



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلر تکنیک تهران)



ششمین کنگره ملی خوردگی  
۲۹-۳۱ خرداد ماه ۱۳۷۸

Iranian Corrosion Association  
انجمن خوردگی ایران

## سینتیک واکنش $\text{CaO}$ با $\text{H}_2\text{S}$ در فاصله دمایی $۸۷۳\text{K}$ تا $۱۰۷۳\text{K}$

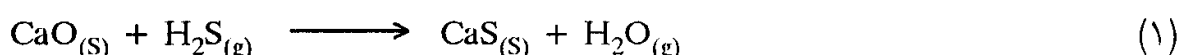
سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (استاد) و محمود فرازپی (فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد)  
دانشکده مهندسی متالورژی - دانشگاه صنعتی شریف

### چکیده:

نتیجه تحقیقات انجام شده درباره واکنش  $\text{CaO}$  با  $\text{H}_2\text{S}$  دانه‌ای، در دماهای بین  $۸۷۳\text{K}$  و  $۱۰۷۳\text{K}$ ، با مدل ریاضی گاز - جامد مقایسه شده است. نتایج بدست آمده از طریق وزن‌سنجی ناپیوسته حرارتی نشان داد که در گستره دمایی  $۸۷۳\text{K}$  تا  $۹۷۳\text{K}$ ، مکانیزم کنترل‌کننده از نوع شیمیایی درجه اول (دانه‌ای با جبهه تیز) با انرژی تحریک  $۷۲/۰۵۵$  ژول بر مول؛ ولی در دمای  $۱۰۲۳\text{K}$  و بالاتر از نوع نفوذ در فاز جامد (الگوی تبدیل فزاینده) است. براساس این نتایج، بخار  $\text{HCl}$ ، احتمالاً از طریق تشکیل  $\text{CaCl}_2$  که نقش کاتالیزور مثبت را بازی می‌کند، سبب افزایش سرعت سولفیداسیون  $\text{CaO}$  و بازدهی واکنش جذب می‌شود.

## مقدمه:

تولید  $H_2S$  در شرایط احیایی در صنایع متالورژی، پتروشیمی و نیروگاه، می تواند سبب مسموم شدن افراد و آلودگی محیط زیست شود. تحقیقات قبلی،  $CaO$  را به عنوان عاملی مؤثر برای خارج سازی  $H_2S$  از گازهای حاصل از فرایند گازی کردن مواد جامد، نشان داده است [۱]. براساس این تحقیقات، سنگ آهک کلسینه شده، می تواند تا ۹۰٪  $H_2S$  را طبق واکنش ۱ جذب نماید [۱].



اما بازدهی عملیات از نظر سینتیکی با دشواری روبرو بوده و در ضمن تابع حضور سایر عناصر است. تحقیق در مورد مکانیزم سرعت فرایند و همچنین تأثیر حضور سایر عوامل بر بازدهی جذب، در گذشته بسیار اندک بوده است؛ بطوریکه بجز تأثیر کلر بر بازدهی عملیات جذب [۲]، سایر موارد تقریباً دست نخورده باقیمانده است.

تحقیقات قبلی در مورد خارج سازی  $H_2S$  از گاز نیروگاههای فسیلی، به کمک پیلهای الکتروشیمیایی انجام شده [۱، ۲] و نشان داده است که یونهای سولفید تولید شده در اثر انجام واکنش ۲، به سمت آند رفته و واکنش احیایی ۳ را سبب می شوند:



استفاده از این نوع پیلها برای بررسی سینتیک جذب گاز  $H_2S$  در محیطهای سولفیدی دما بالا، به علت پیچیدگی زیاد و هزینه فراوان، راحت نیست [۱]؛ لذا لازم است علاوه بر تحقیقات تجربی و آزمایشگاهی درباره سینتیک جذب  $H_2S$  توسط  $CaO$ ، مطالعات نظری نیز با استفاده از الگوهای ریاضی موجود [۳]، به عنوان راهی برای درک بهتر فرایند و بهبود عملیات مطرح شود.

