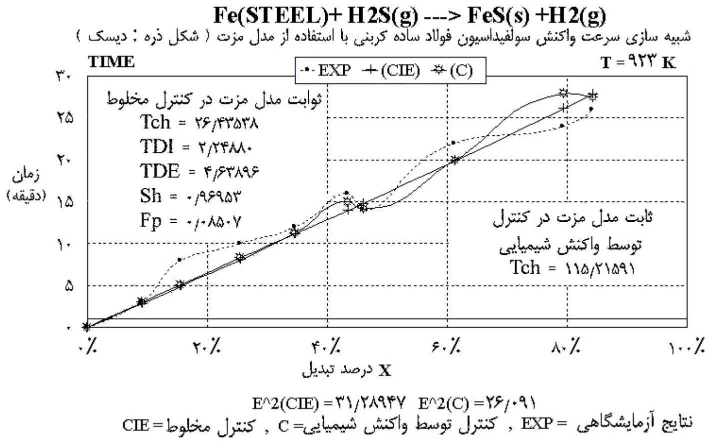
با استفاده از نرم‌افزار GSR.EXE، معادله سرعت براي واكنشهاي زير شبيه‌سازي شده و با مقادير واقعي حاصل از آزمايشات مقايسه گرديد.

۶-۱- شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون فولاد ساده كربني در دماي ۹۲۳ K

بر طبق بررسيهاي انجام شده در مورد سرعت سولفيداسيون فولاد كم كربن در دماي ۹۲۳ K نمودار درصد تبديل با زمان بصورت شكل (۷) مي‌باشد. با شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون فولاد با نرم‌افزار GSR.EXE، اطلاعات عددي واقعي (آزمايشي) با اعداد بدست آمده از مكانيزم كنترل كننده سرعت توسط واكنش شيميايي مطابقت خوبي داشت. بطوريكه مجذور خطاي مدل مزت در حالت مكانيزم كنترل توسط واكنش شيميايي ۲۶/۰۹ بدست آمد كه نشان مي‌دهد، براي سولفيداسيون فولاد بر طبق واكنش زير مكانيزم كنترل كننده سرعت واكنش شيميايي است.

Fe (steel) + H2S (g) ➔ FeS (s) + H2 (g)

با توجه به مقدار بدست آمده در مكانيزم كنترل تكي براي زمان واكنش شيميايي (t_{Ch} = ۲۶/۴۳)، زمان نفوذ داخلي (t_{DI} = ۲/۲۴) و زمان نفوذ خارجي (t_{DI} = ۴/۶۳) مشاهده مي‌شود، چون زمان واكنش بيشتر است مي‌توان نتيجه گرفت كه: واكنش شيميايي كنترل كننده سرعت سولفيداسيون فولاد است شكل (۷).



شكل ۷- شبيه سازی سرعت واكنش سولفيداسيون فولاد كم كربن به دی اكسيد گوگرد برای دو مكانيزم كنترل كننده "كنترل مخلوط" و "كنترل واكنش شيميايی" در دمای ۹۲۳K

مكانيزم بدست آمده مشابه با مقالات ارائه شده در اين زمينه است [۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

۶-۲ شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون كرم در دماي ۸۷۶ K

بر طبق بررسيهاي انجام شده در مورد سرعت سولفيداسيون كرم در دماي ۸۷۶ K نمودار درصد تبديل با زمان بصورت شكل (۸) مي‌باشد. با شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون كرم با نرم‌افزار GSR.EXE، حداقل مجذور خطاي مدل مزت در حالت كنترل مخلوط ۱۵۶/۳۹ و براي قانون سهمي ۱۴۷/۰۷ بدست آمد كه نشان مي‌دهد مكانيزم كنترل كننده سرعت، "نفوذ داخلي" است. با بررسي نتايج بدست آمده براي t_{ch}، t_{DI} و t_{DE} نيز همين نتيجه حاصل گرديد شكل (۸).
در نتيجه مكانيزم كنترل كننده سرعت واكنش سولفيداسيون كرم بر طبق واكنش

6Cr (Lattic) + 4S2 (g) ➔ 2Cr3S4 (s)

نفوذ داخلي تشخيص داده شد، چون از قانون پارابوليكي پيروي مي‌كند. نرم‌افزار مذكور بصورت دقيقتر دو عامل واكنش شيميايي و نفوذ داخلي را كنترل كننده واكنش تعيين كرد. مكانيزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در اين زمينه است [۲۰].

