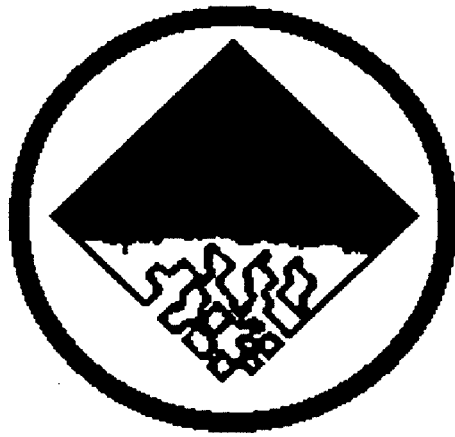




دانشگاه صنعتی شریف

**5th National Iranian Corrosion Congress**  
**2-4 September 1997**



**Title**

**Kinetic - Model Simulation for  
High-Temperature Sulphidation of Objects**

**Authors**

**A. Rasooli - Kh. Sadrnezhaad**

**Organisers**

**Sharif University of Technology**  
**Iranian Corrosion Association**

# **Kinetic-Model Simulation for High-Temperature Sulphidation of Objects**

A. Rasooli<sup>1</sup> -Kh. Sadrnezhad<sup>2</sup>

## **Abstract**

Mathematical models available for gas-solid reactions, were analyzed to obtain velocity and mechanism of high temperature sulphidation reactions. A number of gas-solid reactions were studied in order to determine the closest model that best match with the case. Theoretical aspects as well as the solving methods were examined. The "least square" technique was used to solve the equations and a database was made. The equation of rate and the mechanism for 30 reactions were gathered in a software called [sul. EXE]".

---

1- Academic Staff, Tabriz University, Tabriz.

2- Professor of Metallurgy, Sharif University of Technology, Tehran.

## شبیه سازی الگوهای سینتیکی سولفیداسیون قطعات در دماهای بالا

علی رسولی<sup>۱</sup> - خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

### چکیده

برای دستیابی به معادله سرعت و مکانیزم واکنشهای گاز - جامد (سولفیداسیون قطعات) در دماهای بالا، الگوهای ریاضی موجود مورد بررسی قرار گرفت. جهت انتخاب بهترین و مناسبترین و کاربردیترین الگوها، فرآیندهای سینتیکی تعدادی واکنش گاز - جامد بطور دقیق تجزیه و تحلیل گردید و در بانک اطلاعاتی ذخیره شد. اصول تئوریک و روش حل الگوهای منتخب بررسی گردید و به زبان کلپیر برنامه‌ای به روش کمترین مربعات برای حل معادلات مدل و تهیه بانک اطلاعاتی نوشته شد. در انتها برای تأیید نرم افزار "SUL.EXE" معادله سرعت و مکانیزم حدود ۳۰ واکنش توسط نرم افزار پیش بینی شده و با اطلاعات آزمایشی و مقالات مقایسه گردید.

## مقدمه

مهمترین مشکل مهندسان در نگهداری و طراحی مرکز صنعتی «خوردگی» است. به ویژه سیستمهایی که در درجه حرارت بالا با گازهای خورنده ( $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ , ...) در تماس اند. برای جلوگیری از خسارتهای مالی و جانی باید خوردگی بطور دقیق مورد بررسی قرار گیرد. این امر مستلزم داشتن دید کارشناسی از خوردگی و مکانیزمهای حاکم بر آن است.

فرآیند سولفیداسیون نسبت به اکسیداسیون، به دلیل شرایط سخت آزمایشگاهی، وجود گازهای سمی، پیچیده بودن رشد لایه سولفیدی و طولانی بودن زمان آزمایش کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه سولفیداسیون در بسیاری موارد با اکسیداسیون شباهت دارد ولی از نظر جوانه زنی سولفیدها، رشد و گسترش پوسته، یکنواختی پوسته، سولفیداسیون داخلی، تفاوتی با اکسیداسیون داشته و جای تأمل و بررسی بیشتری را می طلبد.

امروزه بدلیل تخریبهای ناشی از سولفیداسیون، آزمایشهای طولانی و دشوار، هزینه های وسایل آزمایشگاهی، وجود خطر برای اپراتور، خسارت جبران ناپذیر در سیستم هنگام سرویس دهی، سعی می شود برای تعیین مکانیزم و محاسبه واکنشهای گاز - جامد، با استفاده از کامپیوتر به شبه های فرآیند پرداخته شود و اطلاعات مناسب در بانک ذخیره شده تا مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

در برنامه ریزی و تهیه نرم افزار از مدلهای مزت<sup>۱</sup>، میکوانس<sup>۲</sup>، میاموتو<sup>۳</sup>، ست<sup>۴</sup> و راس<sup>۵</sup>، لون اسپیل<sup>۶</sup> و دورایزوامی<sup>۷</sup>، برای جامد فشرده و از مدل مزت برای جامد متخلخل استفاده شده است. برای تعیین مدل مناسب از مقدار مجذور خطا استفاده گردید.

## واکنشهای گاز - جامد

صورت کلی واکنشهای گاز - جامد بصورت زیر در نظر گرفته می شود.



