

بررسی اثر ریزساختار آهک بر مدل سازی واکنش احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید

بهادر ابول پور، محمد مهدی افصحی*⁺

کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۷۶۱۷۵

مرتضی سهرابی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۵۹۱۴

چکیده: نفوذ و واکنش گاز هیدروژن، در قرصی متشکل از ذرات مولیبدن دی سولفید و آهک، هر دو نقشی تعیین کننده در فرایند احیای مولیبدن دی سولفید دارند. در این مقاله یک مدل ریاضی برای شیه سازی واکنش گاز - جامد متوالی احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید در نزدیکی آهک ارائه شده است که در آن نقش این دو عامل، نفوذ و واکنش، بررسی شده است. معادلات موازنه مول و انرژی برای به دست آوردن توزیع غلظت و دما درون قرص به صورت لحظه ای و مکانی حل شده اند. نتیجه های این مدل سازی بیانگر این مطلب است که غیر همدم فرض کردن واکنش تأثیری بر رفتار واکنش ندارد. نتیجه های به دست آمده از این مدل سازی انحراف نسبی از داده های تجربی دارد. دلیل این انحراف، عامل های فراوان تأثیر گذار بر این دسته از واکنش های گاز جامد غیر کاتالیستی، واکنش یک گاز با دو جامد، است که به طور گسترده در مقاله به این علت ها پرداخته شده است. سرانجام با تطبیق نتیجه های مدل با داده های تجربی، مقدارهای جدیدی برای ضریب نفوذ مؤثر و ضریب برخورد واکنش به دست آمده که با به کار گیری این مقدارها، پیش بینی مدل به شکل مطلوبی به داده های تجربی نزدیک شده است. در مدل سازی واکنش از مدل گاز برای تشریح نفوذ گاز درون قرص استفاده شده است.

واژه های کلیدی: مولیبدن، مولیبدن دی سولفید، آهک، ریزدانه، احیاء، تغییرات ساختاری، واکنش جانبی.

KEY WORDS: Molybdenum, Molybdenum disulfide, Lime, Subgrain, Reduction, Structural changes, Side reaction.

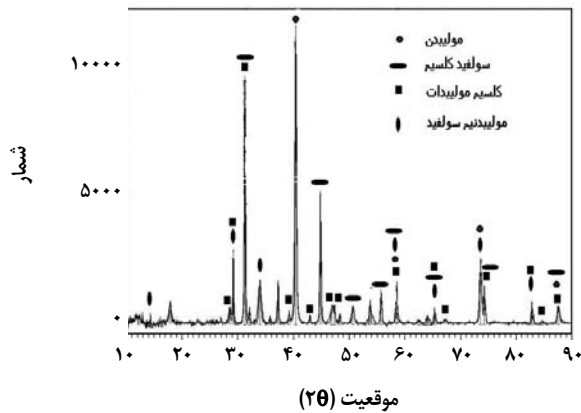
مقدمه

از برتری های احیای هیدروژنی سولفید فلزها در مجاورت آهک کاهش میزان مصرف منابع انرژی و همچنین عدم آلودگی محیط توسط گوگرد می باشد. بنابراین، احیای سولفید فلز در حضور یک اکسید فلزی مناسب، یک فرایند قابل توجه برای بازیابی مستقیم فلزها است [۸ - ۱].

برای تولید بسیاری از فلزها از سولفیدهای معدنی، سنگ معدن در ابتدا ذوب یا اکسید می شود و سپس به وسیله احیاء، فلز مربوطه به دست می آید. فرایندهای رایج دربرگیرنده مقدارهای زیادی مصرف انرژی و همچنین آلودگی برای محیط می باشند.

+E-mail: afsahi@mail.uk.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات

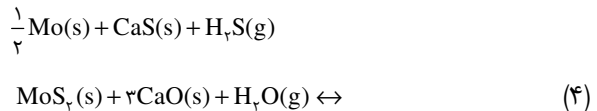
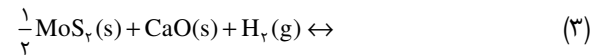
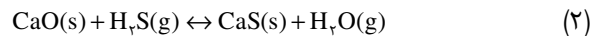
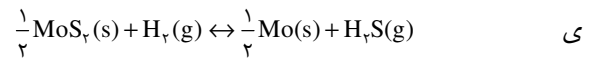


شکل ۱- تجزیه پراش اشعه ایکس^(۴) از قرص پس از اتمام واکنش

دخاله دادند [۱۰] و بنابراین به استثنای ضریب نفوذ مؤثر در سایر موردها، نتیجه‌های به دست آمده از پیش‌بینی‌های مدل آنها با نتیجه‌های تجربی تطابق قابل قبولی پیدا کرد. در مقاله آنها تخلخل درون دانه‌ای^(۵) مربوط به دانه‌های آهک صرف نظر شده بود، که این امر اختلاف بیشتر میان مقادیرهای نظری و مقادیرهای تطبیق داده شده^(۶) ضریب نفوذ مؤثر را در پی داشت. در این مقاله دانه‌های جامد آهک به صورت متخلخل و تشکیل شده از ریزدانه‌های^(۷) غیرمتخلخل لحاظ شده که این امر باعث می‌شود تا مقدار ضریب نفوذ مؤثر به مقدار واقعی نزدیکتر شود.

مدل‌سازی که در این مقاله توضیح داده می‌شود در مورد واکنش احیای هیدروژنی مس سولفید در حضور آهک با در نظر گرفتن ریزدانه‌های آهک نیز به کار رفته است [۱۱]. در آنجا درستی محاسبات مربوط به تعیین ضریب نفوذ مؤثر از روش مقایسه مقادیرهای به دست آمده با مقادیرهای تجربی سوهن و وون [۱۲] تأیید شده است. علاوه بر این در مدل‌سازی ارائه شده در مرجع [۱۳] اثر غیرهمدمای بودن واکنش و همچنین اثر تغییرهای ساختاری قرص در طی واکنش احیای مس سولفید بررسی شده است. در این پژوهش ابتدا مدل‌سازی واکنش (۳) ارائه خواهد شد. واکنش در یک قرص متخلخل، شامل ترکیب یکنواختی از دانه‌های غیرمتخلخل مولیبدن دی سولفید و دانه‌های متخلخل آهک (متشکل از ریزدانه‌های غیرمتخلخل) انجام می‌شود.

واکنش مولیبدن دی سولفید با گاز هیدروژن دارای ثابت تعادل ترمودینامیکی بسیار کوچکی است و این واکنش به دلیل اینکه به سرعت به تعادل می‌رسد، پیشرفت چندانی ندارد. همچنین گاز هیدروژن سولفید تولیدی از واکنش مذکور موجب آلودگی محیط می‌شود. حضور کلسیم اکسید در نزدیکی مولیبدن دی سولفید باعث می‌شود تا همه ایرادهای مذکور برطرف شود. گاز هیدروژن سولفید تولید شده در اثر واکنش احیاء با کلسیم اکسید واکنش داده و در نتیجه در قرص جامد تثبیت می‌شود. تثبیت این گاز در داخل قرص باعث جلوگیری از آلودگی محیط خواهد شد. همچنین واکنش ناشی از حضور کلسیم اکسید در قرص باعث پیشرفت هر چه بیشتر واکنش احیای مولیبدن دی سولفید به سمت راست می‌شود. واکنش‌های مربوطه به صورت زیر است:



همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود علاوه بر فلز مولیبدن، کلسیم مولیبدات نیز به عنوان فراورده‌ی جانبی مطابق واکنش (۴)، در قرص^(۱) تولید خواهد شد.

افصحی و همکاران [۹] مدلی ارائه دادند که رفتار یک واکنش گاز - جامد متوالی در یک قرص متخلخل^(۳) را توصیف می‌کرد. این مدل به صورت اختصاصی برای احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید در حضور آهک شکل گرفته و رفتار سامانه‌ی مانند سرعت واکنش اجزا و درجه تثبیت گوگرد^(۳) در قرص جامد را پیش‌بینی می‌کرد. از آنجا که در این مدل‌سازی، اثر ریزساختار آهک، واکنش جانبی و همچنین تغییرهای ساختاری قرص ناشی از واکنش شیمیایی صرف نظر شده بود، مدل پیش‌بینی دقیقی از رفتار واکنش نداشت. آنها اثر واکنش جانبی و تغییرهای ساختاری قرص را در مدل

(۱) Pellet

(۲) X-ray diffraction (XRD)

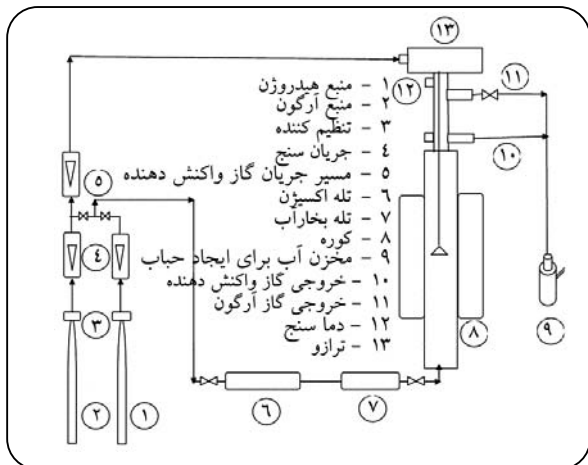
(۳) Porous

(۴) Sulfur fixation

(۵) Intragrain

(۶) Fitted value

(۷) Subgrains



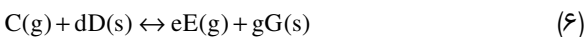
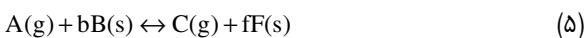
شکل ۲- شمای کلی سامانه آزمایشگاهی [۱۴].

شمای کلی سامانه آزمایشگاهی در شکل ۲ و جزئیات بیشتر مربوط به روش تهیه قرص و نحوه انجام آزمایشها در پژوهشهای قبلی /فصحی ارائه شده است [۱۴].

بخش نظری

مدلسازی ریاضی

متغیرهای مسئله تابعی از فاصله از مرکز قرص (H) و زمان (t) می باشند، اما به منظور سادگی محاسبهها مسئله بدون بعد حل خواهند شد. واکنش گاز - جامد (۱و۲) را می توان به شکل کلی زیر نوشت:



گاز A (هیدروژن) در میان ذره های جامد نفوذ کرده و با مولیبدن دی سولفید واکنش داده و گاز C (هیدروژن سولفید) تولید می شود که به سمت خارج قرص نفوذ می کند و در این میان با آهنک واکنش داده و تولید گاز E (بخار آب) می کند. سپس بخار آب و هیدروژن سولفیدی که واکنش نداده اند از قرص خارج می شوند. فرضیات این مدل سازی عبارتند از:

۱- اندازه، تخلخل و ضریب پیچ و خم^(۷) قرص استوانه ای

پس از توضیح مدل، دلایل لازم برای تصحیح، و چگونگی تصحیح مدل از روش تطبیق دادن پارامترهای مدل (ضریب برخورد و ضریب نفوذ مؤثر) با داده های تجربی بیان می شود. سرانجام نتیجه های به دست آمده از مدل تصحیح شده با داده های تجربی مقایسه خواهد شد.