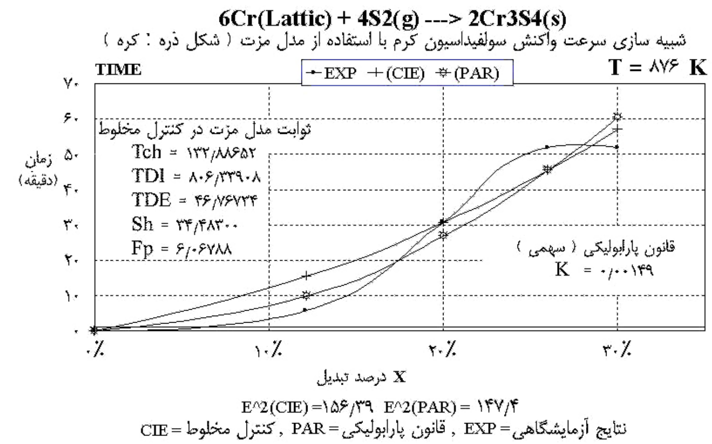
۳-۶ شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون نيكل خالص در دماي ۸۷۶ K

بر طبق بررسيهاي انجام شده در مورد سرعت سولفيداسيون نيكل در دماي ۸۷۶ K نمودار درصد تبديل با زمان بصورت شكل (۹) مي‌باشد. با شبيه‌سازي سرعت سولفيداسيون نيكل خالص با نرم‌افزار GSR.EXE، حداقل مجذور خطاي مدل مزت در حالت كنترل مخلوط ۱۲۵۵/۲ و براي كنترل دوتايي كنترل توسط "نفوذ داخلي" و "نفوذ خارجي"۱۲۳۵/۶۹ بدست آمد كه نشان مي‌دهد مكانيزم كنترل كننده سرعت، "نفوذ داخلي" است. با بررسي نتايج بدست آمده براي t_{ch}، t_{DI} و t_{DE} نيز همين نتيجه حاصل گرديد شكل (۹).

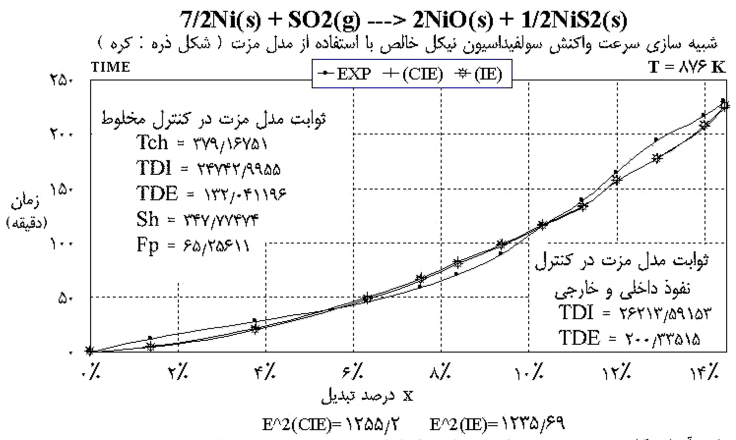
در نتيجه مكانيزم كنترل كننده سرعت واكنش سولفيداسيون نيكل بر طبق واكنش زير:

$$7/2Ni(s) + SO2(g) \rightarrow 2NiO(s) +1/2NiS2(s)$$

نفوذ داخلي تشخيص داده شد.مكانيزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در اين زمينه است [۲۱].