بدلیل رابطه مستقیم رشد لایه روی سطح با سینتیک واکنش گاز - جامد برای بدست آوردن الگوی مناسب

1 - Mazet

2 - Mckewans

3 - Myamoto

4 - Seth

5 - Ross

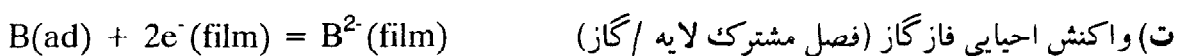
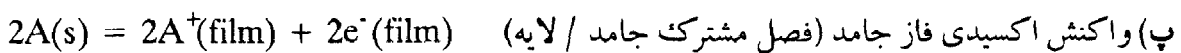
6 - Levenspiel

7 - Doraiswamy

باید پارامترهایی مانند انتقال گاز به سطح، جذب و دفع سطحی، انتقال جرم از درون لایه، تخلخل، واکنشهای مرزفازها و واکنش شیمیایی که روی رشد لایه تاثیر دارد، بطور دقیق مورد ارزیابی قرار گیرد. در حالت کلی فرض می شود که لایه ایجاد شده روی سطح بصورت شکل ۱ باشد.

بنابراین فرآیندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی واکنش بصورت زیر خواهد بود. [۱]

الف) انتقال مواد واکنش کننده از فاز گازی به سطح



ج) نفوذ B یا A در درون لایه



ح) انتقال محصولات گازی به فاز گازی

هر یک از مراحل فوق تأثیری روی سرعت واکنش دارد و کندترین مرحله کنترل کننده سرعت واکنش است. با مطالعه دقیق روی مراحل ذکر شده می توان نتیجه گرفت که:

- مراحل «الف» و «ح» شبیه به هم هستند و در صورتیکه یکی از دو مرحله کند باشد دیگری نیز کند خواهد بود.

و چون هر دو مرحله از قانون خاصی پیروی می کند، این دو مرحله تحت عنوان نفوذ خارجی مطرح می شود.

- جذب و دفع سطحی (جذب شیمیایی و فیزیکی) در درجه حرارت بالا، همیشه سریع است لذا مرحله «ب» نمی تواند کنترل کننده سرعت واکنش باشد.

- مراحل «پ» و «ت» و «چ» به هم وابسته هستند زیرا اگر هر یک از مراحل مذکور کند باشد سرعت دو مرحله دیگر کند خواهد بود. چون تجمع بار الکتریکی در درون لایه غیرممکن است، این مرحله تحت عنوان واکنش شیمیایی مطرح می شود.

- مرحله «ج» به تنهایی می تواند کنترل کننده سرعت باشد، این مرحله تحت عنوان نفوذ داخلی مطرح می شود.

بنابراین هفت مرحله به سه مرحله زیر کاهش می یابد:

External Diffusion	۱ - نفوذ خارجی
Internal Diffusion	۲ - نفوذ داخلی
Chemical Reaction	۳ - واکنش شیمیایی

در مورد جامدات متخلخل، نفوذ گاز در داخل حفره های متخلخل نقش عمده ای در تعیین سرعت خواهد داشت. نفوذ در حفره های متخلخل در حقیقت بسیار پیچیده تر از نفوذ در جامدات و مایعات فشرده بوده و به این سبب کمتر شناخته شده است. لذا پارامتری که بتواند تأثیر تخلخل را نشان دهد مشکل است. از این رو شکل دانه های جامد متخلخل را بصورت اشکال هندسی (دیسکی، استوانه ای، کره ای) در نظر گرفته می شود. [۲]

### الگوهای سینتیکی مطرح شده

باتوجه به اینکه واکنشهای گاز - جامد طیف وسیعی از فرآیندهای شیمیایی و متالورژیکی را در بر می گیرد، لذا دانشمندان و ریاضیدانها مطالعات و تحقیقات زیادی در مورد شبه سازی معادله سرعت این واکنشها از اواسط دهه هفتاد آغاز کردند. در این خصوص جهت انتخاب مدل مناسب، کلیه مدلهایی که تاکنون برای این واکنشها ارائه شده بود بطور دقیق مورد بررسی قرار گرفت و به دلایل زیر مدل مزت برای برنامه نویسی کامپیوتری انتخاب گردید.

۱ - معادلات مزت بدون ذکر جنس جامد و با استفاده از روابط فیک (برای کنترل نفوذ) و معادله سرعت درجه یک برای واکنشهای شیمیایی نتیجه شده است.

۲ - معادله کلی سرعت ساده است.

۳ - مدل بگونه ای است که توانایی پیش بینی مکانیزم کنترل تنهایی، کنترل دوتایی و کنترل مخلوط را دارد.

۴ - پارامترهای مدل مانند عدد شروود<sup>۱</sup> و مدل تیلر<sup>۲</sup> با ثابت سرعت و ضریب نفوذ گاز ارتباط ساده ای دارد. که می توان ثابتها را بدست آورد.

۵ - مدل نسبت به سایر مدلهای جدیدتر بوده (سال ۱۹۹۲) و در نتیجه کلیه عوامل موثر بر واکنشهای گاز - جامد در معادلات در نظر گرفته شده است.

### شبه سازی الگوهای سینتیکی مدل‌های منتخب

مدل مزت در بین مدل‌های ارائه شده برای جامد فشرده و متخلخل مدل مناسب تشخیص داده شد.

در مدل مزت چهار فرض براساس مدل هسته کاهنده<sup>۱</sup> مطرح شده است. [۳]

۱- ماده واکنش کننده غیر متخلخل بوده ولی ماده تولید شده متخلخل می‌باشد.

۲- واکنش در فصل مشترک (فیلم / جامد) صورت می‌گیرد و گاز از درون فیلم ایجاد شده عبور می‌کند و

با فاز جامد تماس پیدا می‌کند.

۳- جبهه واکنش به طرف داخل «مرکز ذره» حرکت می‌کند.

۴- اختلاف بین درجه حرارت محیط و جبهه واکنش  $1/K$  می‌باشد.