بخش تجربی

مواد

در این کار پژوهشی، از گاز هیدروژن و آرگون با خلوص بسیار بالا استفاده شد. $Ca(OH)_2$ خالص از شرکت آلدریج^(۱) و MoS_2 با خلوص بالا از شرکت آلفا آسار^(۲) تهیه شد. ذرات MoS_2 تا اندازه متوسط $2\mu m$ و سطح مخصوص $5 m^2 g^{-1}$ با آسیاب کردن کاهش یافت. سپس $Ca(OH)_2$ تحت جو بی اثر در دمای $630^\circ C$ به CaO تبدیل شد. $Ca(OH)_2$ کلسینه شده^(۳) و MoS_2 آسیاب شده تحت محیط بی اثر به طور کامل همگن شدند. در نهایت مخلوط همگن شده با فشار به وسیله ی یک دستگاه ویژه به قرص استوانه ای شکل تبدیل شد. به منظور یک بعدی کردن پدیده انتقال جرم در قرص و در نتیجه آسان کردن مدل سازی واکنش، سطح جانبی قرص عایق شد. عایق سازی از روش قراردادن قرص درون یک حلقه کوارتز^(۴) با قطر داخلی $13mm$ و ارتفاعی برابر با ارتفاع قرص انجام شد.

روش انجام آزمایش

برای مطالعه واکنش از دستگاه وزن سنج حرارتی^(۵) دست ساز که دارای دقت $10 \mu g$ بود استفاده شد. دستگاه وزن سنج مورد استفاده با به هم وصل کردن قسمت های مختلف ۱۳-۸ نشان داده شده در شکل ۲ ساخته شده است و قادر است تا در هر آزمایش مقدار قابل توجهی از مواد (۳۱ گرم از مواد به همراه سیم و سبد مربوطه) را مورد آزمایش قرار دهد. یک سبد سیمی نیکل کرومی^(۶) محتوی نمونه به صورت معلق در محفظه ای با قطر داخلی $40mm$ واقع در یک کوره الکتریکی، که به عنوان راکتور به کار برده شده بود، قرار گرفته و کاهش وزن نمونه در هر ۲ ثانیه ثبت شد. حذف اکسیژن و بخار آب از جریان گاز بسیار مهم است. به این منظور دو نوع جاذب در مسیر عبور گازهای هیدروژن و آرگون قبل از کوره کار گذاشته شد.

(۱) Aldrich company

(۲) Alfa aesar company

(۳) Calcined

(۴) Quartz

(۵) Thermogravimetry analysis (TGA)

(۶) Nickel chrome-wire basket

(۷) Tortuosity

هیدروژن سولفید با آهک توسط مدل حفره بسته^(۴) قابل توصیف است [۱۷]. پیشرفت واکنش مطابق مدل هسته زایی به صورت معادله (۱۰) بیان می‌شود:

$$bk_1 \left(C_A - \frac{C_C}{K_1} \right) t = [-\ln(1 - \omega_B)]^{\frac{1}{m}} \quad (10)$$

و برای مدل حفره بسته رابطه زیر وجود دارد:

$$d \left(\frac{k_r}{\lambda} \right) \left(C_C - \frac{C_E}{K_r} \right) t = \exp \left(\frac{\omega_D}{\lambda} \right) - 1 \quad (11)$$

λ و m ثوابت تجربی هستند (در این مسئله $m=1$ و λ به صورتی که در شکل ۳ نشان داده شده تابعی از دماست) [۱۷، ۱۹]، ω_B و ω_D به ترتیب مقادیر محلی از میزان تبدیل جامد واکنش دهنده B و D ، k_1 و k_r ثابت‌های سرعت واکنش در جهت رفت و K_1 و K_r ثابت‌های تعادل واکنش‌های 1 و r هستند. از معادله‌های فوق سرعت محلی^(۵) واکنش مواد جامد را می‌توان به صورت زیر به دست آورد:

$$\frac{\partial \omega_B}{\partial t} = bk_1 (1 - \omega_B) \left(C_A - \frac{C_C}{K_1} \right) \quad (12)$$

$$\frac{\partial \omega_D}{\partial t} = \frac{dk_r}{\exp \left(\frac{\omega_D}{\lambda} \right)} \left(C_C - \frac{C_E}{K_r} \right) \quad (13)$$

این معادله‌ها باید بر حسب واحد حجم قرص تغییر یابند تا بتوان از آنها در موازنه‌های مولی استفاده کرد. معادله‌های زیر بین این دو نوع سرعت، رابطه برقرار می‌سازند:

$$\vartheta_1 = \frac{\alpha_B \rho_B}{b} \frac{\partial \omega_B}{\partial t} = \alpha_B \rho_B k_1 (1 - \omega_B) \left(C_A - \frac{C_C}{K_1} \right) \quad (14)$$

$$\vartheta_r = \frac{\alpha_D \rho_D}{d} \frac{\partial \omega_D}{\partial t} = \frac{\alpha_D \rho_D k_r}{\exp \left(\frac{\omega_D}{\lambda} \right)} \left(C_C - \frac{C_E}{K_r} \right) \quad (15)$$

که در این معادله‌ها، α_B و α_D به ترتیب کسرهای حجمی از حجم اولیه قرص می‌باشند که توسط جامدهای B و D اشغال شده و ρ_B و ρ_D به ترتیب دانسیته مولی جامدهای B و D هستند. پس از جایگذاری

در طی واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند. این فرض یک محدودیت را ایجاد می‌کند زیرا ساختار جامد می‌تواند در طول واکنش تغییرهای چشمگیری داشته باشد.

۲- غلظت گونه‌های گازی درون قرص در حالت شبه پایدار^(۱) در نظر گرفته شده اند [۱۵، ۱۶].

۳- نفوذ مؤثر گازها در قرص برای تمام گونه‌ها یکسان و مستقل از تغییرهای ساختاری قرص است. از آنجا که در طول واکنش در قرص تغییرهای ساختاری رخ می‌دهد، ضریب نفوذ مؤثر گازها در قرص در طول واکنش ثابت نخواهد بود و این فرض تنها به منظور ساده‌سازی محاسبات قابل قبول است.

۴- انتقال جرم بین سطح خارجی قرص و جریان توده گاز بسیار سریع است. با توجه به شدت جریان بالای توده گاز، که در آزمایش‌ها استفاده شده، این فرض قابل قبول است [۱۴] و موجب ساده شدن شرایط مرزی می‌شود.

۵- دانه‌های مولیبدن دی سولفید غیرمتخلخل، اما دانه‌های آهک متخلخل و متشکل از ریزدانه‌های غیرمتخلخل می‌باشند. کاربرد این فرض در محاسبه نظریه ضریب نفوذ نودسن^(۲) است.

با استفاده از فرضیه‌های انجام شده، تعریف مسئله را می‌توان توسط موازنه مولی گونه‌های گازی به صورت معادله‌های دیفرانسیل زیر بیان نمود:

$$D_{eA} \nabla^2 C_A - \vartheta_1 = 0 \quad (7)$$

$$D_{eA} \nabla^2 C_C + c\vartheta_1 - \vartheta_r = 0 \quad (8)$$

$$D_{eA} \nabla^2 C_E + e\vartheta_r = 0 \quad (9)$$

که در اینجا D_{eA} ، D_{eC} و D_{eE} ضریب‌های نفوذ مؤثر و C_A ، C_C و C_E غلظت‌های مولی گونه‌های گازی هستند. در این معادله‌ها ϑ_1 و ϑ_r سرعت واکنش‌های 1 و r در جهت رفت در واحد حجم قرص می‌باشند که باید مقادیر آنها به وسیله کمیت‌های قابل اندازه‌گیری جایگزین شود. واکنش‌های^(۳) (۲)، با استفاده از نتیجه‌های تجربی قبلی [۱۷، ۱۸]، به ترتیب از درجه اول نسبت به غلظت هیدروژن و هیدروژن سولفید می‌باشند. به صورت تجربی مشخص شده که احیای مولیبدن دی سولفید توسط هیدروژن از سینتیک هسته‌زایی^(۳) پیروی می‌کند [۱۹] و واکنش

(۱) Pseudosteady-state

(۲) Knudsen diffusivity

(۳) Nucleation kinetics

(۴) Pore-blocking model

(۵) Local rate of reaction

با به کار بردن فرض (۴) می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{\partial \psi_A}{\partial \eta} = \frac{\partial \psi_C}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 0 \quad (20)$$

$$\psi_A = 1, \quad \psi_C = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 1 \quad (21)$$

$$\omega_B = \omega_D = 0 \quad \text{at} \quad t^* = 0 \quad (22)$$

β نسبت فعالیت^(۴) دو جامد واکنش دهنده است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta = \frac{dk_r}{bk_r \lambda} \quad (23)$$

که در این معادله b و d ضرایب استوکیومتری مربوط به واکنش های (۴) و (۵) است. همچنین غلظت های بدون بعد گونه های گازی A و C به صورت زیر تعریف شده اند:

$$\psi_A = \frac{C_A - \frac{C_C}{k_1}}{C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{k_1}} \quad (24)$$

$$\psi_C = \frac{C_C - \frac{C_E}{k_r}}{C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{k_1}} \quad (25)$$

پارامتر مهم دیگر نسبت مولی دو جامد در قرص است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$\gamma = \frac{b\alpha_D \rho_D}{b\alpha_B \rho_B} \quad (26)$$

مدول های واکنش گاز - جامد بیانگر ظرفیت های نسبی واکنش شیمیایی و نفوذ در درون قرص هستند که به صورت زیر تعریف می شوند:

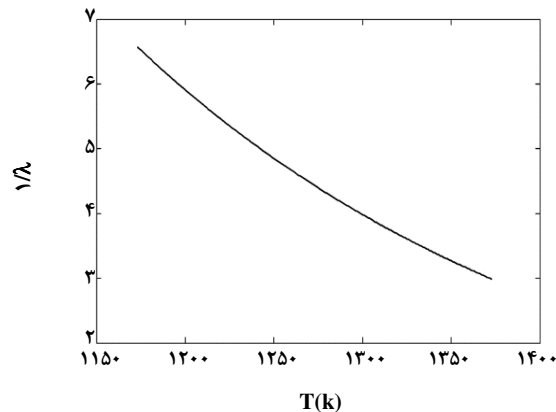
$$\delta_B = \frac{V_p}{A_p} \left[\frac{\alpha_B \rho_B F_p k_1 \left(1 + \frac{1}{K_1} \right)}{2D_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

$$\delta_D = \gamma \beta \delta_B^r \left[\frac{K_1 (1 + K_r)}{K_r (1 + K_1)} \right] \quad (28)$$

در این معادله ها D_e ضریب نفوذ مؤثر گاز در جامد متخلخل است.

