

## سینتیک واکنش SO<sub>2</sub> با CaO در ۱۱۲۳°K

سید خلیب الاسلام صدر نژاد

استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

محمود فراز پی

کارشناس ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

(تاریخ دریافت ۷۷/۳/۱۲، تاریخ تصویب ۷۷/۱/۰۵)

### چکیده

برای زدودن SO<sub>2</sub> از گازهای خورنده در دماهای بالا، می‌توان از CaO استفاده کرد. بازدهی فرایند، بستگی به سینتیک واکنش دارد. برای تعیین سینتیک، قطعات آهک جامد درون محفظه‌ای تحت جریان گاز حاوی SO<sub>2</sub> قرار داده شده و نوع و میزان پیشرفت واکنش از طریق تجزیه شیمیایی محصولات واکنش توسط اشعه ایکس، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی تعیین شد. با اعمال نتایج بدست آمده در الگوهای شناخته شده گاز - جامد، مکانیزم کنترل کننده فرایند، از نوع مختلط و مشتمل بر مراحل نفوذ داخلی، نفوذ در حفره های تخلخل و واکنش شیمیایی بدست آمد.

**کلید واژه‌ها:** سینتیک، آهک، دی اکسید گوگرد، آلودگی محیط زیست، خوردگی، مکانیزم واکنش

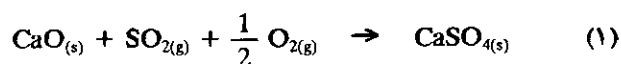
### مقدمه

گسترده تری در این خصوص انجام شود. بویژه که توصیف سینتیکی واکنش ۱، به سبب تفاوت حجم فازهای CaO و CaSO<sub>4</sub>، از پیچیدگی فراوانی برخوردار بوده و با الگوهای موجود، براحتی قابل تطبیق نیست [۲].

استفاده از الگوهای سینتیکی برای محاسبه سرعت واکنشهای پردها، هنوز در دوران طفولیت خود بسر می‌برد؛ از این رو الگوهای قابل استناد و کاملی درباره واکنش ۱ تاکنون ارائه نشده است. لذا لازم است در این زمینه تحقیقات مفصل تری صورت پذیرد؛ بطوریکه الگوی قابل انطباق بر واکنش ۱، با استفاده از نتایج آزمایشی کافی مشخص و ارائه شود.

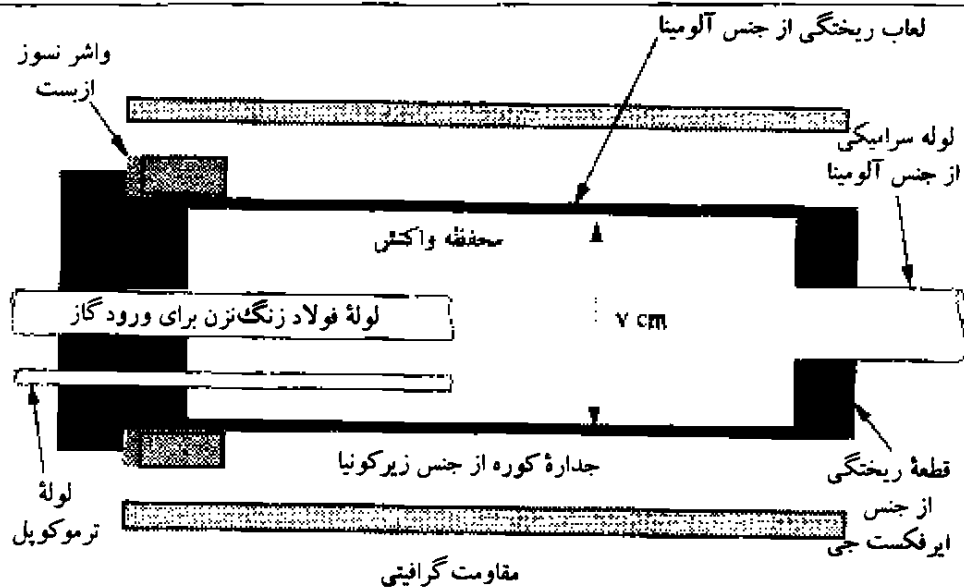
از آنجا که براساس تحقیقات قبلی [۱]، نفوذ در حفره تخلخل ممکن است تاثیر تعیین کننده ای بر سرعت واکنش داشته باشد، لذا اثر میزان تخلخل، بر سرعت واکنش، در دمای C ۸۵۰° از طریق تجربی تعیین و با الگوهای گاز - جامد موجود [۳-۵] تطبیق داده شد. برای تعیین مکانیزم واکنش، تحت شرایطی که نفوذ خارجی بی تاثیر بود، نیز اثر اندازه دانه معین گردید و برای مشخص کردن مکانیزم، مورد استفاده قرار گرفت.