اگر اندازه ذره در طول واکنش ثابت باشد، سرعت واکنش ممکن است به وسیله یکی از مکانیزم‌های

«تنهایی»، «دوتایی»، «مخلوط» کنترل شود. (جدول ۱)

باتوجه به فرضیات فوق و قوانین فیک<sup>۲</sup> انجام عملیات ریاضی و قراردادن شرایط مرزی در معادلات،

مدل مزت برای جامد فشرده به صورت جدول ۲ از طریق انجام محاسبات ریاضی که در شکل ۲ نشان داده

شده است، بدست می‌آید. برای جامدات متخلخل بعد از انجام عملیات ریاضی مشابه معادله بصورت زیر

بدست می‌آید. [۴]

$$t^*(x) = g_{Fg}(x) + \phi_g^2 \cdot P_{Fg}(x) + \phi_p^2 \cdot [P_{Fg}(x) + 2x / sh^*] \quad (2)$$

سپس برای حل معادلات مدل به روش کمترین مربعات<sup>۳</sup> برنامه‌ای به زبان کلیمبر<sup>۴</sup> [۵] بصورت فلوچارت

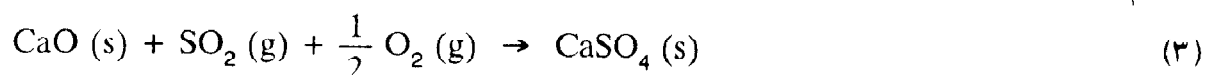
شکل ۳ نوشته شد [۶] و نرم افزار (SUL.EXE) تهیه شد.

### تجزیه و تحلیل نتایج الگوهای سینتیکی

برای جامد متخلخل سولفیداسیون اکسید کلسیم در اثر تخلخل، اندازه دانه و اثر بخار HCl بررسی گردید

[۷] که نتایج حاصل از شبه‌سازی در اثر تغییر تخلخل بیان می‌شود. بطور کلی واکنش سولفیداسیون اکسید

کلسیم بصورت زیر است.



1 - Shrinking Core Model

2 - Fick's laws

3 - Least Square

4 - Clipper

توصیف این واکنش از پیچیدگی خاصی برخوردار است. زیرا فازهای  $\text{CaO}$  و  $\text{CaSO}_4$  دارای حجمهای مولی متفاوت است. مثلاً سیتیک و اکشن در درجه حرارت  $200-400^\circ\text{C}$  بررسی شده و در این شرایط مقاومت «نفوذ در داخل حفره‌ها» کنترل کننده بوده است. [۸]

بعد از رسم اطلاعات بدست آمده از آزمایش همانطوریکه در شکل ۴ مشاهده می شود. با افزایش درصد تخلخل، سرعت واکنش افزایش پیدا می کند. بعد از شبه سازی و اکشن با استفاده از مدل مزت در درصد های مختلف تخلخل اطلاعات بصورت جدول ۳ بدست آمد که می توان گفت:

- درحالتیکه درصد تخلخل زیاد است مکانیزم واکنش توسط عامل واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و خارجی کنترل می شود (شکل ۴)

- با کاهش درصد تخلخل و افزایش فشردگی جامد، مکانیزم واکنش به سمت کنترل توسط نفوذ داخلی (نفوذ در داخل دانه ها و حفره ها) هدایت می شود. مکانیزم کنترل مخلوط برای واکنش مناسب نبوده، زیرا خطا زیاد شده است. (شکل های ۵ و ۶ و ۷)

- مقادیر بدست آمده برای  $t_{DIp}$ ،  $t_{DIg}$  و  $t_{ch}$  در حالت کنترل مخلوط برای واکنش می تواند مکانیزم غالب را مشخص نماید. در سه تخلخل مقادیر  $t_{DIp}$  و  $t_{DIg}$  از مقادیر  $t_{ch}$  و  $t_{DEg}$  بیشتر بوده و نشان دهنده، کنترل کننده بودن نفوذ داخلی برای سولفیداسیون اکسید کلسیم است.

- با کاهش درصد تخلخل مقادیر  $t_{ch}$  و  $t_{DIg}$  و  $t_{DIp}$  و  $t_{DEg}$  افزایش پیدا کرده، لذا زمان لازم برای انجام واکنش زیاد شده و سرعت واکنش کاهش می یابد.

- مکانیزم واکنش درحالت تغییر اندازه دانه و اثر بخار  $\text{HCl}$ ، توسط نرم افزار، نفوذ داخلی بدست آمد.

- نتایج حاصله با نتایج مرجع [۷] که از طریق بررسی های میکروسکوپی بر روی لایه ایجاد شده صورت گرفته بود مطابقت داشت.

### جامد فشرده

برای جامد فشرده معادله سرعت و مکانیزم چند واکنش گاز - جامد از قبیل سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در درجه حرارتهای مختلف، سولفیداسیون کروم [۸]، سولفیداسیون نیکل [۹]، احیای سولفید کبالت با اکسید کلسین [۱۰] و تشویه مولیبدنیت [۱۱] شبه سازی شده و با مقالات مربوطه مقایسه گردید که نتایج حاصل از شبه سازی سولفیداسیون فولاد ساده کربنی بیان می گردید.

با توجه به اطلاعات بدست آمده از آزمایش و رسم آنها (همانطوریکه در شکل ۸ مشاهده می شود) با



افزایش درجه حرارت سرعت سولفیداسیون فولاد افزایش می یابد. در درجه حرارت ۹۲۳K اطلاعات عددی با کنترل توسط واکنش شیمیایی مطابقت خوبی داشت. بنابراین مکانیزم کنترل کننده واکنش شیمیایی است. (شکل ۹) و نیز شبه سازی بوسیله مدل های میاموتو و میکوانس که توسط عامل واکنش شیمیایی کنترل می شود خطای حاصله کم بوده و نشان می دهد که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت می باشد. که این نتیجه با بررسی های میکروسکوپی که در مرجع [۷] آمده است مطابقت داشت. در شبه سازی واکنش های ذکر شده فوق مکانیزم واکنش بدست آمده توسط نرم افزار با مراجع آنها مطابقت داشت.