(۱) Laplacian operator

(۲) XGeneralized gas-solid reaction modulus



شکل ۳- ثابت سرعت بسته شدن حفره^(۴) $(1/A)$ به صورت تابعی از دما [۱۷].

مقدارهای δ_B و δ_D از معادله های (۱۴) و (۱۵) در معادله های موازنه مول (۷) و (۸)، نتیجه را می توان به صورت بدون بعد زیر نوشت:

$$\nabla^{*2} \psi_A - r F_p \delta_B^r (1 - \omega_B) \psi_A + \frac{r F_p \delta_D^r \lambda}{\exp\left(\frac{\omega_D}{\lambda}\right)} \left[\frac{K_r}{K_1 (1 + K_r)} \right] \psi_C = 0 \quad (16)$$

$$\nabla^{*2} \psi_C - \frac{r F_p \delta_D^r \lambda}{\exp\left(\frac{\omega_D}{\lambda}\right)} \psi_C + r F_p \delta_B^r (1 - \omega_B) \left[\frac{K_1}{1 + K_1} \right] \psi_A = 0 \quad (17)$$

که در این معادله ها ∇^{*2} عملگر لاپلاسین^(۱) بر حسب فاصله بدون بعد (η) ، ψ_A و ψ_C به ترتیب غلظت بدون بعد گونه های گازی A و C ، δ_B و δ_D به ترتیب مدول های واکنش گاز - جامد تعمیم یافته^(۲) برای جامدهای B و D و ضریب شکل قرص می باشد. سرعت های محلی واکنش های (۵) و (۶) را می توان به شکل بدون بعد زیر نوشت:

$$\frac{\partial \omega_B}{\partial t^*} = (1 - \omega_B) \psi_A \quad (18)$$

$$\frac{\partial \omega_D}{\partial t^*} = \frac{\beta \lambda}{\exp\left(\frac{\omega_D}{\lambda}\right)} \psi_C \quad (19)$$

شرایط مرزی و اولیه بدون بعد برای معادله های (۱۶) تا (۱۹)

(۳) Pore-blocking rate constant

(۴) Ratio of the reactivities

$$\xi = \frac{bk_1 \left(c_{Ab} - \frac{c_{Cb}}{K_1} \right)}{\alpha_e \left(\frac{A_p}{F_p V_p} \right)} \quad (36)$$

$$\theta = \frac{T}{T_b} \quad (37)$$

$$\sigma_b = \frac{\alpha_B \rho_B \Delta H_1}{bc_{pe} T_b} \quad (38)$$

$$\sigma_D = \gamma \sigma_B \frac{\Delta H_r}{\Delta H_1} \quad (39)$$

معادلات به کار رفته برای محاسبه میزان تبدیل کلی^(۳) مواد جامد B و D عبارتند از:

$$X_B = \frac{\int_0^1 \alpha_B \eta^{F_p-1} \omega_B d\eta}{\int_0^1 \alpha_B \eta^{F_p-1} d\eta} \quad (40)$$

$$X_B = \frac{\int_0^1 \alpha_D \eta^{F_p-1} \omega_D d\eta}{\int_0^1 \alpha_D \eta^{F_p-1} d\eta} \quad (41)$$

پیشرفت واکنش و تثبیت گوگرد در قرص دو عامل مهم در مدل‌سازی واکنش به شمار می‌آید. کسری از گاز C (H₂S) که از جامد B (MoS₂) تولید شده و توسط جامد D (CaO) به دام افتاده را می‌توان از معادله زیر به دست آورد:

$$F = \gamma \frac{X_D}{X_B} \quad (42)$$

میزان پیشرفت بدون بعد واکنش توسط کاهش وزن نسبی قرص (W) معرفی می‌شود. این میزان نسبت کاهش وزن لحظه‌ای به وزن اولیه است. کاهش وزن لحظه‌ای عبارت است از وزن اولیه قرص منهای وزن لحظه‌ای قرص. کاهش وزن نسبی قرص را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$W = \frac{\alpha_B \rho_B M_B X_B \left(1 - \frac{fM_F}{bM_B} \right) + \alpha_D \rho_D M_D X_D \left(1 - \frac{gM_G}{dM_D} \right)}{\alpha_B \rho_B M_B + \alpha_D \rho_D M_D} \quad (43)$$

(۱) Thermal diffusivity

(۲) Thermal modulus

همچنین فاصله بدون بعد در جهت ارتفاع قرص و زمان بدون بعد به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{A_p H}{F_p V_p} \quad (29)$$

$$t^* = bk_1 \left(c_{Ab} - \frac{c_{Cb}}{K_1} \right) t \quad (30)$$

با ثابت در نظر گرفتن ضریب هدایت حرارتی مؤثر (k_e) و همچنین ظرفیت حرارتی مؤثر قرص (c_{pe})، موازنه انرژی درون قرص به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$k_e \frac{\partial T}{\partial H} - F_B \alpha_B \left(\frac{r_{Bc}^r}{r_B^r} \right) f_{G_1} \Delta H_1 - \quad (31)$$

$$F_D \alpha_D \left(\frac{r_{Dc}^r}{r_D^r} \right) f_{G_r} \Delta H_r = c_{pe} \frac{\partial T}{\partial t}$$

که در این معادله، ΔH₁، ΔH_r و f_{G₁}، f_{G_r} به ترتیب گرمای واکنش و سرعت سطحی واکنش‌های (۱) و (۲) و F_B، F_D و r_{Bc}^r، r_{Dc}^r به ترتیب ضریب شکل و شعاع هسته واکنش نداده برای دانه‌های جامد B و ریزدانه های جامد D می‌باشند. فرم بدون بعد این معادله همراه با شرایط مرزی و اولیه مربوطه به صورت زیر است:

$$\nabla^{*2} \theta - \xi \nabla^{**} \theta + \xi \sigma_B (1 - \omega_B) \psi_A + \frac{\xi \beta \lambda \sigma_B}{\exp\left(\frac{\omega_D}{\lambda}\right)} \psi_C = 0 \quad (32)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 0 \quad (33)$$

$$\theta = 1 \quad \text{at} \quad \eta = 1 \quad (34)$$

$$\theta = 1 \quad \text{at} \quad t^* = 1 \quad (35)$$

∇^{*2} عملگر لاپلاسین بر حسب فاصله بدون بعد (η)، ∇^{**} عملگر مشتق نسبت به زمان بدون بعد، θ دمای بدون بعد، ξ نسبت سرعت واکنش ی به نفوذپذیری حرارتی^(۱) (α_e) قرص و σ_B و σ_D مدول‌های حرارتی^(۲) جامدهای B و D هستند که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

(۳) Overall conversion

حل عددی

برای مدل سازی مسئله برنامه ای در محیط نرم افزار مطلب^(۱) نوشته شد. به منظور کاهش زمان محاسبات و به حداقل رساندن تعداد حلقه ها در این برنامه، عملیات ماتریسی^(۲) به کار گرفته شده است. رویه حل مسئله در شکل ۴ ارائه شده و هر قسمت نیز در ادامه توضیح داده شده است:

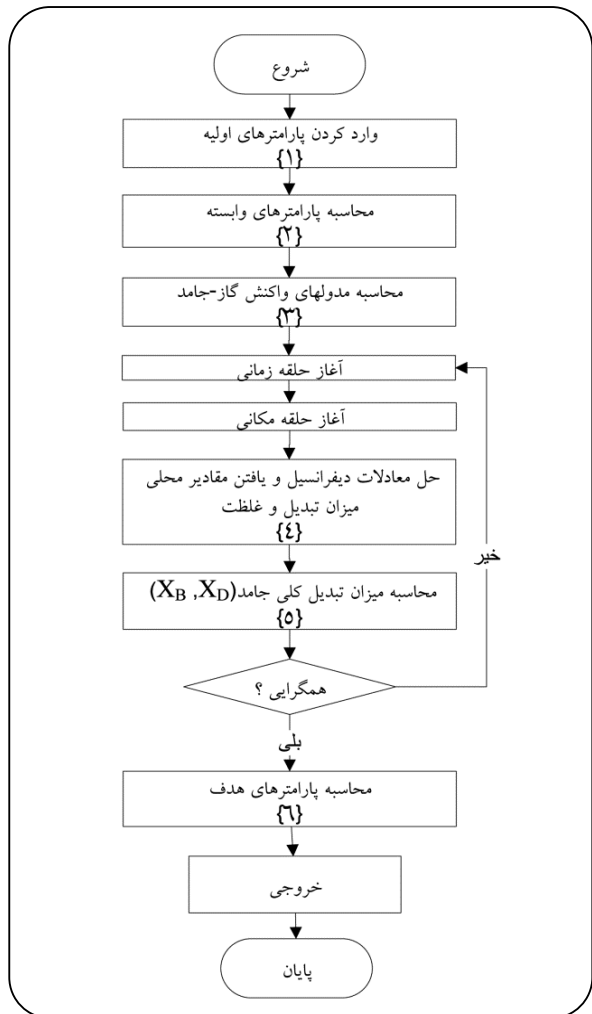
۱- دما و فشار سیستم (فشار جو در آزمایشگاه دانشگاه کمبریج^(۳) در کشور انگلستان معادل با ۱/۰۱ bar)، ضریب شکل و شعاع دانه ها و ریزدانه ها، ضریب شکل و ضخامت (H_p) و شعاع قرص، نسبت اختلاط جامدها، ضریب های استکیومتری، دانسیته و جرم مولکولی اجزاء، دما و فشار بحرانی گونه های گازی داده های لازمی هستند که در آغاز برنامه باید وارد شوند.

۲- کمیت های ساختاری، ضریب نفوذ مولکولی، ضریب نفوذ نودسن، پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی، غلظت واکنش دهنده ها در توده گاز، ثابت سرعت بسته شدن حفره، نسبت واکنش پذیری و زمان بدون بعد، پارامترهای وابسته ای هستند که باید در این مرحله محاسبه شوند. حجم، سطح ویژه و تخلخل قرص (ϵ)، تعداد دانه های جامد B ($n_{d,B}$) و ریز دانه های جامد D ($n_{d,D}$) در قرص و کسرهای حجمی اولیه قرص که توسط جامدهای B (α_B) و D اشغال شده اند، کمیت های ساختاری ای هستند که برای محاسبه پارامترهای وابسته باید محاسبه شوند. این کمیت ها باید با استفاده از داده های ورودی و یا به وسیله اندازه گیری با دستگاه به دست آیند.