شكل ۸- شبيه سازی سرعت واكنش سولفيداسيون كرم با گاز "S2" برای دو مكانيزم كنترل كننده "كنترل مخلوط" و "قانون سهمی" در دمای ۸۷۶K

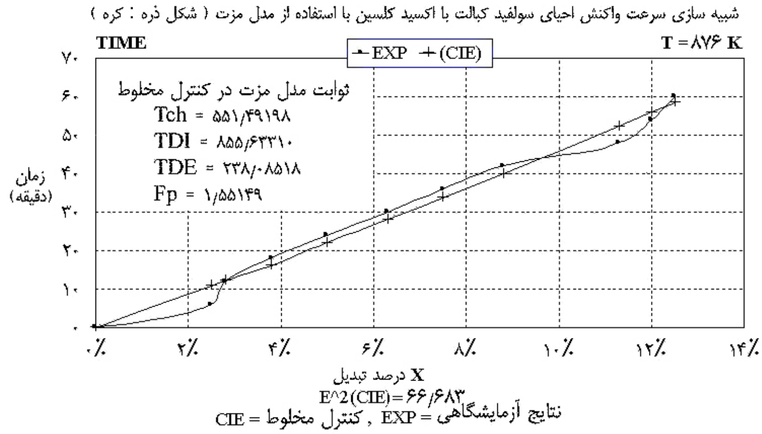


شكل ۹- شبيه سازی سرعت واكنش سولفيداسيون نيكل خالص با گاز "SO2" برای دو مكانيزم كنترل كننده "كنترل مخلوط" و "كنترل نفوذ داخلی و خارجی" در دمای ۸۷۶ K

۶-۴ شبیه‌سازي سرعت واکنش احیاء سولفید کبالت با اکسید کلسین در دماي ۸۷۶ K

بر طبق بررسیهاي انجام شده در مورد سرعت واکنش احیاء سولفید کبالت با اکسید کلسین در دماي ۸۷۶ K نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکــل (۱۰) مي‌باشد. با شبیه‌ســازي سـرعت احیاء سولفید کبالـت بـا نـرم‌افـزار GSR.EXE، حداقـل مجذور خطاي مدل مزت در حالت کنترل مخلوط ۶۶/۶۸۳ بدست آمد که نشان مي‌دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "واکنش شیمیایي ، نفوذ داخلي و نفوذ خارجي" است شکل (۱۰).

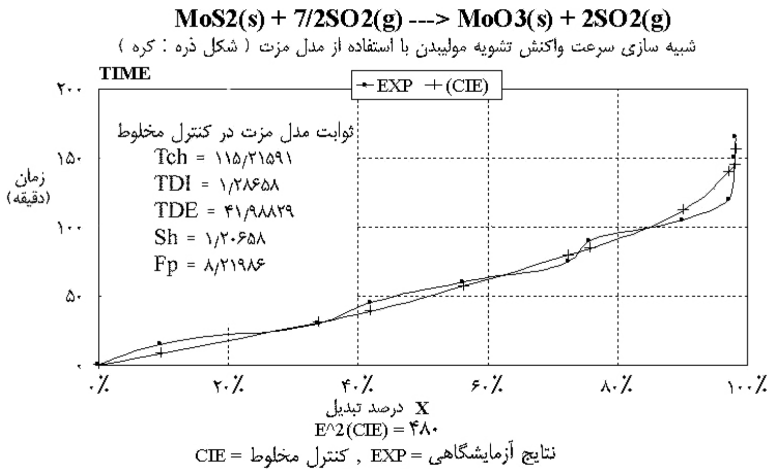
مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است [۲۲].