## شرح آزمایشها:

در این تحقیق، گاز  $H_2S$  از طریق واکنش  $Na_2S$  خالص با  $HCl$  تولید شد و سپس از روی نمونهها عبور داده شد. دبی گاز در طول تمام آزمایشها، ۳  $CC/s$  بود. از روش وزن سنجی (ترموگراویمتری) ناپیوسته برای اندازه گیری میزان جذب استفاده شد. تجهیزات ساخته شده به این منظور، در شکل ۱

نشان داده شده است.

برای انجام هر آزمایش، ابتدا دانه‌های ۲ میلیمتری CaO را توزین کرده و در قایقکهای نسوز ریختیم. قایقکها را آنگاه در راکتور قرار داده و گاز H<sub>2</sub>S از روی آنها عبور دادیم. اینکار هم در حضور و هم در غیاب گاز HCl انجام شد. در آزمایشهای بدون HCl، از Mg(OH)<sub>2</sub> بعنوان جاذب HCl استفاده شد. زمان هر آزمایش، بین ۱ تا ۲۰ دقیقه و دما بین ۶۰۰ °C تا ۸۰۰ °C بود.

#### الف: بررسی ساختار بوسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM)

به منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر پیرامون مکانیزم واکنش، تعدادی از دانه‌های CaO، پس از هر واکنش، توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) آنالیز شد [۴، ۵]. برای اینکار نمونه‌ها در قالبهایی به قطر ۲/۵ سانتیمتر و ارتفاع ۱ سانتیمتر توسط مخلوط رزین اپکسی با مواد افزودنی سخت‌کننده مانت سرد شدند. نمونه‌ها پس از مدتی سخت شده و سپس از قالب خارج شدند. نمونه‌های مانت شده طبق روش استاندارد ASTM D2797 ۸۰ [۶] بدون آب پولیش شدند تا از تجزیه احتمالی سولفید کلسیم جلوگیری شود. سپس پوشش طلا داده شده و با میکروسکوپ الکترونی بررسی شدند.

#### ب: تجزیه محصول با اشعه ایکس

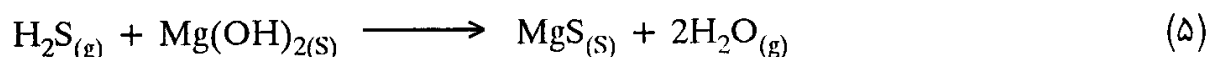
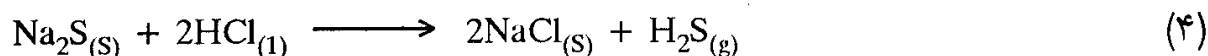
برای ارزیابی محصول، دیفرکتومتری اشعه ایکس از محصولات واکنش سولفیداسیون انجام گرفته و ترکیبات موجود در نمونه‌ها شناسایی و تجزیه و تحلیل شدند.

#### ج: تأثیر دما

در نمونه‌های ریز-دانه، به سبب سهولت انتقال گاز، مکانیزم کنترل‌کننده معمولاً از نوع شیمیایی است؛ در حالیکه در دماهای بالا، به علت سریع بودن واکنشهای شیمیایی، معمولاً عامل کنترل‌کننده، نفوذ داخلی است. البته بایستی توجه کرد که ممکن است در دماهای بالا، پدیده «زیتترشدگی» رخ داده و به علت بسته شدن حفره‌های تخلخل، سرعت فرایند کاهش یابد.

#### د: تأثیر بخار HCl بر سرعت واکنش H<sub>2</sub>S با CaO

با توجه به واکنش تولید H<sub>2</sub>S (واکنش ۴)، معمولاً مقداری بخار HCl در هنگام آزمایش بداخل راکتور روانه می‌شد که برای کنترل یا حذف آن، هر بار از ترکیب Mg(OH)<sub>2</sub> استفاده شد:



### نتایج:

شکل ۲ تصویر تعدادی دانه  $\text{CaO}$  با گاز  $\text{H}_2\text{S}$  در دمای بالا واکنش کرده را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، در دانه‌ها، مرز مشترک قابل تفکیک (جبهه تیز) بین محصول و جامد واکنش کننده وجود دارد. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