تصویر میکروسکپ الکترونی^(۴) از ذرات $Ca(OH)_2$ و شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. این تصویرها گویای این مطلبند که ذرات $Ca(OH)_2$ و MoS_2 (مولد CaO) شکل غیر منظم دارند که در محاسبات این ذرات به شکل کره و با اندازه قطر معادل در نظر گرفته شده اند. شعاع متوسط برای دانه ها و ریز دانه های غیر کروی می تواند به صورت زیر محاسبه شود.

$$r_D = 3 \times \frac{\text{سطح دانه}}{\text{حجم دانه}}$$

مولبدن دی سولفید دارای توزیع اندازه باریکی از دانه های با اندازه متوسط $2\mu m$ است و دانه های آهک داری اندازه متوسط $8\mu m$ و متشکل از ریز دانه های بلوری با اندازه متوسط $0.11\mu m$ هست.



شکل ۴- رویه حل معادله های مدل توسط برنامه کامپیوتری.

این اندازه دانه ها و ریز دانه ها جهت محاسبه ضریب نفوذ نودسن به کار می روند.

همان گونه که در پیش اشاره شد، فرض شده که ضریب نفوذ مؤثر تمام گازها در قرص برابر باشد. هنگامی که حفره ها به صورت یکنواخت در قرص پخش شده^(۵) باشند که در اغلب موارد چنین است، ضریب نفوذ مؤثر را می توان از معادله زیر به دست آورد:

$$D_e = \frac{\epsilon^2}{\frac{1}{D_{H_2} - H_2O} + \frac{1}{D_k}} \quad (44)$$

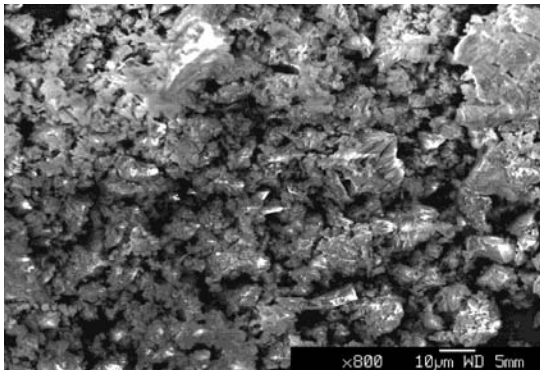
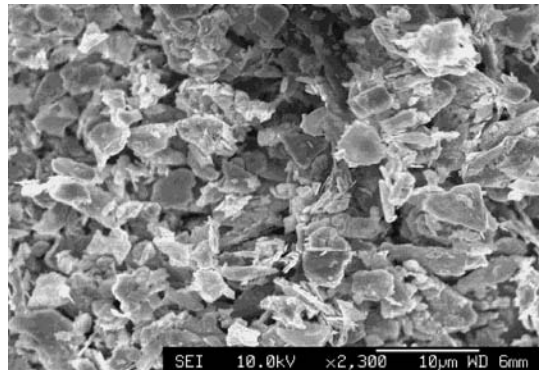
(۱) MATLAB software

(۲) Matrix operation

(۳) Cambridge University

(۴) Scanning electron micrograph (JEOL 6340F FEG)

(۵) Mono-dispersed

شکل ۶ - ذره‌های Ca(OH)_2 قبل از واکنش.شکل ۵ - ذره‌های MoS_2 قبل از واکنش.

ضریب نفوذ متوسط نودسن (D_k در معادله (۴۴)) هنگامی که یک گاز در داخل قرصی که شامل دو نوع جامد متفاوت است نفوذ کند، با توجه به اینکه دو جامد به صورت دو گاز با اندازه مولکولی برابر با اندازه ذرات جامد در نظر گرفته شده اند، می توان از رابطه ویلکی که برای نفوذ گاز در مخلوطی از دو گاز دیگر است استفاده کرد [۲۲]. با استفاده از این معادله و پس از برخی بازآرایی‌ها نفوذ متوسط نودسن در قرص از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$D_k = D_{Ak,D} D_{Ak,B} \left[\frac{1 + \left(\frac{\alpha_D \rho_D}{\alpha_B \rho_B} \right)}{D_{Ak,D} D_{Ak,B} \left(\frac{\alpha_D \rho_D}{\alpha_B \rho_B} \right)} \right] \quad (47)$$

ضریب نفوذ مؤثر در شرایط مختلف از معادله‌های (۴۴ تا ۴۷) محاسبه و در جدول ۱ با مقادیر محاسبه شده بدون در نظر گرفتن ریزساختار آهک [۱۰] مقایسه شده است. همان‌گونه که از داده‌های این جدول مشخص است مقادیر ضریب نفوذ مؤثر بدون در نظر گرفتن ریز ساختار بیش از ده برابر مقدارهای با در نظر گرفتن ریز ساختار است. ضریب نفوذ مؤثر گاز تأثیر قابل توجهی روی میزان پیشرفت واکنش و همچنین میزان تثبیت گوگرد دارد. بنابراین محاسبه درست این پارامتر موجب ارایه پیش‌بینی دقیق‌تری از مدل می‌شود. در مدل‌سازی از اندازه ریز دانه‌های آهک در محاسبه‌ها استفاده شده است.

غلظت هیدروژن در توده گاز می تواند با استفاده از قانون گاز ایده آل مشخص شود. ثابت سرعت بسته شدن حفره ($1/\lambda$) را می توان از شکل ۳ تعیین کرد [۱۷]. با توجه به میزان تبدیل بالای

از آنجا که H_2S در واکنش (۲) به مصرف می رسد، غلظت این جزء در قرص قابل نظر کردن بوده و می توان فرض کرد که تنها دو گاز هیدروژن و بخار آب در قرص وجود دارند. البته در حالتی که غلظت هیدروژن در توده گاز ۵۰٪ است، با توجه به پایین بودن غلظت H_2O در برابر آرگون، تنها نفوذ هیدروژن در آرگون را وجود خواهد داشت. ضریب نفوذ مولکولی دو جزیی ($D_{\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}}$) می‌تواند از معادله/اسلاتری و بیرد [۲۰] محاسبه شود.

هنگامی که متوسط پویش آزاد^(۱) مولکولی گاز نفوذ کننده بزرگتر از قطر متوسط حفره ها باشد، ضریب نفوذ نودسن (D_k) اهمیت پیدا کرده و می‌توان مقدار آن را از مدل ماسون^(۲) محاسبه کرد [۲۱]. در این مدل نفوذ یک گاز در یک حفره به نفوذ گاز در گازی دیگر با اندازه متناظر با اندازه ذره‌های جامد متخلخل تشبیه شده است. با استفاده از این مدل برای نفوذ در دانه‌های B و ریز دانه‌های D پس از برخی مرتب‌سازی‌ها، با فرض کروی بودن ذره‌های جامد معادله‌های زیر به دست می‌آید:

$$D_{Ak,B} = \frac{3}{32 n_{d,B} r_{d,B}^2} \left(\frac{\lambda \bar{R} T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

$$D_{Ak,B} = \frac{3}{32 n_{d,D} r_{d,D}^2} \left(\frac{\lambda \bar{R} T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

که در آنها $D_{Ak,D}$ و $D_{Ak,B}$ ضریب‌های نفوذ نودسن گاز A در جامد B و D می‌باشد. همچنین n_d و r_d تعداد و شعاع متوسط دانه‌ها و زیردانه‌های جامد و \bar{R} ثابت عمومی گازها است. برای محاسبه

(۱) Mean free path

(۲) Dusty-gas model of mason

جدول ۱- مقدارهای تخمینی از ضریب های نفوذ و مدول های واکنش گاز - جامد.

S_D	ϵ_B	ضریب نفوذ با در نظر گرفتن ریزساختار آهک در این پژوهش		ضریب نفوذ بدون در نظر گرفتن ریزساختار آهک در مرجع [۱۰]		$D_{H_2-H_2O}$ ($\frac{cm^2}{sec}$)	تخلخل قرص	درصد هیدروژن در توده گاز (%)	ضخامت قرص (mm)	γ	دما (K)
		D_R ($\frac{cm^2}{sec}$)	D_E ($\frac{cm^2}{sec}$)	D_R ($\frac{cm^2}{sec}$)	D_E ($\frac{cm^2}{sec}$)						
۵,۶۰۵	۱,۱۵۹	۲,۶۲	۱,۱۱	۱۶۳,۸۶	۱۱,۹۶	۳۱,۰۴	۰,۶۷۷	۱۰۰	۴	۳	۱۱۷۳
۷,۵۰۶	۱,۴۳۳	۲,۶۳	۱,۰۹	۱۶۴,۶۲	۱۳,۵۳	۳۷,۵۸	۰,۶۶۵	۱۰۰	۴	۳	۱۲۷۳
۸,۶۴۵	۱,۵۴۲	۲,۸۵	۱,۲۴	۱۷۸,۴۸	۱۶,۵۳	۴۴,۸۳	۰,۶۷۹	۱۰۰	۴	۳	۱۳۷۳
۷,۷۸۲	۱,۱۵۱	۲,۳۸	۱,۰۵	۱۵۷,۸۸	۱۴,۲۸	۳۷,۵۸	۰,۶۸۶	۱۰۰	۴	۵	۱۲۷۳
۳,۱۷۲	۰,۶۰۶	۲,۹۶	۱,۳۵	۱۸۵,۱۹	۱۵,۴۱	۳۷,۵۸	۰,۷۰۲	۱۰۰	۲	۳	۱۲۷۳
۱۳,۲۳۳	۲,۵۲۶	۲,۸۷	۱,۲۸	۱۷۹,۷۲	۱۴,۹۳	۳۷,۵۸	۰,۶۹۳	۱۰۰	۸	۳	۱۲۷۳
۱۷,۳۲۷	۳,۳۰۸	۲,۹۷	۱,۳۶	۱۸۶,۱۳	۱۵,۴۸	۳۷,۵۸	۰,۷۰۴	۱۰۰	۱۱	۳	۱۲۷۳
۶,۵۸۵	۱,۲۵۷	۳,۰۵	۱,۲۲	۱۹۱,۰۵	۱۵,۸۹	۱۱,۳۵	۰,۷۱۱	۵۰	۴	۳	۱۲۷۳

$$k_D = 2,882 \times 10^{-1} - 1,573 \times 10^{-7} T + \quad (54) \quad [26]$$

$$3,713 \times 10^{-6} T^2 - 4,343 \times 10^{-9} T^3 + 2,496 \times 10^{-12} T^4 - 5,622 \times 10^{-16} T^5$$

$$k_F = 4,37 \times 10^{-1} - 9,021 \times 10^{-7} T + \quad (55) \quad [24]$$

$$1,984 \times 10^{-6} T^2 - 2,26 \times 10^{-9} T^3 + 1,268 \times 10^{-12} T^4 - 2,796 \times 10^{-16} T^5$$

$$c_{PA} = 6,62 + 8,1 \times 10^{-7} T \quad (56) \quad [27]$$

$$c_{PB} = 1,97 \times 10 + 3,15 \times 10^{-7} T \quad (57) \quad [27]$$

$$c_{PD} = 10 + 4,84 \times 10^{-7} T + 1,08 \times 10^5 T^{-2} \quad (58) \quad [27]$$

$$c_{PF} = 5,69 + 1,88 \times 10^{-7} T - 5,03 \times 10^4 T^{-2} \quad (59) \quad [27]$$