شکل ۱۰- شبیه سازی سرعت واکنش احیاء کبالت با اکسید کلسین، با مکانیزم کنترل کننده مخلوط "واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و خارجی" در دمای ۸۷۶K

۶-۵ شبیه‌سازي سرعت واکنش تشویه مولیبدن

بر طبق بررسیهاي انجام شده در مورد سرعت واکنش تشویه مولیبدن نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۱۱) مي‌باشد. با شبیه‌سازي سرعت تشویه مولیبدن با نرم‌افزار GSR.EXE، حداقل مجــذور خـطاي مدل مزت در حالت کنترل مخلـوط ۴۸۰ بدست آمد که نشان مي‌دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "واکنش شیمیایي، نفوذ داخلي و نفوذ خارجي" است شکل (۱۱).



شکل ۱۱- شبیه سازی سرعت واکنش تشویه مولیبدن، با مکانیزم کنترل کننده مخلوط "واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و خارجی"

مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است[۲۳].

۷- نتیجه گیری

۱- مدل مزت براي شبیه‌سازي سرعت واکنش جامدات فشرده با گاز مناسب بوده و قابلیت پیش‌بیني مکانیزم و معادله سرعت اکثر واکنشهـاي گاز- جامد (مانند اکسیـداسیون و سولفیداسیون و...) را داراست.

۲- طراحي مدل مزت بگونه‌اي است، که بر خلاف مدلهاي قبلي مطرح شده در این زمینه به جنس ماده واکنش کننده و گاز بستگي ندارد. زیرا مدل براساس قانون عمل جرم و قوانین تجربي فیك مي‌باشد.

۳- با اصلاحاتي در نرم‌افزار مي‌توان به کمك عدد شروود و مدول تیله، ثابت سرعت و ضریب نفوذ گاز را محاسبه کرد.

۴- براي تائید کامل نرم‌افزار نیاز است که واکنشهاي زیادي با نرم‌افزار بررسي شود.

نمادها

Ag	سطح خارجي یك ذره برحسب مترمربع
B	ضریب استکیومتري واکنش کننده B
CA	غلظت گاز A برحسب $\frac{mole}{m^3}$
CA_0	غلظت گاز A در خارج از ذره برحسب $\frac{mole}{m^3}$
Dg	ضریب نفوذ گاز در درون محصولات واکنش برحسب $\frac{m^2}{Sec}$
$\frac{dn_A}{dt}$	سرعت تغییر تعداد مولهاي برحسب $\frac{mole}{Sec}$
Fg	فاکتور شکل براي ذره
$g_{Fg}(x)$	زمان بدون بعد براي کنترل کننده فقط توسط واکنش شیمیایي
h_D	ضریب انتقال جرم برحسب $\frac{m}{Sec}$
k	ثابت سرعت برحسب $\frac{m}{Sec}$
n	درجه واکنش براي گاز
n_B	تعداد مولهاي واکنش کننده B
M_B	جرم مولکولي ماده B
$P_{Fg}(x)$	زمان بدون بعد براي کنترل کننده فقط توسط نفوذ داخلي
$q_{fg}(x)$	زمان بدون بعد براي کنترل کننده فقط توسط نفوذ خارجي
r	شعاع ذره کروي (قطعه کروي)
R0	شعاع اولیه ذره کروي
S(rc)	سطح جبهه واکنش برحسب مترمربع
S(r0)	سطح خارجي ذره برحسب مترمربع
$Sh^* = \frac{h_D.F_g.V_g}{D_g.A_g}$	عدد شروود براي ذره
T	زمان برحسب ثانیه
t_{eh}	زمان واکنش براي کنترل کننده واکنش شیمیایي برحسب ثانیه
t_{DI}	زمان واکنش براي کنترل کننده نفوذ داخلي برحسب ثانیه
t_{DE}	زمان واکنش بـراي کنتــرل کننـــده نفوذ خارجي برحسب ثانیه
Vg	حجم ذره برحسب مترمکعب
X	درصد تبدیل
ρ_B	دانسیته واکنش کننده B
$\Phi^2 = \frac{k.V_g}{2.D_g.A_g}$	مدول تیله براي دانه

مراجع

[۱] علي رسولي ، شبیه‌سازي الگوهاي سینتیکي سولفیداسیون قطعات در دماهاي بالا ، دانشگاه تربیت مدرس تهران و دانشگاه صنعتي شریف، بهار ۱۳۷۵.