### نتیجه گیری

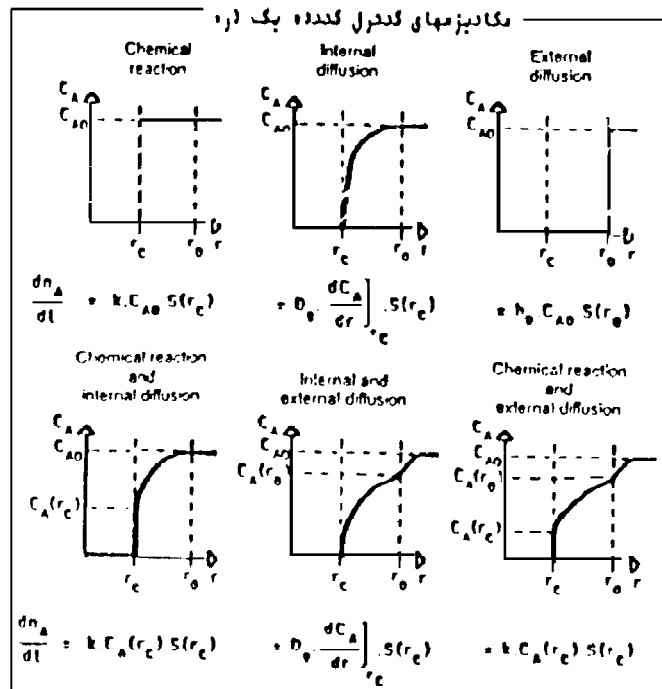
- ۱ - مدل مزت در حالت جامد متخلخل و فشرده مناسب بوده و در اکثر واکنشها مکانیزم و معادله سرعت مناسبی پیش بینی می کند.
- ۲ - مدل مزت در شرایط مختلف (درجه حرارت، تخلخل، اندازه دانه و غلظت گازهای خورنده)، توانست معادله سرعت مناسبی ارائه دهد.
- ۳ - نرم افزار [SUL.EXE] می تواند برای واکنشهای گاز - جامد مختلف بکار گرفته شود و جهت بهینه سازی و طراحی واکنشهای متالورژی استفاده شود.
- ۴ - تأیید کامل نرم افزار نیاز به بررسی واکنشهای زیادی دارد.

### مراجع

1. J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation", Second Edition, 1986.
- ۲ - خطیب الاسلام صدرنژاد، «فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی»، صفحه ۲۸۹-۳۰۰، سال ۱۳۷۲، تهران.
3. N. Mazet, "Modeling of Gas-Solid Reaction 1. Non-Porous-Solid", Inter. Chem. Eng., Vol.32, NO.2, April 1992
4. N. Matet, "Modeling of Gas-Solid Reaction 2. Porous-Solid", Inter. Chem. Eng., Vol.32, NO.3, 1992.
5. Micro Soft, Nantucket Clipper, Summer, 1987.
6. Noli G. Rocchini, "The Determination of Electrochemical Parameters by the

- Noli1. Methode", Corrosion Science, Vol.32, NO.4, 1993.
- ۷- فرازبی، «ترمودینامیک و سینتیک فرآیندهای شیمیایی و انتقال در محیطهای داغ اکسیدی و سولفیدی»، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، سال ۱۳۷۳، تهران.
8. C.J. Spengler and R. Viswanathan. "Effect of Sequential Sulphidation and Oxidation on the Propagation of Sulphur in an 85Ni-15Cr Alloy", Metall. Trans., Vol.3, January 1972.
9. K.L. Luthra and W.L. Worrell, "Simultaneous Sulphidation Oxidation of Nickel at 603°C in SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> Atmosphere." Metall. Trans, Vol.10A, May 1979.
10. J.D. Ford and M.A. Fahim, "Kinetics of Cobalt Sulphide Reduction in the Presence of Calcium Oxide", Metall. Trans. B, Vol.68, Sept 1975.
- ۱۱ - آریان پور، عباسی، تشویه مولیبدنیت، دانشگاه شهید چمران، سال ۱۳۶۴، اهواز.

جدول ۱ - مکانیزم های موجود در مدل مرت [۳]



جدول ۲ - روابط زمان بر حسب تبدیل جامد فشرده با اندازه ذره ثابت [۳]

$t^*(x) = \tau_{Tg}(x) + \phi_g^2 \cdot \left[ \tau_{Dg}(x) + \frac{2}{Sh^*} \cdot \tau_{Fg}(x) \right]$			
	Sphere $F_g = 3$	Cylinder $F_g = 2$	Disc $F_g = 1$
Chemical reaction $\tau_{Tg}(x)$	$1 - (1-x)^{1/3}$	$1 - (1-x)^{1/2}$	$x$
Internal diffusion $\tau_{Dg}(x)$	$2(1-x) - 3(1-x)^{2/3} + 1$	$(1-x) \cdot \ln(1-x) + x$	$x^2$
External diffusion $\tau_{Fg}(x)$	$x$	$x$	$x$
Thiele $\phi_g^2$	$\frac{k \cdot r_0}{6 \cdot D_g}$	$\frac{k \cdot r_0}{4 \cdot D_g}$	$\frac{k \cdot r_0}{2 \cdot D_g}$
Sherwood $Sh^*$	$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$	$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$	$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$