در حالتی که نفوذ گاز واکنش دهنده از سطح به سمت مرکز قرص به آهستگی صورت می گیرد (متناظر با حالت پایدار در توزیع^(۱) غلظت)، سرعت نفوذ گاز واکنش دهنده با نرخ انجام واکنش گاز با جامد برابر می شود. استدلال همانندی برای انتقال گرما در داخل قرص صادق است. با فرض حالت شبه پایدار، نرخ تجمع حرارت در مقابل هدایت آن به سمت داخل قرص ناچیز می شود و کل گرمای مصرفی توسط واکنش توسط مکانیسم هدایت به داخل قرص منتقل می شود. در این شرایط حل تحلیلی زیر

مولیدن دی سولفید و تبدیل پایین آهک، ضریب هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی مؤثر قرص عبارتند از:

$$k_e = \alpha_B \frac{(k_B + k_F)}{2} + \alpha_D k_D + \epsilon^r k_A \quad (48)$$

$$k_{pe} = \alpha_B \rho_B \frac{(c_{PB} + c_{PF})}{2} + \alpha_D \rho_D c_{PD} + \epsilon C_{A_b} c_{PA} \quad (49)$$

معادله های تطبیق داده شده^(۱) بر داده های گرمای واکنش $(\Delta H_i : \text{cal.mol}^{-1})$ ، ضریب هدایت حرارتی $(k_i : \text{cal.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}.\text{K}^{-1})$ و همچنین ظرفیت گرمایی اجزای واکنش بر حسب دما به صورت $(c_{pi} : \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ معادله های (۵۰) تا (۵۹) ارائه شده است.

$$\Delta H_1 = 2,884 \times 10^4 - 3,685 T + 7,195 \times 10^6 T^2 \quad (50) \quad [23]$$

$$\Delta H_2 = 1,309 \times 10^4 - 2,444 T + 1,296 \times 10^7 T^2 - 1,634 \times 10^{-7} T^3 \quad (51) \quad [23]$$

$$k_A = -3,025 \times 10^{-7} + 4,297 \times 10^{-5} T^{0.5} \quad (52) \quad [24]$$

$$k_B = 2,795 \times 10^{-7} + 5,363 \times 10^{-6} T + 9,137 \times 10^{-9} T^2 - 4,34 \times 10^{-11} T^3 + 3,92 \times 10^{-14} T^4 - 1,09 \times 10^{-17} T^5 \quad (53) \quad [25]$$

(۱) Fitted relations

(۲) Profile

به همراه معادله‌های (۲۰ تا ۲۲) به عنوان شرایط اولیه و مرزی، مشتق‌های مرتبه اول را با روش اولر^(۱) پیشرو صریح و مشتق‌های مرتبه دوم با روش اولر مرکزی صریح به صورت عددی حل شده و مقادیرهای ψ_A ، ψ_C ، ω_B و ω_D در η ها و t^* های گوناگون به دست آمد.

۵ - با حل این معادلات دیفرانسیل و در نتیجه معلوم بودن مقادیرهای میزان تبدیل محلی در هر η و t^* ، میزان تبدیل کلی برای جامدهای B و D در هر t^* با استفاده از معادلات (۴۱) و (۴۲) و به کارگیری قانون انتگرال گیری سیمپسون^(۲) به دست می‌آید.

۶ - سرانجام کسری از گاز C که در قرص تثبیت شده (F) و کاهش وزن نسبی قرص (W) را می‌توان به ترتیب به کمک معادله‌های (۴۲) و (۴۳) محاسبه کرد.

در هر گام زمانی و مکانی می‌توان محاسبات مربوط به موازنه گرما را انجام داد و دمای لحظه ای هر نقطه در درون قرص را به دست آورد.

نتیجه‌ها و بحث

ارزیابی مدل

مهم‌ترین پارامترهایی که بر روی شدت واکنش و همچنین بر میزان تثبیت گوگرد در قرص اثر می‌گذارند عبارتند از دما، نسبت اختلاط مواد جامد (γ)، اندازه قرص و غلظت هیدروژن در جریان توده گاز. در شکل‌های ۸ و ۱۰ تا ۱۳، نماد X معرف کاهش وزن نرمال شده ($\Delta W_t / \Delta W_m$) و نماد W معرف کاهش وزن نسبی ($\Delta W_t / \Delta W_I$) قرص می‌باشد. در این معادله‌ها ΔW_t کاهش وزن لحظه‌ای ($W_I - W_t$)، W_I وزن اولیه قرص، W_t وزن قرص در هر لحظه از زمان و ΔW_m بیشترین میزان تغییر وزن قرص است که در پایان واکنش می‌توان توسط دستگاه وزن سنج حرارتی اندازه‌گیری کرد. برای واکنش هائی که شامل ترکیبات گوگردی هستند، درجه تثبیت گوگرد از اهمیت بالایی برخوردار است. در هر آزمایش، کسری از گوگرد اولیه که در پایان واکنش در قرص باقی می‌ماند (F) را می‌توان از وزن اولیه قرص (W_I) و بیشترین میزان تغییر وزن قرص (ΔW_m) با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد:

$$F = 1 - \frac{\left(M_{\text{MoS}_2} + M_{\text{CaO}} \right) \left(\frac{\Delta W_m}{W_I} \right) - 2M_{\text{O}}}{M_{\text{S}_2}} \quad (65)$$

M_{CaO} و M_{MoS_2} به ترتیب وزن مولکولی مولیبدن دی سولفید و کلسیم اکسید می‌باشد. همچنین M_{O} و M_{S_2} وزن اتمی اکسیژن و گوگرد (S_2) است.

می‌تواند برای به دست آوردن توزیع دمای درون قرص استفاده شود [۲۸].

$$T - T_b = \left[\frac{D_c (\Delta H_1 + \Delta H_r)}{k_c} \right] (C_A + C_{A_b}) \quad (60)$$

با توجه به اینکه در این رابطه C_A تابعی از η و t^* است، دمای درون قرص نیز به صورت تابعی از η و t^* به دست می‌آید. سینتیک واکنش (۱) از مدل سینتیک رشد و هسته زایی و سینتیک واکنش (۲) از مدل حفره بسته پیروی می‌کند که به صورت جداگانه مطالعه و ثابت‌های سرعت این واکنش‌ها به صورت زیر ارائه شده است [۱۷ و ۱۸]:

$$k_1 = k_{1_0} \exp\left(\frac{-17447}{T}\right) \quad (61)$$

$$k_r = k_{r_0} \exp\left(\frac{-9160}{T}\right) \quad (62)$$

که $k_{1_0} = 2,7867 \times 10^7$ و $k_{r_0} = 2,0945 \times 10^8$ در این رابطه‌ها واحد ضریب برخورد واکنش ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) است. رابطه‌های مربوط به ثابت تعادل واکنش (۲) که از انطباق داده‌های مرجع [۲۳] به دست آمده‌اند به صورت زیر ارائه شده است:

$$K_1 = 6,46 \exp\left(\frac{-11970}{T}\right) \quad (63)$$

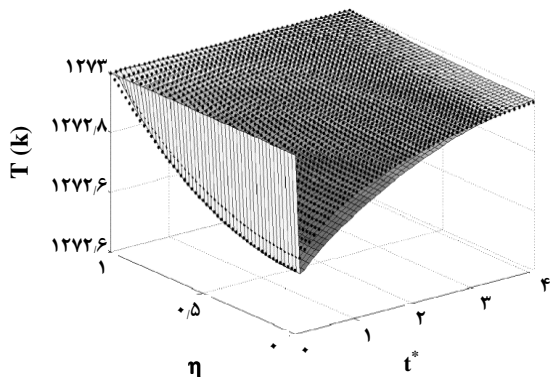
$$K_r = 1,10 \exp\left(\frac{7261}{T}\right) \quad (64)$$

حال می‌توان نسبت واکنش پذیری جامد D و B (β) و زمان بدون بعد (t^*) را با استفاده از معادله‌های (۲۳) و (۳۰) به دست آورد. ۳- مدول‌های واکنش گاز- جامد تعمیم یافته (β_i) تعیین کننده نسبت سرعت واکنش احیاء به سرعت نفوذ در قرص است. بنابراین این مدول‌ها هنگامی که سرعت واکنش افزایش یابد، افزایش و هنگامی که سرعت نفوذ در قرص افزایش یابد، کاهش می‌یابند. همانگونه که از معادله‌های (۲۷) و (۲۸) دیده می‌شود، این مدول‌ها به متغیرهایی مانند دما، نسبت مواد جامد و ضخامت قرص وابسته هستند. اثر این متغیرها بر روی مدول‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

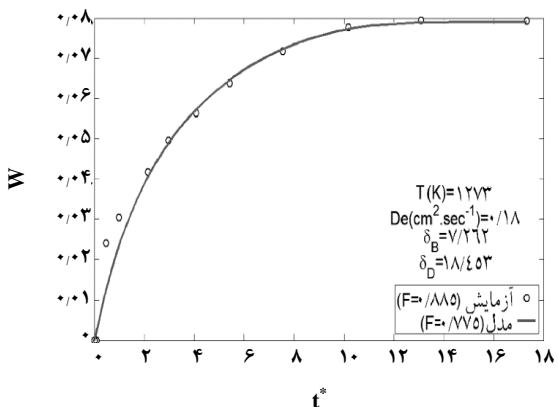
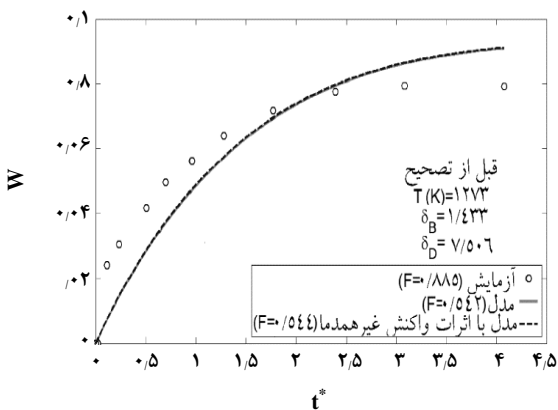
۴- از آنجا که سطح جانبی قرص توسط حلقه ای از جنس کوارتز عایق شده است، انتقال جرم در قرص یک پدیده یک بعدی و تابع زمان خواهد بود. پنجاه گام زمانی برابر و ثابت و همچنین پنجاه قسمت برابر از ارتفاع قرص برای انجام محاسبات عددی در نظر گرفته شد. برای حل معادله‌های دیفرانسیل (۱۹-۱۶)

(۱) Euler

(۲) Simpson's rule



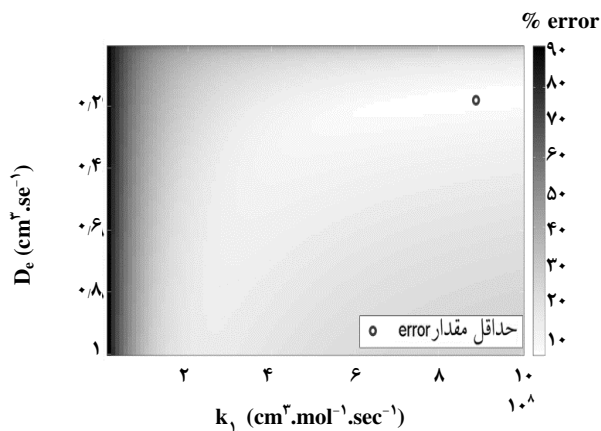
شکل ۷- توزیع دمایی حاصل از حل عددی (سطح خاکستری) و حل تحلیلی (نقاط مشکی) موازنه انرژی درون قرص.