واکنش SO<sub>2</sub> با CaO، از دیدگاه ترمودینامیکی، در فشار محیط و دمای بالاتر از C ۵۰۰° طبق معادله ۱ میسر است:



اما سرعت آن از لحاظ سینتیکی دچار محدودیت است؛ زیرا انرژی تحریک پیشرفت واکنش، ۲۱۲ KJ/mol و مکانیزم آن، نفوذ در حفره تخلخل، در فاصله دماهای C ۲۰۰° تا C ۴۰۰°، گزارش شده است [۱]. بدیهی است که این اطلاعات، کاملاً تابع شرایط و هندسه سیستم بوده و می‌توانند در شرایط کاری متفاوت، بکلی تغییر کنند. سرعت واکنش ۱ را می‌توان، در شرایط عام، تابع فرایندهای فیزیکی و شیمیایی درون و بیرون قطعه جامد دانست. برخی از این فرایندها عبارتند از: انتقال ماده در فاز گاز، نفوذ ماده در حفره، نفوذ جرم در جامد، هدایت حرارت در دانه، انتقال حرارت بیرون دانه و واکنشهای شیمیایی در فصل مشترک فازها.

تحقیقات انجام شده درباره اهمیت و تاثیر این مراحل، در گذشته، بسیار ناچیز و تقریباً قابل صرف نظر بوده است. بطوریکه برای افزایش بازدهی جذب SO<sub>2</sub> توسط CaO، لازم است تحقیقات



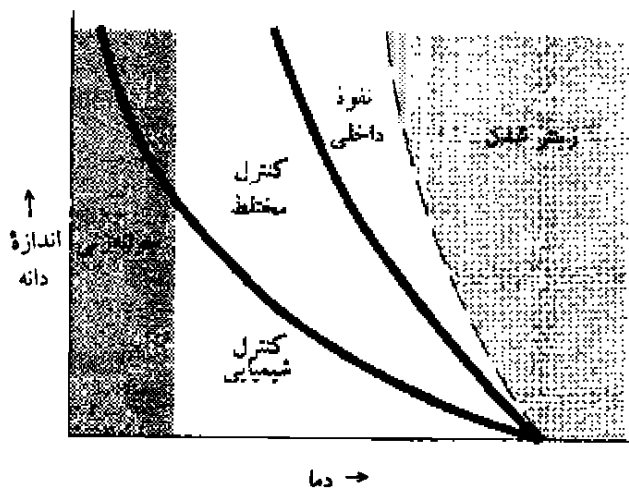
شکل ۱: طرح راکتور آزمایش- مقاومت گرافیتی

### شرح آزمایشها

بمنظور بررسی مرز واکنش  $(CaSO_4/CaO)$  و نحوه توزیع عنصر گوگرد در این مرز از میکروسکوپ الکترونی (SEM) بهره‌گیری شد. نمونه‌های با قطر ۲ میلی‌متر به صورت دانه‌ای، و نمونه‌های ریزتر و یا درشت‌تر (نظیر قرص) پس از ماند سرد بررسی شدند. لازم به ذکر است که نمونه‌های بفرم پودر یا قرص ماند شده بدون آب پولیش شدند. در سطح این نمونه‌ها، بعد از پولیش، پراکندگی ذرات محصول و ذرات واکنش‌کننده وجود داشت. لذا به منظور وضوح تصویر، نمونه‌ها پوشش طلا داده شده و با کمک میکروسکوپ الکترونی نحوه توزیع گوگرد جذب شده توسط  $CaO$  در داخل دانه‌های واکنش‌کرده مشخص شد. همچنین محصول سولفیداسیون با اشعه ایکس آنالیز شد.