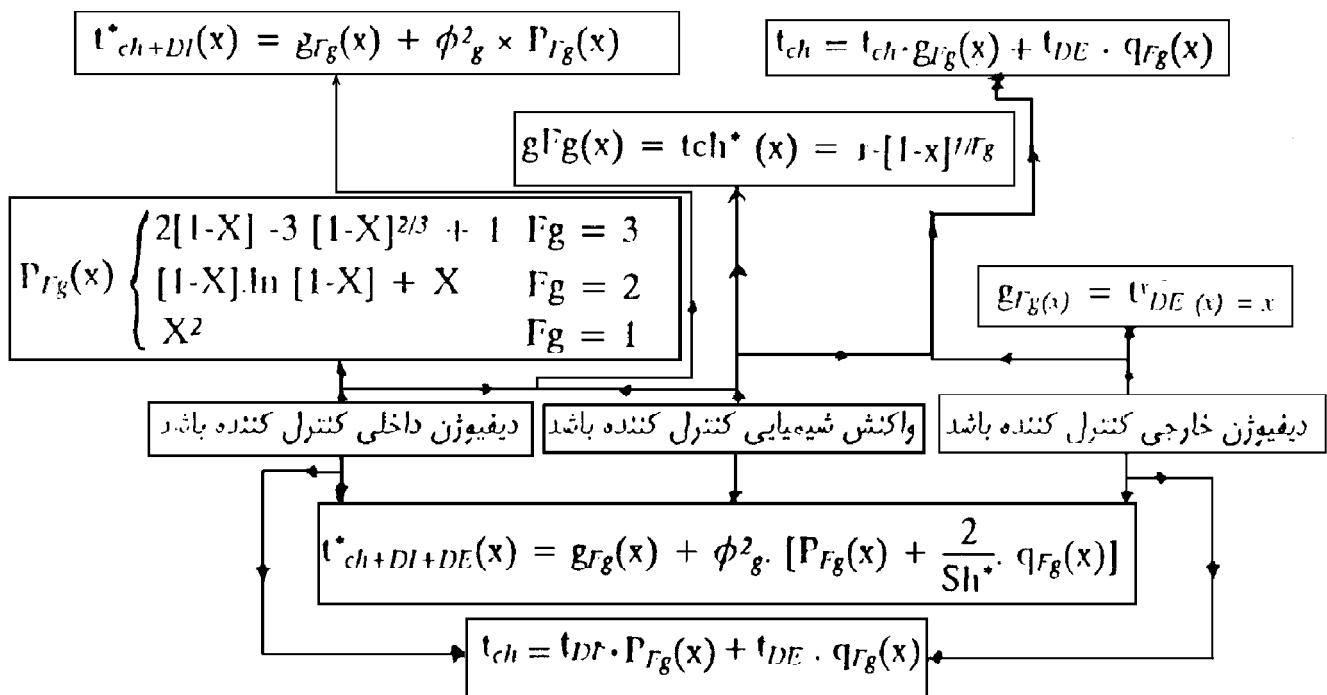
جدول ۳ - اطلاعات بدست آمده از شبه سازی سولفیداسیون اکسید کلسیم در حالت کنترل مخلوط

$\epsilon$	۰/۲۶	۰/۵۵	۰/۲۶
$t_{ch}$	۲۲/۸۷	۲۲/۱۷۷	۲۶۸/۵۲
$t_{DIK}$	۱۶۵/۹۵۷	۵۱۰/۱۱۷	۵۲۲۹/۱۰
$t_{DIP}$	۱۲۰/۷۷۲	۲۷۵/۲۲۵	۱۲۹۸/۲۶۹
$t_{DER}$	۲/۵۲	۱۱/۲۸۸	۹۱/۰۱۸
$Sh^*$	۱۱۱/۵۲۳	۲۸/۷۷۸	۵۲/۶۹۷
$\phi_g^2$	۱۲/۹۳۷	۱۸/۲۳۹	۱۹/۸۲۲۹
$\phi_p^2$	۶/۱۵۲۸	۸/۵۵۶	۸/۱۲۰۸
$E^2$	۱/۲۶۹۲	۲۸/۰۵۱۵	۱۷۵/۸۳۷