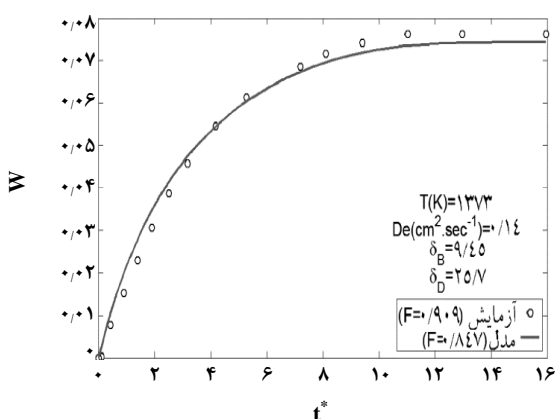
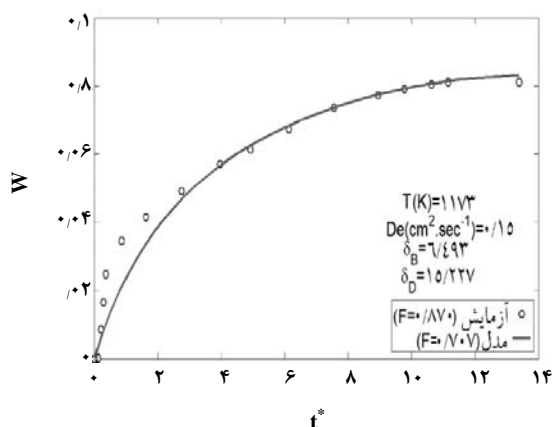
شکل ۸ - پیش‌بینی مدل به همراه داده های تجربی برای قرص با ضخامت 4mm، دمای 1273 درجه کلوین، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل 10% و نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل 3: (الف) قبل از تصحیح و (ب) بعد از تصحیح k_1 و D_e .

در شکل ۷ توزیع دمای حاصل از حل عددی معادله دیفرانسیل مربوط به موازنه انرژی (معادله (۳۲)) (سطح خاکستری نشان داده شده در شکل) و همچنین حل تحلیلی موازنه انرژی درون قرص (معادله (۶۰)) (نقاط مشکی نشان داده شده در شکل) با یکدیگر مقایسه شده اند. همانطور که دیده می‌شود این نتیجه‌ها تطابق قابل قبولی با یکدیگر دارند که بیانگر این موضوع است که برای این مسئله می‌توان از شرایط شبه پایدار برای موازنه انرژی استفاده کرد.

همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود بیشترین اختلاف دما در قرص 0.5 درجه است. بنابراین غیر همدم فرض کردن قرص تأثیری بر رفتار واکنش ندارد. نتیجه‌های مدل سازی واکنش (۳) پیش‌تر ارائه شده است [۹] و نمونه‌ای از این نتیجه‌ها در شکل ۸ (الف) با داده‌های تجربی مقایسه شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود پیش‌بینی مدل انحراف نسبی از داده های تجربی دارد و منحنی حاصل از مدل سازی در شرایط غیر همدم منطبق بر منحنی با شرایط همدم شده است به عبارت دیگر غیر همدم فرض کردن واکنش در محاسبات، موجب بهبود وضعیت نتیجه‌ها نشده است. علت انحراف منحنی حاصل از مدل سازی از داده های تجربی وقوع واکنش جانبی و تغییر ساختار قرص در اثر واکنش است که هر دوی این موردها در مدل سازی لحاظ نشده است. به منظور لحاظ کردن اثر تغییر ساختار، مقدار D_e و برای در نظر گرفتن اثر واکنش جانبی (واکنش جانبی (۴))، به دلیل تولید گاز هیدروژن، سینتیک واکنش y را تحت تأثیر قرار می‌دهد مقدار k_1 به گونه‌ای تغییر داده شد که تا حد ممکن منحنی پیش‌بینی مدل به داده های تجربی نزدیک شود. برای این منظور، در یکی از شرایط (قرص با ضخامت 4 mm در دمای 1273 K)، مقدارهای گوناگونی از k_1 و D_e در مدل امتحان شده و خاتمه براساس کمترین مقدار خطا، بر اساس بهترین تطابق با مقدارهای تجربی برای کاهش وزن نسبی قرص، مناسب‌ترین مقدار برای این کمیت‌ها تعیین شده است. بر این اساس مقدارهای پارامترهای k_1 و D_e به دست آمد. در شکل ۹ نتیجه این محاسبات دیده می‌شود. با توجه به اینکه مقدار ضریب برخورد سرعت واکنش^(۱) تابع دما نبوده و عدد ثابتی است، با تغییر شرایط انجام واکنش تنها D_e تغییر می‌کند. بنابراین برای سایر موردها مقدارهای گوناگونی از D_e در مدل آزموده شده و در پایان



شکل ۹- انحراف مدل از مقادیرهای تجربی برای کاهش وزن نسبی قرص.



شکل ۱۰- پیش‌بینی مدل به همراه داده‌های تجربی در دماهای گوناگون، قرص با ضخامت ۴mm، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪ و نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۳، الف) دمای ۱۱۷۳ درجه کلین (ب) دمای ۱۳۷۳ درجه کلین

بر اساس کمترین مقدار خطا، ضریب نفوذ موثر متوسط برای آن شرایط محاسبه شود. درصد خطا از رابطه زیر محاسبه شده است.

$$\text{error} = \frac{|W_{\text{مدل}} - W_{\text{تجربی}}|}{W_{\text{تجربی}}} \times 100 \quad (66)$$

مقادیرهای به دست آمده برای شرایط گوناگون به همراه مدول‌های واکنش گاز - جامد تصحیح شده، در شکل‌های ۸ (ب) و ۱۰ تا ۱۳ درج شده است. همانطور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، مقادیرهای تثبیت گوگرد محاسبه شده توسط مدل کمتر از مقادیرهای تجربی است که این امر به دلیل وجود خطا در معادله (۶۵) که مقادیرهای تجربی را محاسبه می‌کند، می‌باشد. این رابطه هنگامی دقیق است که واکنش به طور کامل به پایان رسیده و تمامی MoS_2 موجود در قرص صرف واکنش (۳) شود. اما با توجه به وجود واکنش جانبی و همچنین باقی ماندن مقداری هرچند جزئی از MoS_2 در قرص در پایان واکنش (با توجه به شکل ۱)، معادله (۶۵) نمی‌تواند مقدار دقیقی برای تثبیت گوگرد به صورت تجربی ارائه دهد. از آنجا که تغییرات ساختاری درون قرص تابعیت زمان و مکان دارد، ضریب نفوذ موثر نیز باید همین تابعیت را داشته باشد. ثابت در نظر گرفتن مقدار D_e در محاسبات می‌تواند عامل انحراف جزئی مقادیرهای پیش‌بینی شده از کاهش وزن نسبی قرص با مقادیر تجربی باشد. بر اساس این توضیحات، نتیجه‌های به دست آمده برای شرایط گوناگون ارائه خواهد شد.

اثر دما

برای بررسی اثر دما بر واکنش، آزمایش‌هایی در دمای ۱۱۷۳ تا ۱۳۷۳ درجه کلین انجام شد. در شکل‌های ۸ (ب) و ۱۰ نتیجه‌های این آزمایش‌ها به همراه پیش‌بینی مدل از کاهش وزن نسبی و تثبیت گوگرد ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در دماهای گوناگون پیش‌بینی مدل تطابق قابل قبولی با داده‌های تجربی دارد.

اثر ضخامت قرص

اثر ضخامت قرص از روش انجام آزمایش‌هایی بر روی قرص با ضخامت ۲ تا ۱۱ میلی‌متر، بررسی و نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها با پیش‌بینی مدل در شکل‌های ۸ (ب) و ۱۱ (الف تا ج) مقایسه شده است. افزایش ضخامت قرص باعث مقاومت بیشتر در برابر نفوذ و در نتیجه کاهش سرعت واکنش می‌شود. در این حالت به دام افتادن H_2S متحمل تر است و بنابراین میزان تثبیت گوگرد افزایش می‌یابد.

اثر مقدار آهک

برای مقادیرهای استوکیومتری از آهک، دستیابی هیدروژن سولفید به آهک باقی مانده به آسانی امکان پذیر نیست، در نتیجه میزان تثبیت گوگرد پایین خواهد بود. آزمایش‌هایی در مقادیرهای گوناگون نسبت اختلاط انجام و پیش‌بینی مدل و داده‌های تجربی از کاهش وزن نسبی و تثبیت گوگرد در شکل‌های ۸ (ب) و ۱۲ ارائه شده است.