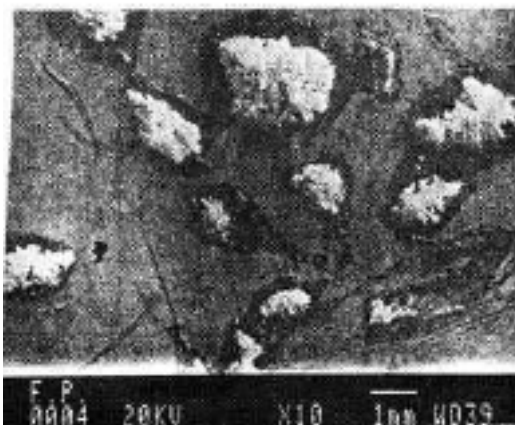
از روش وزن سنجی حرارتی ناپیوسته، برای بررسی سینتیک واکنش گاز-جامد در دمای بالا استفاده شد. بدین منظور تجهیزات لازم مطابق شکل (۱) طراحی و ساخته شد. پودر آهک (اکسید کلسیم خالص) تقریباً تا لبه قایقک نسوز از جنس  $Al_2O_3$  پر شد. آنگاه قایقک در داخل راکتور شکل ۱ قرار داده شد. تعدادی از نمونه‌ها نیز بشکل قرص درآمده و توسط میله‌های نگهدارنده در داخل راکتور و در مسیر جریان گاز (بطور متناوب از دو طرف راکتور) قرار گرفتند.

پس از نصب نمونه‌ها، کوره تا دمای  $850^\circ C$  به آرامی حرارت داده شد. سپس جریان گاز  $SO_2$  با دبی ورودی  $3 \text{ cc/s}$  برقرار شد. پس از انجام واکنش، جریان گاز قطع گردیده و نمونه‌ها از کوره خارج شدند. زمان آزمایش‌ها متفاوت و بین ۱ تا ۳۰ دقیقه متغیر بود. پس از سرد شدن، نمونه‌ها با ترازوی دقیق توزین شده و برای آنالیز میکروسکوپی در رزین‌های مخصوص ماند سرد جاسازی شدند. نمونه‌های ماند شده، سپس با صفحه مخصوص ساییده به نحوی که حتی الامکان نصف دانه در داخل قالب ماند باقی بماند پولیش گردیدند. برای تعیین اثر درصد تخلخل بر میزان کسر تبدیل جامد  $CaO$  در واکنش با گاز  $SO_2$  در دمای بالا، نمونه‌های قرصی شکل با قطر ۸ و ارتفاع ۴ میلی‌متر و با درصد‌های تخلخل ۶۰٪، ۵۵٪ و ۴۶٪ تهیه و مورد آزمایش قرار گرفتند.



شکل ۲: تاثیر دما و اندازه دانه بر مکانیزم واکنش بین جامد و گاز [۶]

سولفیداسیون در داخل دانه را می توان بصورت کمی و کیفی از طریق آنالیز با میکروسکوپ الکترونی (SEM) نیز تعیین نمود.



شکل ۳: تعدادی از دانه های  $\text{CaO}$  که با گاز  $\text{SO}_2$  در دمای  $85^\circ\text{C}$  و دبی گاز  $3\text{cc/s}$  واکنش کرده اند همراه با هاله  $\text{CaSO}_4$  در اطراف آنها.