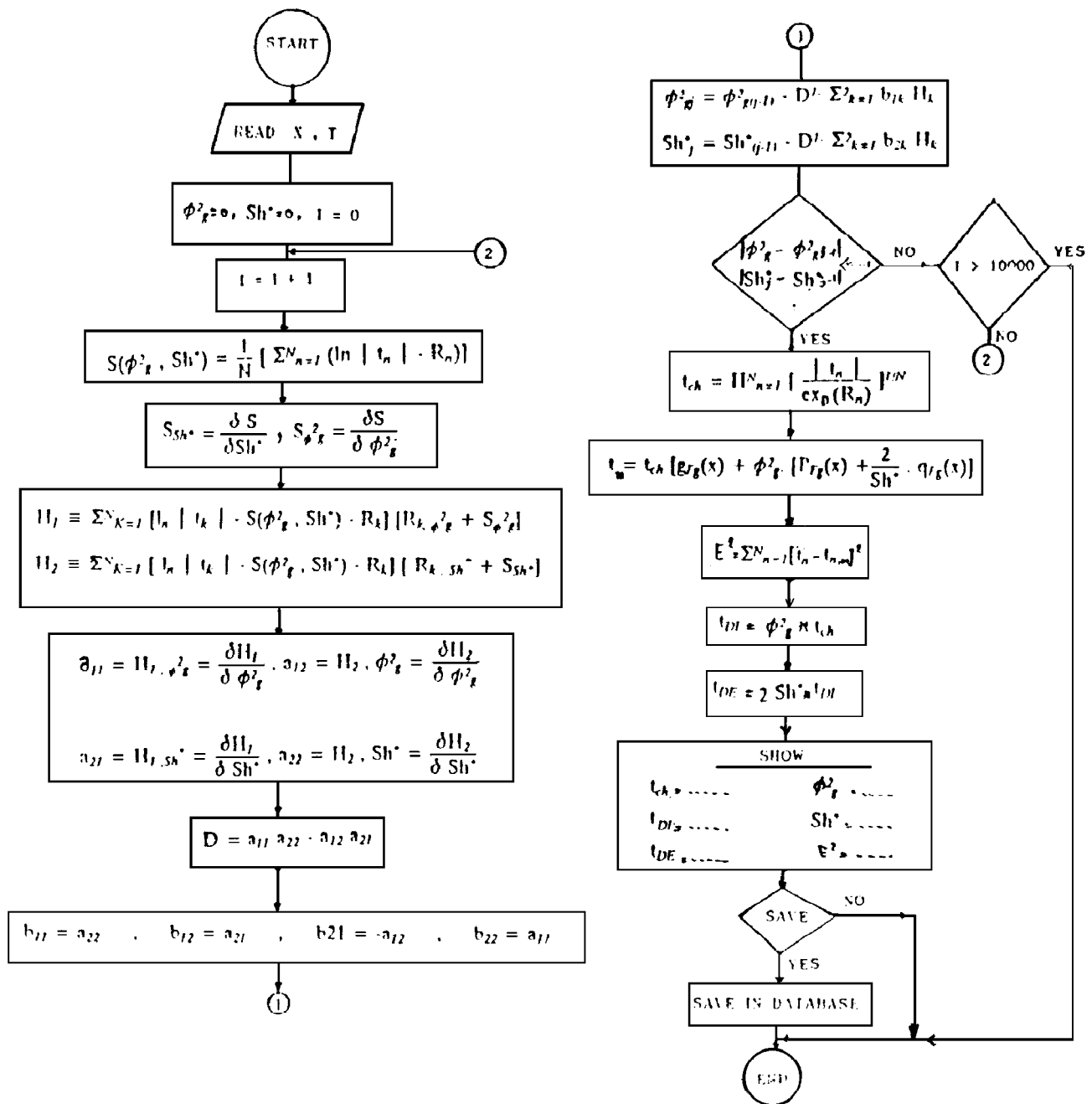
$$\frac{\{B_2(g)\}}{B^2 \quad \Lambda \cdot B_{(w)} \quad \Lambda^*}$$

$\Lambda(w)$

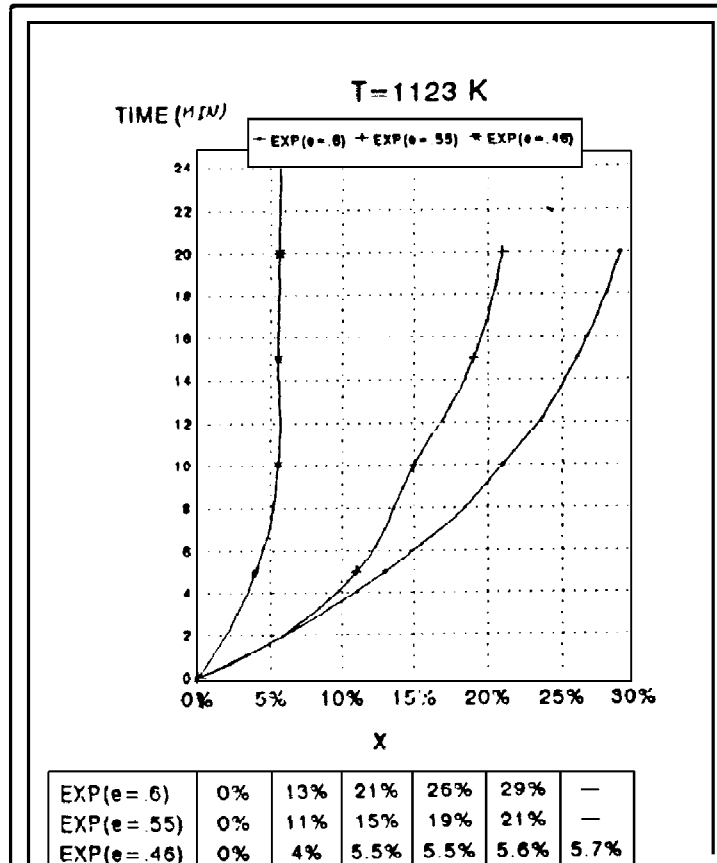
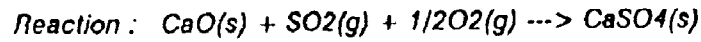
شکل ۱ - فرآیند واکنش گاز - جامد و رشد لایه را نشان می دهد [۱]



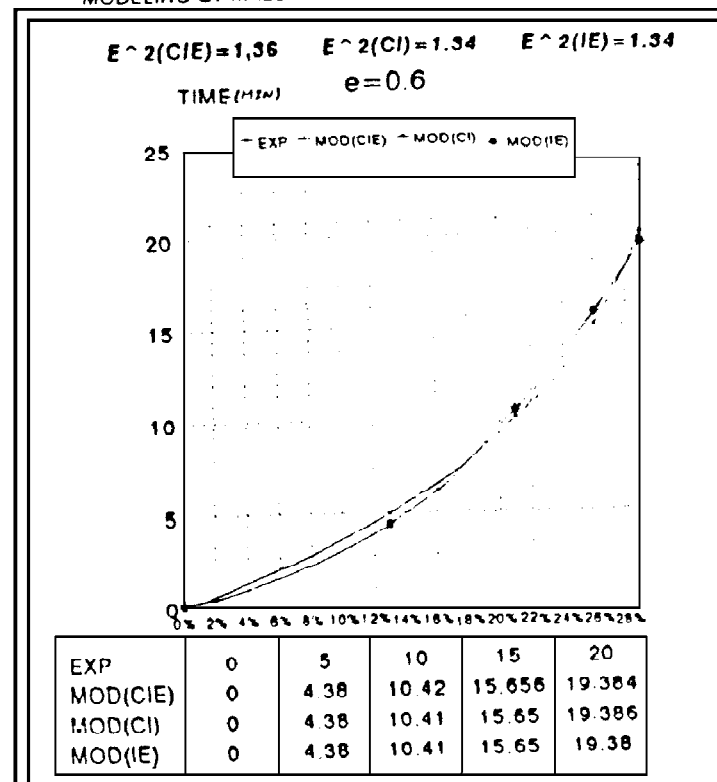
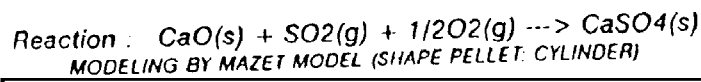
شکل ۲ - انجام مراحل ریاضی برای بدست آوردن معادلات مدل مزت برای جامد فشرده [۲]