اثر غلظت هیدروژن در جریان توده گاز

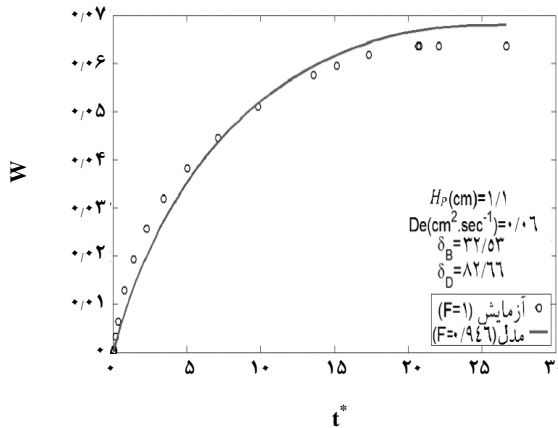
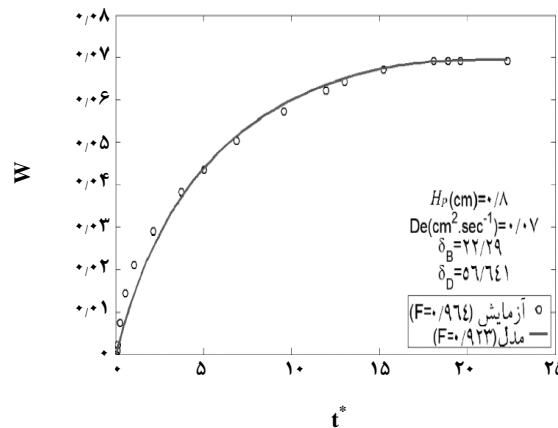
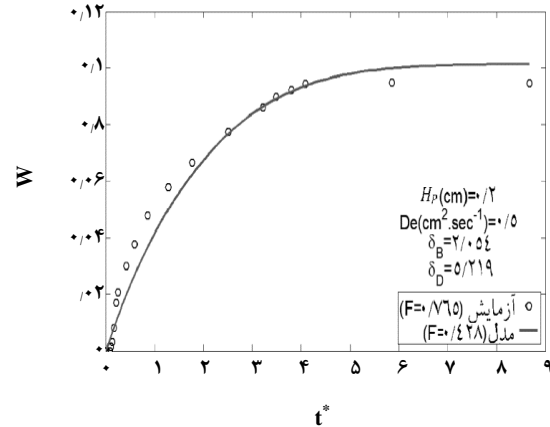
همان‌گونه که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، تطابق قابل قبولی بین پیش‌بینی مدل و نتایج تجربی برای هیدروژن با ۵۰٪ غلظت وجود ندارد. این امر به دلیل اثر متفاوت واکنش جانبی (۴) بر واکنش مطلوب (۱)، بر اثر تفاوت در میزان گاز واکنش دهنده هیدروژن در دسترس می‌باشد. در نتیجه استفاده از مقدار k_1 تصحیح شده که در شرایط با غلظت ۱۰۰٪ هیدروژن به دست آمده، در اینجا سبب ایجاد انحراف در نتیجه‌های مدل شده است.

با توجه به شکل‌های ۸ (ب) و ۱۳، از آنجا که واکنش (۱) یک واکنش درجه اول نسبت به گاز هیدروژن است، مقادیرهای کاهش وزن نسبی و تثبیت گوگرد با کم شدن غلظت هیدروژن در جریان توده گاز، کاهش می‌یابد.

پیش‌بینی مدل برای شرایط خاص

در این قسمت برای فراهم آوردن یک دید فیزیکی از رفتار واکنش برای خواننده، نتیجه‌های مدل برای بررسی اثر بعضی از پارامترهای سیستم که نمی‌توان آنها را اندازه‌گیری نمود ارائه شده است. تاثیر این پارامترها بر روی کاهش وزن نسبی قرص، میزان تبدیل مواد جامد B و D و میزان تثبیت گوگرد برای ضریب برخورد تصحیح شده در شکل‌های ۱۴ تا ۱۶ ارائه شده است.

شکل ۱۴ نشان دهنده توزیع‌های غلظت پیش‌بینی شده از گازهای H_2 ، H_2S و H_2O درون قرص در یک زمان مشخص (۱۰۰۰ ثانیه) می‌باشد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، به دلیل پایین بودن غلظت تعادلی H_2S ، غلظت این گاز در درون قرص در مقایسه با H_2 و H_2O بسیار کم است. کاهش دما (مقادیرهای کوچکتر δ_B) سرعت نفوذ را به مقدار بیشتری نسبت به سرعت واکنش افزایش می‌دهد بنابراین همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود در دماهای پائین غلظت گاز هیدروژن در درون قرص به تقریب یکنواخت و نزدیک به غلظت آن در جریان توده گاز است. در این شرایط غلظت هیدروژن سولفید نیز حالت شبه یکنواخت داشته و برابر با غلظت در توده جریان گاز است. در دماهای بالاتر



شکل ۱۱- پیش‌بینی مدل به همراه داده‌های تجربی برای قرص با ضخامت‌های مختلف، دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪ و نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۳ (الف) ضخامت قرص ۰.۲ سانتیمتر (ب) ضخامت قرص ۰.۸ سانتیمتر (ج) ضخامت قرص ۱.۱ سانتیمتر.

مقدارهای بزرگتر از δ_B) واکنش تندتر شده، اثر نفوذ هیدروژن بیشتر می‌شود و همان‌طور که از شکل ۱۴ دیده می‌شود، تغییرهای بیشتر غلظت هیدروژن درون قرص را نتیجه می‌دهد.

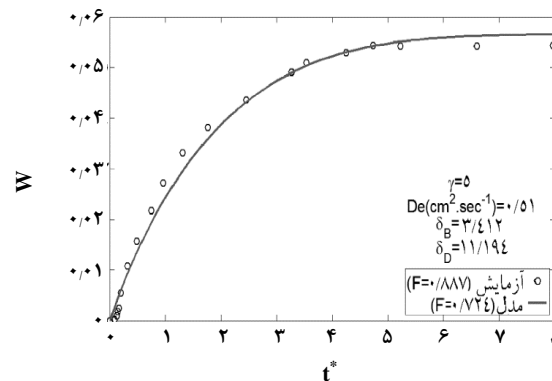
به ازای هر مولکول MoS_2 واکنش داده، یک مولکول اکسیژن از قرص خارج می‌شود، بنابراین به تدریج در حین واکنش وزن قرص کاهش می‌یابد. با افزایش η ، مقدار تثبیت گوگرد افزایش و کم شدن وزن نسبی قرص کاهش می‌یابد. این کاهش در شکل ۱۵ دیده می‌شود. همان‌طور که شکل ۱۶ نشان می‌دهد، افزایش اندازه قرص تا یک اندازه معین بر روی تثبیت گوگرد اثر می‌گذارد و بیشتر از این مقدار اثر قابل توجهی بر تثبیت گوگرد ندارد. ضخامت‌های بزرگتر قرص تنها سرعت واکنش را کاهش می‌دهند. بنابراین مقدارهای بهینه‌ای از η ، ضخامت قرص و دما وجود دارد که به ازای آنها بیشترین مقدار تثبیت گوگرد و بیشترین مقدار سرعت تبدیل مواد جامد به دست آمده خواهد شد.

نتیجه‌گیری

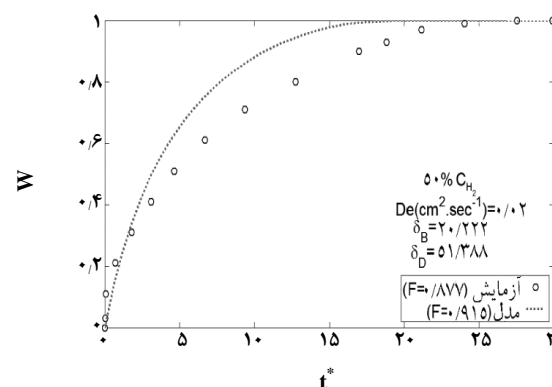
در این پژوهش یک مدل ریاضی برای توصیف واکنش‌های گاز-جامد متوالی در داخل یک قرص متخلخل ارائه و این مدل برای احیای مولیدن دی سولفید توسط هیدروژن و در حضور آهک به کار برده شد. نتایج حاصل از این مدل‌سازی نشان داد که به دلیل وقوع یک واکنش جانبی و نیز به دلیل تغییرات ساختار ایجاد شده در طی واکنش پیش‌بینی مدل انحراف نسبی از داده‌های تجربی دارد.

اثر تغییرات ساختاری درون قرص از روش به‌دست آوردن مقدار تطبیق داده شده ضریب نفوذ موثر در مدل ریاضی لحاظ شد. واکنش جانبی (۴)، به دلیل تولید هیدروژن، سینتیک واکنش (۱) را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای در نظر گرفتن این تأثیر k_1 از روش تطبیق نتیجه‌های مدل‌سازی با داده‌های تجربی تصحیح شد. پس از لحاظ کردن تأثیر این عامل‌ها، از روش استفاده از مقدارهای جدید برای پارامترهای D_e ، برای در نظر گرفتن اثر تغییر ساختار، و همچنین k_1 برای در نظر گرفتن اثر واکنش جانبی، مدل قادر شد تا میزان تبدیل و همچنین میزان تثبیت گاز واسطه در جامد را در زمان‌های مختلف به خوبی پیش‌بینی نماید. پیش‌بینی مدل، پس از تصحیح، به همراه نتیجه‌های به دست آمده کارهای تجربی در شکل‌های ۸ (ب) و ۱۰ تا ۱۳ ارائه شد.

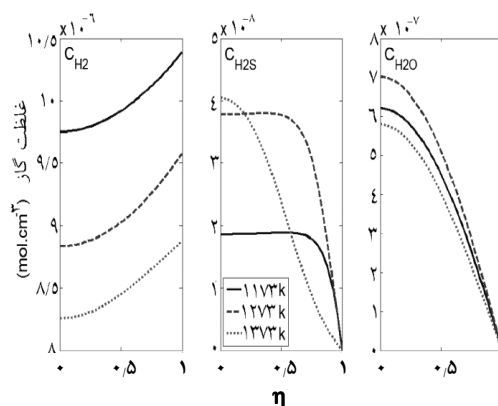
همان‌گونه که از این شکل‌ها مشاهده می‌شود افزایش دما و افزایش نسبت اختلاط مولی مواد جامد سرعت واکنش و میزان



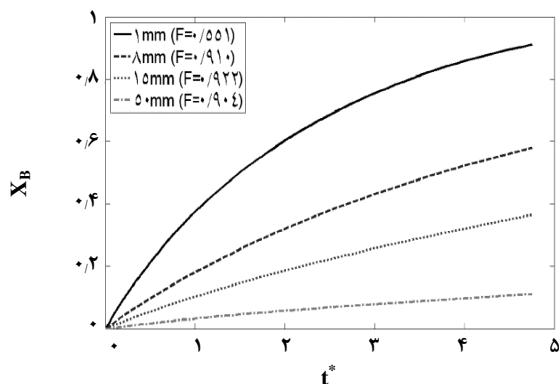
شکل ۱۲- پیش‌بینی مدل به همراه داده‌های تجربی، نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۵، دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین، قرص با ضخامت ۴mm و غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪.



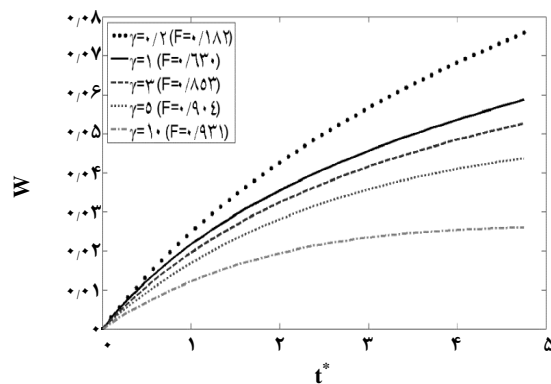
شکل ۱۳- پیش‌بینی مدل به همراه داده‌های تجربی، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۵۰٪، دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین، قرص با ضخامت ۳mm و نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۳.