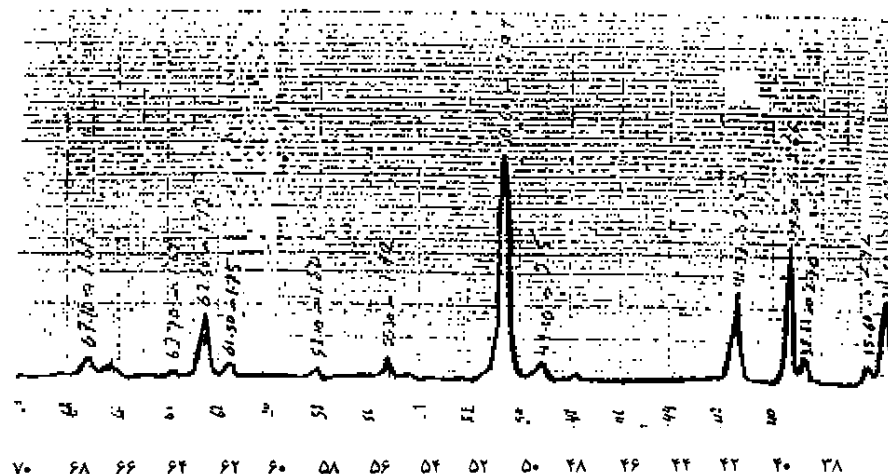
از آنجا که حجم مولار محصول واکنش بر محاسبات الگو تاثیر می گذارد [۳]، لذا بررسیهای دقیقی با استفاده از طیف تفرق اشعه ایکس، درباره جنس محصول واکنش انجام گرفت. یکی از این طیفها در شکل (۴) نشان داده شده است. بررسی این طیف به کمک مراجع موجود [۷،۶] نشان داد که محصول واکنش  $\text{CaO}$  Anhydrous II است. در حالیکه دیگر محققین  $\text{CaO}$  Anhydrous III را قبلاً گزارش

تاثیر دو عامل دما و اندازه دانه بر مکانیزم کنترل کننده تحول در شکل (۲) نشان داده شده است. در مورد قطعات کوچک بدلیل سهولت انتقال گاز به محل واکنش، نوع مکانیزم شیمیایی است. اما در دماهای بالا بعلت سریع بودن واکنش، سرعت تحول از طریق مکانیزم نفوذ تعیین می شود. بدین ترتیب مشخص می شود که برای ابعاد و دماهای متوسط، مکانیزم کنترل بایستی از نوع مختلط باشد.

در بسیاری از واکنشهای بین جامد و گاز، جوانه زنی فاز دوم نیز می تواند اتفاق بیافتد. بخصوص در دماهای پایین این فرآیند می تواند کند بوده و بر سرعت کلی تحول تاثیر گذارد. در دماهای بالا، در عوض ممکن است پدیده زینتر شدن اتفاق بیافتد. این پدیده معمولاً باعث کند شدن سرعت تحول در جامدات متخلخل می گردد. گرچه فرآیند زینتر شدن حتی در دماهای بسیار پائین تر از نقطه ذوب نیز می تواند در جامدات متخلخل اتفاق بیافتد، لکن با توجه به محدودیت اطلاعات موجود، در غالب موارد از اثرات آن صرف نظر می شود.

## نتایج

در شکل (۳)، تعدادی از دانه های واکنش کرده را در حالیکه توسط هاله های از سولفات کلسیوم (که با آنالیز XRD مشخص گردید) احاطه شده اند، می توان دید. میزان پیشروی واکنش بسمت مرکز دانه و نیز مرز مشترک واکنش کننده ( $\text{CaO}$ ) با محصول واکنش ( $\text{CaSO}_4$ ) مشخص شده است. میزان پیشروی واکنش



شکل ۴: طیف اشعه ایکس محصول واکنش  $\text{CaO}$  با  $\text{SO}_2$ .

شکل (۶) مشخص می شود، با افزایش اندازه دانه، سرعت تبدیل جامد واکنش کننده کوچک می شود. این موضوع نشان دهنده تاثیر نفوذ داخلی بر سرعت تحول است. شکل (۷) تاثیر درصد تخلخل بر سرعت واکنش را بیان می دارد. این تاثیر موید اهمیت فرایند انتقال در حفره های تخلخل و ضرورت در نظر گرفتن نفوذ در حفره می باشد.