بمنظور بررسی و شناسایی نوع ترکیب بوجود آمده، پیکهای اصلی (بزرگ) و فرعی (کوچک) نمودار دیفرکتومتری اشعه X (شکل ۴) با استفاده از منابع [۷، ۸] بررسی شد.  $\text{CaS}$  بعنوان ترکیب اصلی، و اولدمایت Oldhemite حاوی مقداری کلر، بعنوان ترکیب جنبی، همراه با سایر عناصر، به مقدار جزئی، تشخیص داده شد.

تأثیر دما و گاز کلریدریک بر کسر تبدیل جامد واکنش کننده ( $\text{CaO}$ ) در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که کسر تبدیل جامد با دما و گاز کلریدریک، ازدیاد می‌یابد. بنظر می‌رسد که کلر در ایجاد نقش کاتالیزور را ایفا نموده و احتمالاً با تشکیل اشعه ایکس، مشاهده شد که در ترکیب شیمیایی محصول، مقدار بسیار اندکی کلر وجود دارد که این خود مبین جذب همزمان کلر توسط  $\text{CaO}$  است.

### تطبيق نتایج آزمایش با الگو:

به منظور بررسی سرعت سولفیداسیون، از الگوی هسته کاهنده برای ذرات کروی بدون تغییر در اندازه دانه [۹] بهره‌گیری شد. براساس این الگو، اگر سرعت فرایند، بطور شیمیایی کنترل شود (جبهه تیز)، خواهیم داشت:

$$F_1(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (۶)$$

X: کسر تبدیل جامد  $\text{CaO}$

t: زمان واکنش

$\tau$ : زمان لازم برای کامل شدن واکنش

برای محاسبه  $\tau$ ، از رابطه زیر می‌توان استفاده کرد:

$$\tau = \frac{\rho \text{ CaO} r}{k_s [\text{H}_2\text{S}]^n} \quad (7)$$

$r$ : چگالی مولار  $\text{CaO}$

$r$ : شعاع ذره

$k$ : ثابت سرعت واکنش

$[\text{H}_2\text{S}]$ : غلظت  $\text{H}_2\text{S}$

$n$ : درجه واکنش نسبت به گاز  $\text{H}_2\text{S}$

اگر سرعت فرایند، توسط نفوذ در داخل دانه کنترل شود (الگوی تبدیل فزاینده)، داریم:

$$F_2(X) = 1 - 3(1 - X_{\text{CaO}})^{2/3} + 2(1 - X_{\text{CaO}}) = \frac{t}{\tau} \quad (8)$$

بطوریکه:

$$\tau = \frac{\rho \text{ CaO} r^2}{6D_e [\text{H}_2\text{S}]} \quad (9)$$

$D_e$  نفوذ موثر گاز واکنش کننده از درون  $\text{CaS}$  است.

برای تعیین مکانیزم کنترل کننده، تابعهای  $F_1(X)$  و  $F_2(X)$  (معادله‌های ۶ و ۸) برحسب  $t$  رسم شدند. مشاهده شد که نمودار  $F_1(X)$  برحسب زمان، در فاصله دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، خط راست است (شکل ۵)؛ ولی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و بالاتر، خط راست نیست. ضمناً نمودار  $F_2(X)$  برحسب زمان، در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و بالاتر، تقریباً خط راست است (شکل ۶). بنابراین نتیجه گرفته شد که مکانیزم کنترل کننده در گستره دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد از نوع شیمیایی است و در دماهای بالاتر، از نوع نفوذ داخلی در دانه جامد است.

از شیب خطوط شکل ۵، زمان تکمیل واکنش مشخص شد (شکل ۷). با کمک رابطه آرنیوس و رسم لگاریتم شیبهای خطوط شکل ۵ برحسب  $\frac{1}{T}$ ، بگونه‌ای که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، انرژی تحریک واکنش  $\text{CaO}$  با  $\text{H}_2\text{S}$  برابر با  $72/055 \text{ J/mol}$  بدست آمد. تطابق داده‌های آزمایشگاهی با رابطه‌های ۶ و ۸ و عدم تطابق آنها با سایر رابطه‌های سینتیکی، نشان داد که مکانیزم کنترل کننده، مختلط نیست [۱۰، ۱۱].