شکل ۱۴- اثر دما بر روی توزیع غلظت گونه‌های گازی H_2S ، H_2 و H_2O در درون قرص با ضخامت ۴mm، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪، نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۳ و تخلخل قرص ۰.۵.



شکل ۱۶- اثر ضخامت قرص بر روی پیش‌بینی مدل برای دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪، نسبت اختلاط مولی مواد جامد معادل ۳ و تخلخل قرص ۰/۵.



شکل ۱۵- اثر نسبت اختلاط مواد جامد بر روی پیش‌بینی مدل برای قرص با ضخامت ۴mm، دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین، غلظت گاز هیدروژن در توده گاز معادل ۱۰۰٪ و تخلخل قرص ۰/۵.

k_1, k_p	ثابت سرعت واکنش‌های (۱) و (۲)
k_{10}, k_{p0}	ضریب برخورد واکنش‌های (۱) و (۲)
M	جرم مولکولی
r_B, r_D	شعاع دانه‌های جامد B و ریزدانه‌های جامد D
r_{Bc}, r_{Dc}	شعاع هسته واکنش نداده از دانه‌های جامد B و ریزدانه‌های جامد D
T	دمای سیستم
t^*	زمان بدون بعد تعریف شده با معادله (۳۰)
V_p	حجم قرص
W	کاهش وزن نسبی قرص تعریف شده با معادله (۴۳)
X	کاهش وزن نرمال شده قرص
X_B, X_D	میزان تبدیل کلی جامدات B و D

نمادهای یونانی

α_B, α_D	کسری از حجم اولیه قرص که توسط مواد جامد B و D اشغال شده
α_e	نفوذپذیری حرارتی قرص
β	نسبت فعالیت دو جامد واکنش دهنده، معادله (۲۳)
γ	نسبت مولی دو جامد در قرص، تعریف شده با معادله (۲۶) مدول‌های واکنش گاز - جامد،
δ_B, δ_D	تعریف شده با معادله‌های (۲۷) و (۲۸)
ε	تخلخل قرص
η	فاصله بدون بعد در جهت ارتفاع قرص، معادله (۲۹)
θ	دمای بدون بعد

تثبیت گوگرد را افزایش می‌دهد. افزایش ضخامت قرص اگر چه میزان تثبیت گوگرد را افزایش داده ولی موجب کند شدن سرعت واکنش خواهد شد. این مدل در آینده می‌تواند برای بهینه‌سازی پارامترهای ساختاری قرص برای واکنش‌های متوالی به کار رود.

فهرست نمادها

A_p	مساحت سطح خارجی قرص
b	ضریب استوکیومتری جامد B در واکنش (۵)
C_A, C_C, C_E	غلظت گونه‌های گازی A، C و E
C_{Ab}, C_{Cb}	غلظت گونه‌های گازی A و B در توده گاز
c	ضریب استوکیومتری گاز C در واکنش (۵)
D_e	ضریب نفوذ مؤثر گازها در قرص
$D_{H_2-H_2O}$	ضریب نفوذ مولکولی گاز هیدروژن در بخار آب
D_k	ضریب نفوذ نودسن
d	ضریب استوکیومتری جامد D در واکنش (۵)
e	ضریب استوکیومتری گاز E در واکنش (۶)
F	کسر تثبیت گوگرد، تعریف شده با معادله‌های (۴۲) و (۶۵)
F_B, F_D	ضریب شکل دانه‌های جامد B و ریزدانه‌های جامد D
F_p	ضریب شکل قرص
f_{G_1}, f_{G_r}	سرعت واکنش سطحی (۱) و (۲) بر مبنای سطح جامد
H	فاصله از مرکز تقارن در جهت ارتفاع قرص
H_p	ضخامت قرص
$\Delta H_1, \Delta H_r, \Delta H_p$	گرمای واکنش‌های (۱)، (۲) و (۳)
K_1, K_p	ثابت تعادل واکنش‌های (۱) و (۲)

λ	معکوس ثابت سرعت بسته شدن حفره، تعیین شده از شکل ۳
ξ	نسبت سرعت واکنش (۱) نسبت به غلظت هیدروژن،
θ_1, θ_2	سرعت واکنش‌های (۱) و (۲) در جهت رفت در واحد حجم قرص
$\rho_B, \rho_D, \rho_F, \rho_G$	دانسیتته مولی واقعی جامدات B, D, F و G
σ_B, σ_D	مدول‌های حرارتی جامدهای B و D،
	تعریف شده با معادله‌های (۳۸) و (۳۹)
ψ_A, ψ_C	غلظت‌های بدون بعدگونه‌های گازی A و C،
ω_B, ω_D	تعریف شده با معادله‌های (۲۴) و (۲۵)
τ^+	میزان تبدیل محلی مربوط به جامدات B و D
τ^{**}	عملگر لاپلاسیان بر حسب فاصله بدون بعد (۲۷)
τ^{***}	عملگر مشتق نسبت به زمان بدون بعد

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹، ۱۱، ۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰، ۶، ۲۱

مراجع

- [1] Kay H., "High-Temperature Refractory Metals", Krivsky Edition, New York, Gordon and Breach, p.33 (1968).
- [2] Habashi F., Dugdale R., The Reduction of Sulfide Minerals by Hydrogen in the Presence of Lime, *Metall. Trans. B*, **4**, p. 1865 (1973).
- [3] Padilla R., Ruiz M.C., Sohn H.Y., Reduction of Molybdenite with Carbon in the Presence of Lime, *Metall. Mater. Trans. B*, **28(2)**, p. 265 (1997).
- [4] Mankhand T.R., Prasad P.M., Lime-Enhanced Hydrogen Reduction of Molybdenite, *Metall. Mater. Trans. B*, **13(2)**, p. 275 (1982).
- [5] Ojeda M.W., Rivarola J.B., Quiroga O.D., Study on Chlorination of Molybdenum Trioxide Mixed with Carbon Black, *Min. Eng.*, **15(8)**, p. 585 (2002).
- [6] Djona M., Allain E., Gaballah I., Kinetics of Chlorination and Carbochlorination of Molybdenum Trioxide, *Metall. Mater. Trans. B*, **26(4)**, p. 703 (1995).
- [7] Ford J.D., Fahim M.A., Kinetics of Cobalt Sulfide Reduction in the Presence of Calcium Oxide, *Metall. Trans. B*, **6**, p. 461 (1975).
- [8] Sohn H.Y., Won S., Hydrogen Reduction of Cu₂S in the Presence of Lime, *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **94**, p. 140 (1985).

[۹] ابولپور، بهادر؛ افصحی، محمد مهدی؛ مدل‌سازی احیای هیدروژنی دی سولفید مولیبدن در حضور آهک، دومین همایش ملی تحقیقات نوین در مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ۱۰ و ۱۱ آذر (۱۳۸۹).

[۱۰] ابولپور، بهادر؛ افصحی، محمد مهدی؛ سهرابی، مرتضی؛ تاثیر تغییر ساختار قرص و واکنش جانبی بر فرایند احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید در حضور آهک، فصلنامه جداسازی و پدیده‌های انتقال، دانشگاه فردوسی مشهد، پذیرفته شده، (۱۳۹۰).

[۱۱] ابولپور، بهادر؛ افصحی، محمد مهدی؛ مدل‌سازی احیای هیدروژنی سولفید مس در مجاورت آهک، اولین همایش ملی مس، پژوهشکده صنایع معدنی - دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲۷ تا ۳۰ اردیبهشت (۱۳۹۰).

- [12] Sohn H.Y., Won S., Successive Gas-Solid reaction Model for the Hydrogen Reduction of Cuprous Sulfide in the Presence of Lime, *Metall. Trans. B*, **16**, p. 645 (1985).
- [۱۳] ابول پور، بهادر؛ افصحی، محمد مهدی؛ تاثیر تغییر ساختار قرص و واکنش غیرهمدما بر فرایند احیای هیدروژنی سولفید مس در مجاورت آهک، اولین همایش ملی مس، پژوهشکده صنایع معدنی - دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲۷ تا ۳۰ اردیبهشت (۱۳۹۰).
- [14] Afsahi, M.M., "Ph.D. Dissertation", Amirkabir University of Technology, Tehran (2008).
- [15] Bischoff, K.B., Accuracy of the Pseudo-Steady-state Approximation for Moving Boundary Diffusion Problems, *Chem. Eng. Sci.*, **18**, p. 711 (1963).
- [16] Luss D., On the Pseudo Steady State Approximation for Gas Solid Reactions, *Can. J. Chem. Eng.*, **46**, p. 154 (1968).
- [17] Won S., Sohn, H.Y., Kinetics of the reaction Between Hydrogen Sulfide and Lime Particles, *Metall. Trans. B*, **16**, p. 163 (1985).
- [18] Afsahi, M.M., Sohrabi, M., Kumar, R.V., Ale Ebrahim, H., A Study on the Kinetics of Hydrogen Reduction of Molybdenum Disulphide Powders, *Thermochimica Acta*, **473**, p. 61 (2008).
- [19] Afsahi M.M., Sohrabi M., Kumar R.V., Ale Ebrahim,H., A model for the Intrinsic Kinetic Parameters of the Direct Reduction of MoS₂ with Hydrogen, *Int. J. Mat. Res.*, **99(9)**, p. 1032 (2008).
- [20] Slattery J.C., Bird R.B., Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases and of the Self-Diffusion Coefficient of Dense Gases, *AIChE J.*, **4**, p. 137 (1958).
- [21] Mason, E.A., Malinauskas, A.P., Evans, R.B., Flow and Diffusion of Gases in Porous Media, *J. Chem. Phys.*, **46**, p. 3199 (1967).
- [22] Wilke C.R., Estimation of Liquid Diffusion Coefficients, *Chem. Eng. Prog.*, **45**, p. 218 (1949).
- [23] Antti Roine, HSC Chemistry 6.0, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation, Outokumpu Research Oy Information Center (2006).
- [24] Holman J.P., "Heat Transfer"; 6th Edition, McGraw Hill, p. 635 (1986).
- [25] Riston T.J., Properties of molybdenum disulfide MoS₂ (Molybdenite), *Climax Molybdenum Co.* (2003).
- [26] Shackelford J., Alexander W., "Materials Science and Engineering Handbook", CRC press., Boca Raton (1992).
- [27] Perry R.H., Green D.W., "Perry's Chemical Engineers Handbook", McGraw Hill, p.161 (1999).
- [28] Szekely J., Evans J.W., Sohn H.Y., "Gas-Solid Reactions ", Chapter 4, New York, Academic press, p. 121 (1976).