### تطبیق نتایج تجربی با الگوی

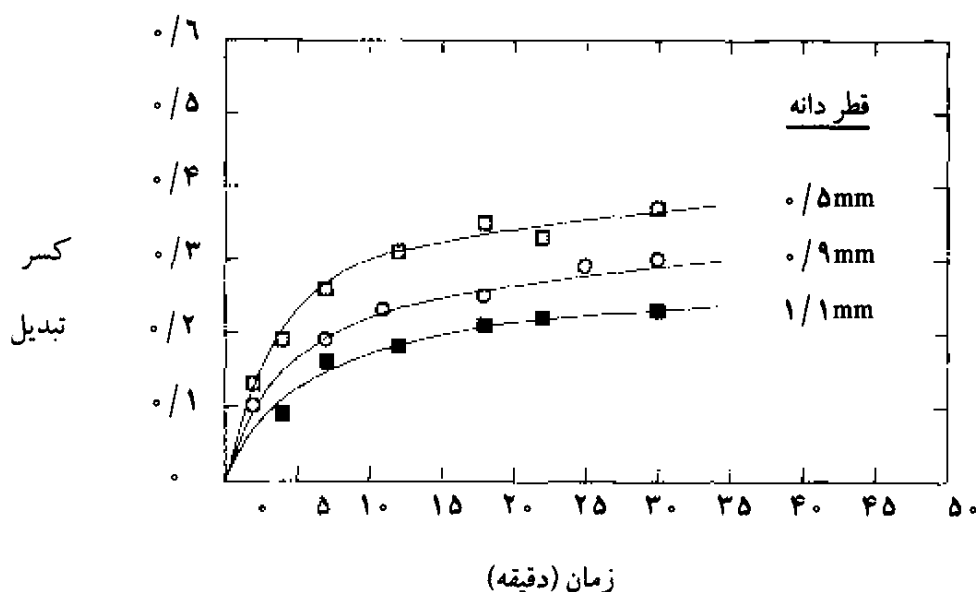
واکنش  $\text{CaO}$  با  $\text{SO}_2$  از نوع غیرهمگن بوده و منجر به تشکیل ماده جامد  $\text{CaSO}_4$  می شود. به منظور بررسی عامل کنترل کننده یا مجموعه ای از عوامل کنترل کننده از الگوهای مختلف ارائه شده در مقالات پیشین [۴] استفاده شد. بهترین تطبیق مربوط به الگوی جبهه گسترده در مدل دانه ای بود که توسط رابطه ۲ تعریف شد:

$$t' = 1 - (1-X)^{1/2} + (\Phi_g^2 + \Phi_p^2) [X + (1-X)\ln(1-x)] \quad (2)$$

در رابطه ۲،  $t'$  نسبت زمان واکنش (t) به زمان تبدیل کامل (t), X کسر واکنش و  $\Phi_g^2$  و  $\Phi_p^2$  کمیات مربوط به شرایط واکنش هستند

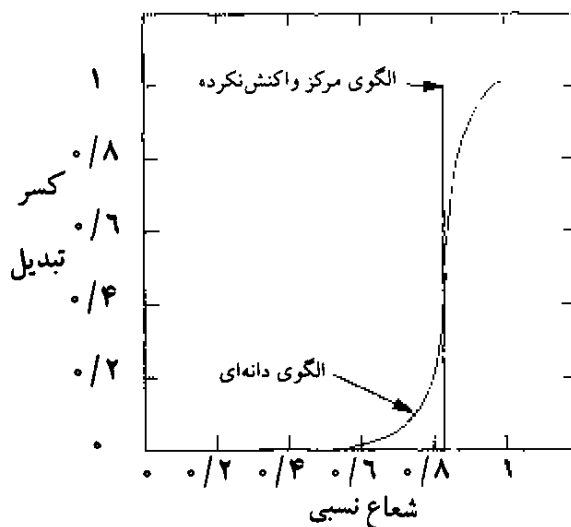
$$\Phi_g^2 = \frac{kV_g}{2D_g A_g} \quad (3)$$

$$\Phi_p^2 = \frac{(1-\varepsilon)kF_p}{2D_p} \left(\frac{V_p}{A_p}\right)^2 \frac{F_g}{F_g V_g} \quad (4)$$