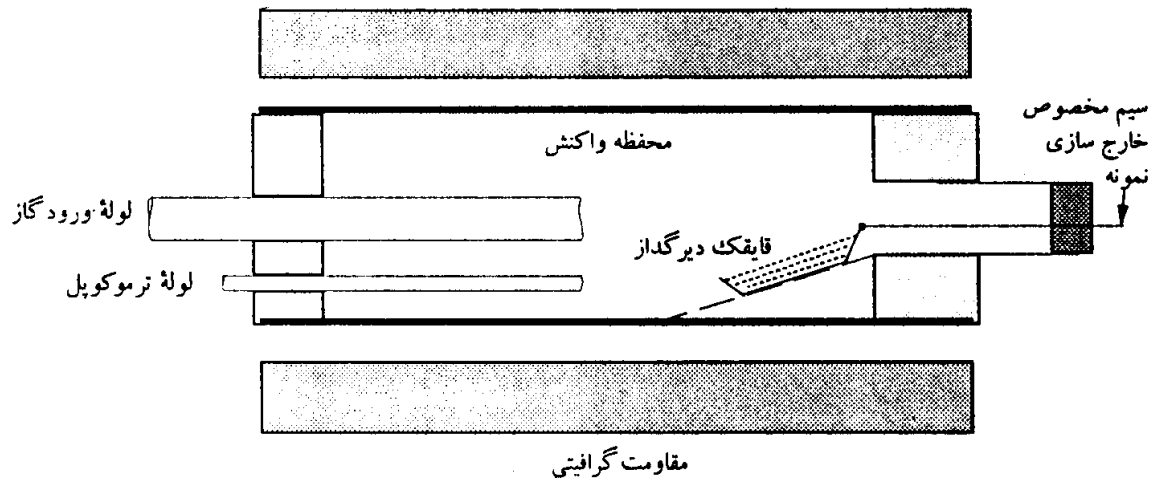
## نتیجه گیری:

۱- سیستم واکنش CaO با  $H_2S$  در گستره دمایی  $873^{\circ}K$  تا  $973^{\circ}K$  از مدل هسته کاهنده با جبهه تیز (کنترل شیمیایی) و در دماهای  $1023^{\circ}K$  و  $1073^{\circ}K$  از الگوی تبدیل فزاینده (کنترل نفوذ داخلی) پیروی می کند. درجه واکنش جذب، یک بوده و انرژی تحریک آن  $72/055$  ژول بر مول است.

۲- افزودن بخار HCl به گاز  $H_2S$ ، سبب افزایش سرعت سولفیداسیون و با نتیجه بازدهی جذب می شود. بنظر می رسد که علت این موضوع، ایجاد کاتالیزور مثبت  $CaCl_2$  و افزایش فاکتور فرکانس در هنگام انجام واکنش باشد.