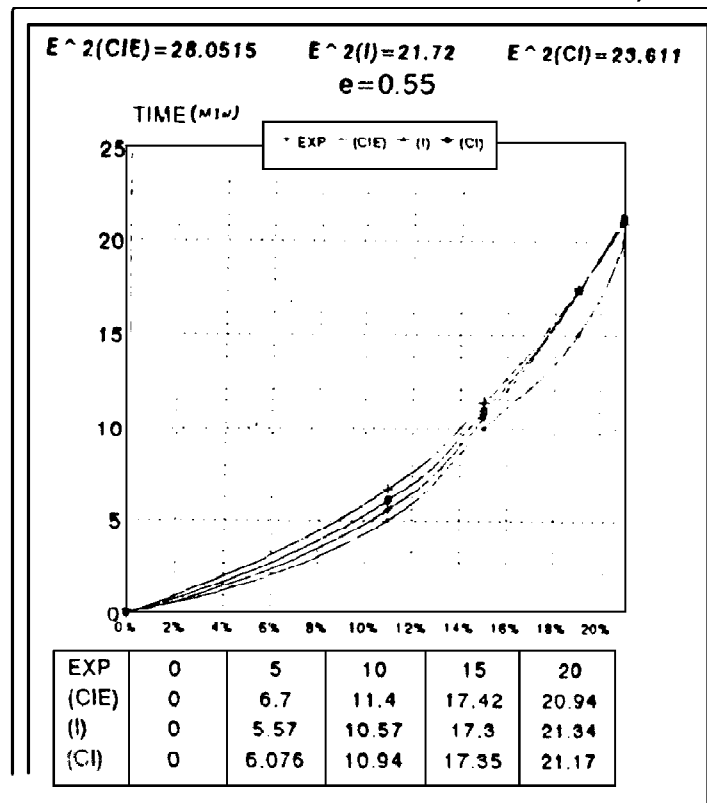
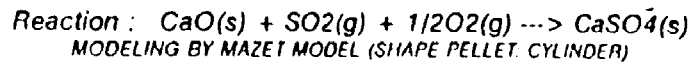
شکل ۳- فلوچارت برنامه را نشان می دهد [۶]



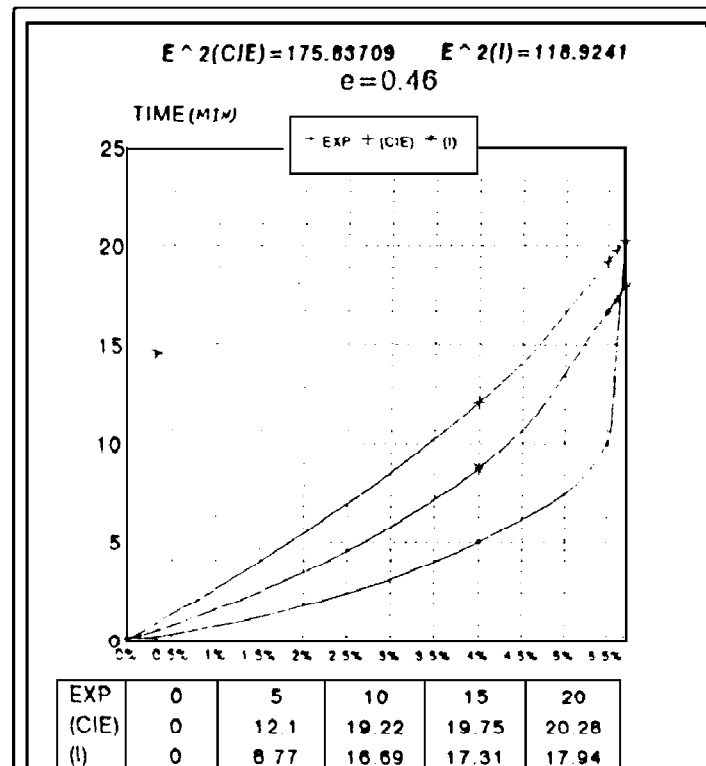
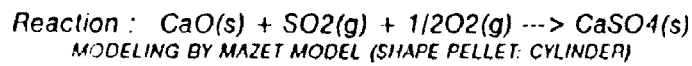
شکل ۴- تأثیر تخلخل حجمی بر سینتیک واکنش اکسید کلسیم با دی اکسید گوگرد [۷].