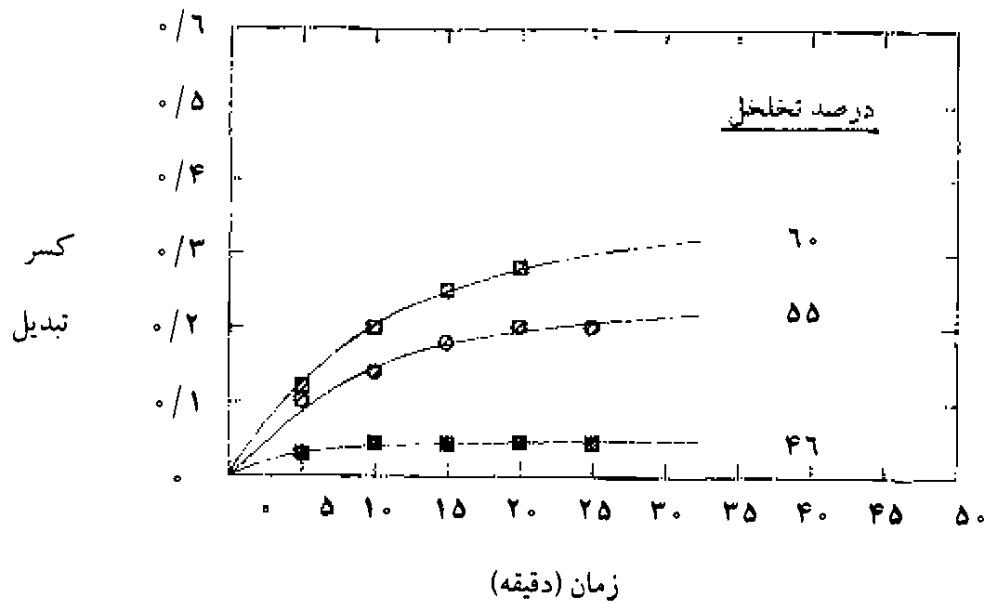
شکل ۶: تاثیر اندازه دانه های پودر بر میزان پیشرفت واکنش  $\text{CaO}$  با گاز  $\text{SO}_2$  در دمای  $85^\circ\text{C}$  و دبی  $1/25 \text{ cc/s}$ .

نموده اند [۸]. در هر حال، نتیجه بدست آمده با گستره پایدار  $\text{Anhydrous II}$  ( $200^\circ\text{C}$  تا  $1180^\circ\text{C}$ ) تطبیق بیشتری دارد.

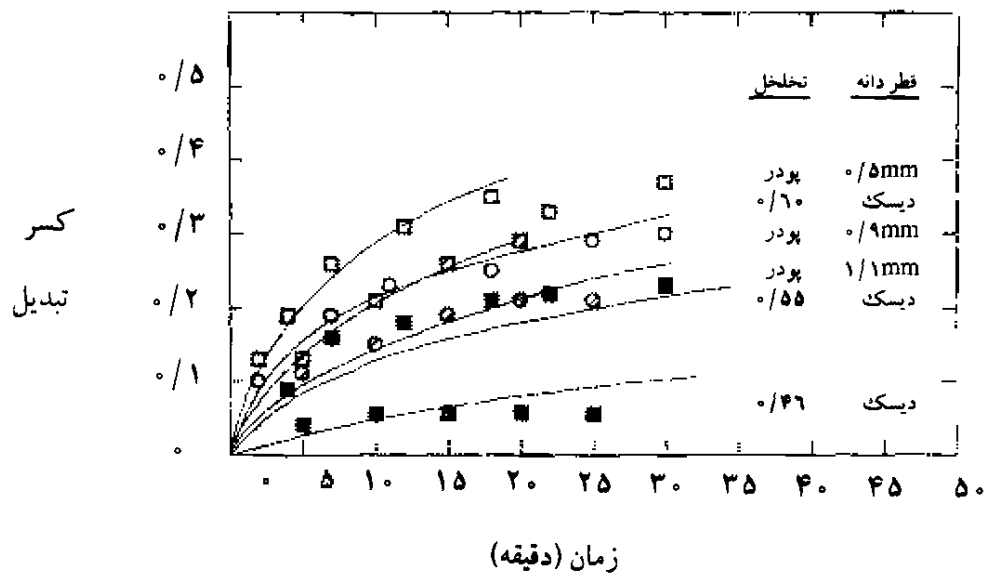


شکل ۵: نمایش تصویری شکل جبهه واکنش برای مدل دانه ای و مدل مرکز واکنش نکرده.