[2] Kh. Sadrnezhaad, Kinetic Processes in Materials Engineering and Metallurgy, Amir Kabir Publication Organization, Tehran, 1372, PP: 102, 107, 209.

[3] J. M. West, “Basic Corrosion and Oxidation”, Second Edition, 1986.

[4] Szekely and J. W. Evans and H. Y. Sohn, “Gas– Solid Reactions”, Academic Press, NewYork, 1976.

[5] N. Mazet, “Modeling of Gas – Solid Reaction, 1. NonPorous – Solid ", International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 2, April 1992, PP: 271-283.

[6] N. Mazet, “Modeling of Gas – Solid Reaction, 2.Porous Solid”, International Chemical Engineering, Vol.32, No.3, 1992, PP: 395-408.

[7] W. M. McKewance, “Kinetics of Iron ore Reduction”, Transaction of The Metallurgical Society of AIME , Vol. 12, Dec 1958, P:791.

[8] M. Mayamoto and K. Kyamji and Y. Nakata, “Reaction Kinetics of Iron”, Journal of less Common Metals, 89, 1983, PP: 111-116.

[9] A. N. Gokan & Doraiswany, “A Model for Gas – Solid Reaction”, Chemical Engineering Science, Vol. 26, 1972, P: 1521.

[10] B. L. Seth & H. U. Ross, “The Mechanism of Iron Oxide Reduction”, Transaction of Metallurgical Society of AIME, Vol. 233, Jan 1969.

[11] LevenSpiel, “Chemical Reaction Engineering”, john Wiely and Sons, NewYork, 1973.

[12] M. P. Dudukovic & H. S. Lamba, “A Zone Model for Reaction of Solid Particle With Strong Adsorbing Species”, Chemical Engineering Science, Vol. 33, 1978.

[13] P. A. Ramachandran & M. P. Dudukovic,“Reaction Particles with Nonuniform Distribution of Solid Reactant The Volume Reaction Model”, Chemical Engineering Science, Vo.39, No.4, 1984, PP: 669-680.

[14] H.Y. Sohn and J. Szekely, “The effect of Reaction of order Non-Catalytic Gas-Reaction”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.50, Oct 1972.

[15] Noli1, G. rocchini, “The Determination of Electrochemical Parameters by the Noli1 Method”, Corrosion Science, Vol.34, No. 4, 1993.

[16] T. Narita, T. Ishikawa, M. Nakamari, “Sulfidation Properties of Low alloy Steel in H2S and H2 atmosphere", Published: Elsevier Science Netherland, 1992.

[17] K. N. Strafford and Manifold, "The Corrosion of Fe and Some based alloys in S Vapour at 500 ºC”, Corrosion Science, Vol.9, 1969, PP: 489-507.

[18] K.L. Luthra, “Mechanism of Low Temperature and Hot Corrosion”, High Temperature Corrosion, by: Rappe, 1993.

[19] R. A. Meussnerand, C. E. Birchenall, “The growth of Ferrous Sulfide on Iron”, Corrosion Journal, Vol.13, Oct, 1957.

[20] C. J. Spengler and R. Viswanathan, “Effect of Sequential Sulfidation and Oxidation on the Propagation of Sulfur in an 85%Ni-15%Cr Alloy”, Metallurgical Transaction,Vol.3, January, 1972.

[21] K. L. Luthra and W. L. Worrell, “Simultaneous Sulfidation Oxidation of Nickel at 603 ºC in SO2 – O2 – SO3 atmosphere”, Metallurgical Transaction, Vol. 10A, May 1979.

[22] J.D Ford and M. A. Fahim, “Kinetics of Cobalt Sulfide Reduction in the Presence of Calcium Oxide”, Metallurgical Transaction B, Vol. 6B, Sept 1975.

[23] Dr Abbasi, Areyanpoor, “Roasting of Molybdinate”, Shaheed Chamran University, Ahvaze (1989).