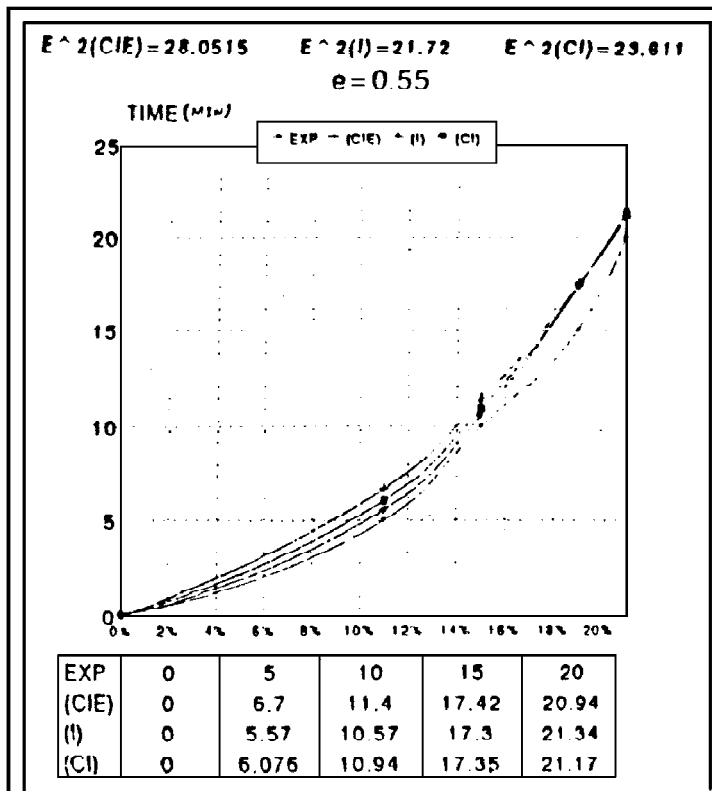
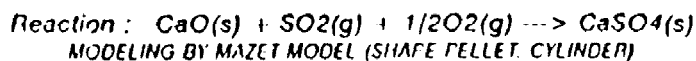
شکل ۵- شبه سازی واکنش سولفیداسیون اکسید کلسیم (درصد تخلخل ۰/۶).



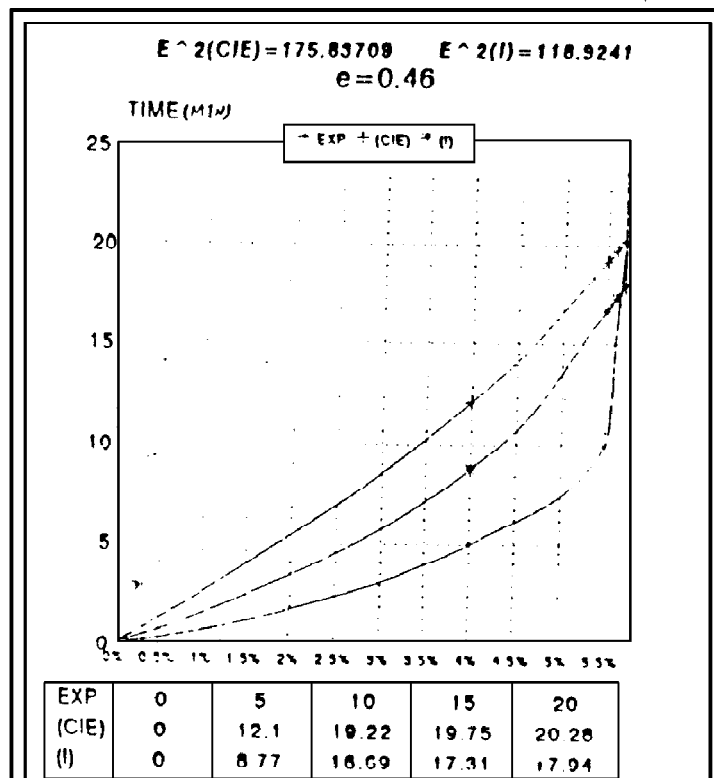
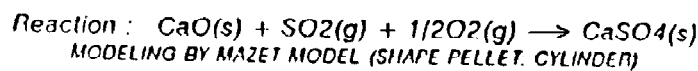
شکل ۶- شبه سازی واکنش سولفیداسیون اکسید کلسیم (درصد تخلخل ۵۵/۰).



شکل ۷- شبه سازی واکنش سولفیداسیون اکسید کلسیم (درصد تخلخل ۴۶/۰).



شکل ۸- تأثیر درجه حرارت بر سینتیک سولفیداسیون فولاد کم کربن [۷].



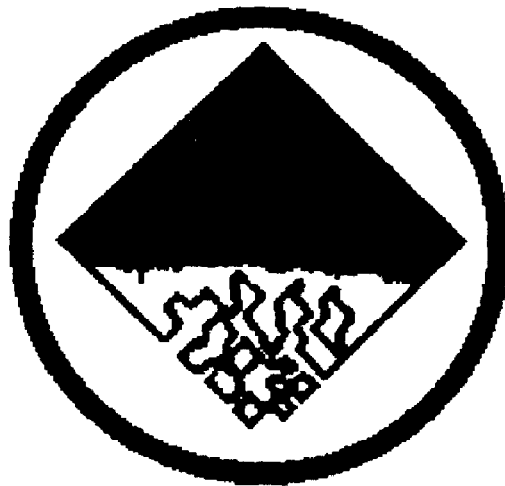
شکل ۹- شبیه سازی واکنش سولفیداسیون فولاد کم کربن در درجه حرارت ۹۲۳°C.





دانشگاه صنعتی شریف

پنجمین کنگره ملی خوردگی  
۱۳-۱۱ شهریور ماه ۱۳۷۶



عنوان مقاله:

شبیه سازی الگوهای سینتیکی سولفیداسیون قطعات در دماهای بالا

نویسندگان:

مهندس علی رسولی - دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد

برگزار کنندگان:

دانشگاه صنعتی شریف - انجمن خوردگی ایران