نوسانات گوگرد در لبه ها و اطراف ذرات، نشان دهنده بیشترین مقدار سولفیداسیون در این مناطق و وجود سطح مشترک بین محصول و ذره واکنش نکرده است. در شکل (۵) تاثیر مکانیزم بر شکل جبهه واکنش بطور تصویری نمایش داده شده است. مقایسه اطلاعات حاصل از بررسیهای متالوگرافی و تجزیه شیمیایی با هندسه شکل، نشانگر غلبه الگوی هسته کاهنده در مدل دانه ای نسبت به الگوی تبدیل پیش رونده است [۹]. همانگونه که از نمودار



شکل ۷: تاثیر میزان تخلخل در پیشرفت واکنش جامد  $\text{CaO}$  با گاز  $\text{SO}_2$  در دمای  $85^\circ\text{C}$  و دبی  $1/25\text{cc/s}$ . نمونه ها به شکل دیسک با قطر ۸mm و ارتفاع ۴mm ساخته شدند.



شکل ۸: مقایسه نتایج آزمایشی (نقاط) با محاسبات الگو (خطوط).

واکنشهای غیرهمگن طراحی و ساخته شد [۱۱]، مورد ارزیابی قرار گرفت و در نتیجه بهترین تطابق برای کنترل مختلط نوع نفوذ در حفره / نفوذ داخلی / واکنش شیمیایی بویژه برای مقادیر کوچک  $X$  بدست آمد. در نمودارهای شکل (۸)، مقادیر  $X$  و  $t$  بدست آمده از طریق آزمایشهای اثر اندازه دانه و اثر درصد تخلخل با مقادیر نظری مقایسه شده‌اند.

$k$  ثابت سرعت،  $V_g$  حجم دانه،  $D_p$  ضریب نفوذ در دانه،  $A_p$  مساحت دانه،  $\epsilon$  کسر تخلخل،  $F_p$  فاکتور شکل هندسی قطعه،  $D_p$  ضریب نفوذ در حفره،  $V_p$  حجم قطعه،  $A_p$  مساحت سطح قطعه و  $F_g$  فاکتور هندسی مربوط به شکل دانه است.

داده‌های آزمایشگاهی پیرامون اثر اندازه دانه و درصد تخلخل بر کسر تبدیل ( $X$ ) با نرم افزاری که مشابه نرم افزار CRS [۱۰] برای

## مراجع

- 1 - Johnson, K. D. and Qstergaard, K. (1991). "High temp. reaction between SO<sub>2</sub> and limestone - II, An improved method for variation in studies of gas - solid reactions involving gas." *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, No. 3, 839-845.
- 2 - Johnson, K. D., Hansen, P. F. B. and Qstergaard, K. (1991). "High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - III, A grain - micro grain model and its verification." *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, No. 3, 847-853.
- 3 - Szekeley, J., Evans, J. W. and Shon, Y. (1976). *Gas - solid reaction*. Academic Press, New York.
- 4 - Mazet, N. and Spinner, B. (1992). "Modeling of gas - solid reactions, II. porous solids." *International Chemical Engineering*, Vol.32, No. 3, 395-408.
- 5 - Mazet, N. (1992). "Modeling of gas - solid reactions, I. Non-porous solids." *International Chemical Engineering*, Vol. 32, No. 2, 271-284.
- ۶ - صدرنژاد، خ. "فرایندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی." انتشارات امیرکبیر، ۲۹۰، (۱۳۷۲).
- 7 - Culity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray diffraction*. Addison Wesley, M. A.
- 8 - *Inorganic powder diffraction file, set 1-22*. Published by joint committee on powder diffraction standards, Philadelphia, (1903-1960).
- 9 - Hartman, M. and Cougling, R. W. (1974). *Ind. Eng. Chem. Proce. Dev.*, 13, 248.
- ۱۰ - صدرنژاد، خ. فرازی، م. "الگوهای سینتیکی گاز - جامد." مجموعه مقالات پژوهشی ۱۳۷۳، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۴۶ - ۱۷۲، (۱۳۷۳).
- 11 - Sadrnezhaad, K., Gharavi, A. and Morvarid, O. (1992). "Simulation of kinetics of chemical reactions." *Abstract Bulletin, Forth Biennial Conference and Workshop on Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations*, University of Missouri - Rolla, 24.
- ۱۲ - صدرنژاد، خ.، رضایی، م. و دمالی، م. "شبیه سازی سرعت در فرایندهای کاربردی." مجموعه مقالات پژوهشی ۱۳۷۲، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۰۶ - ۱۱۳، (۱۳۷۲).