## مراجع:

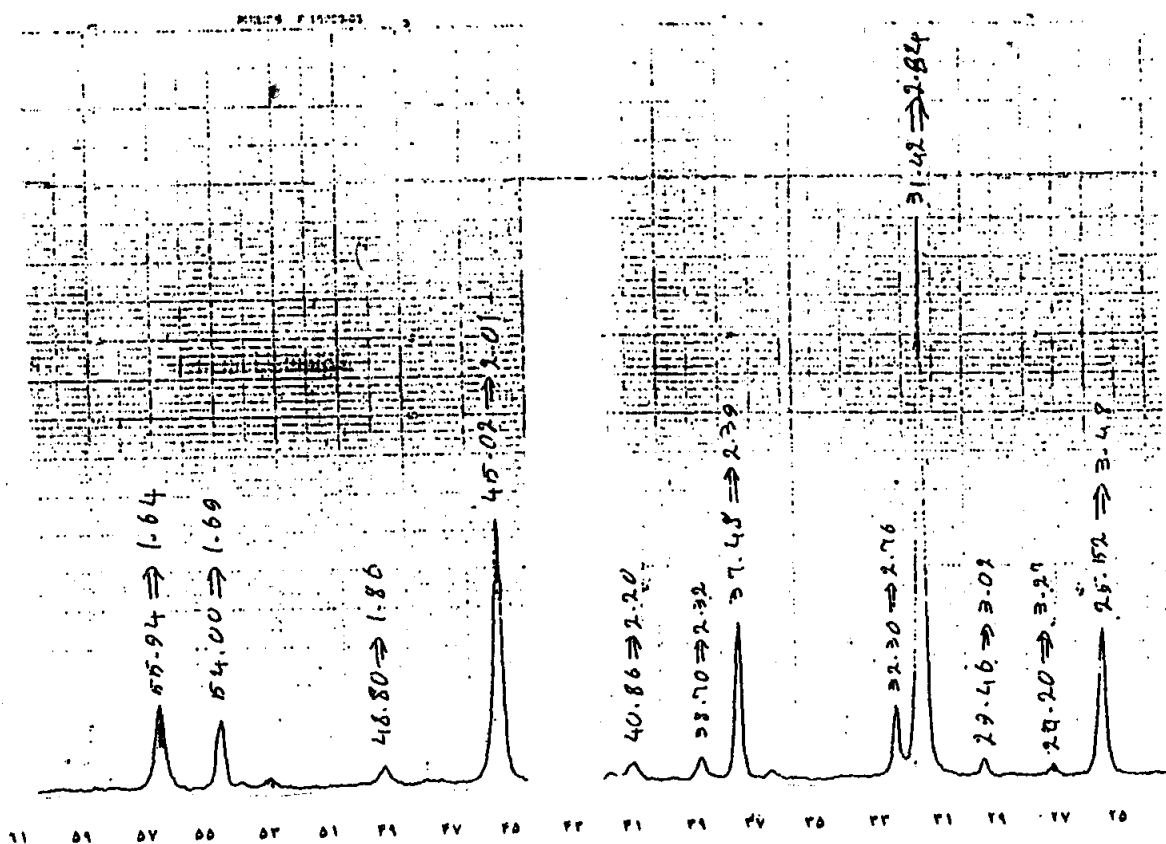
1. J. Abbasian, A. Rehmat, D. Leppin and D. E. Banerjee, " $H_2S$  Removal from Flue gas During Gasification", *Prep. Amer. Chem. Soc.*, 35, (1990).
2. J. R. Cooper and L. A. Johnston, "The Influence of Coal Chlorine Content upon the FGD Process System Configuration for DRAX (UK) power station", Paper presented at *CRSC/EPRI First International Conference on Chlorine in Coal*, October 1989, Chicago.
- ۳- خ. صدرنژاد و م. فرازی، «الگوهای سینتیکی گاز - جامد»، مجموعه مقالات پژوهشی ۱۳۷۳ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی متالورژی (۱۳۷۳)، صص ۱۴۶-۱۷۲.
4. L. s. Lim and J. Winnick, *J. Electrochemical Society*, 13, 13, (1984), p 562.
5. E. Hall, "Introduction to Electron Microscopy", *Journal of Metals*, (March 1981), p 20.
6. ASTM, "Annual Book of ASTM Standards", Part 26D, American Society for Testing Material, Philadelphia, (1981), p 2797.
7. B. E. Culity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley, M.A. (1956).
8. Inorganic Powder Diffraction File, Published by Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, (1903-1960), Set 1-22.
9. J. Szekely, J. W. Evans and H.Y. Shohn, "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, (1976).
10. N. Mazet and B. Spinner, "Modeling of Gas-Solid Reactions. 2. Porous Solids", *Int. Chem. Eng.*, Vol. 32. No. 3, (1992), P 395.
11. N. Mazet, "Modeling of Gas-Solid Reactions. 1 Non - Porous Solids", *Int. Chem. Eng.*, Vol. 32. No. 2, (April 1992), PP 261- 284.



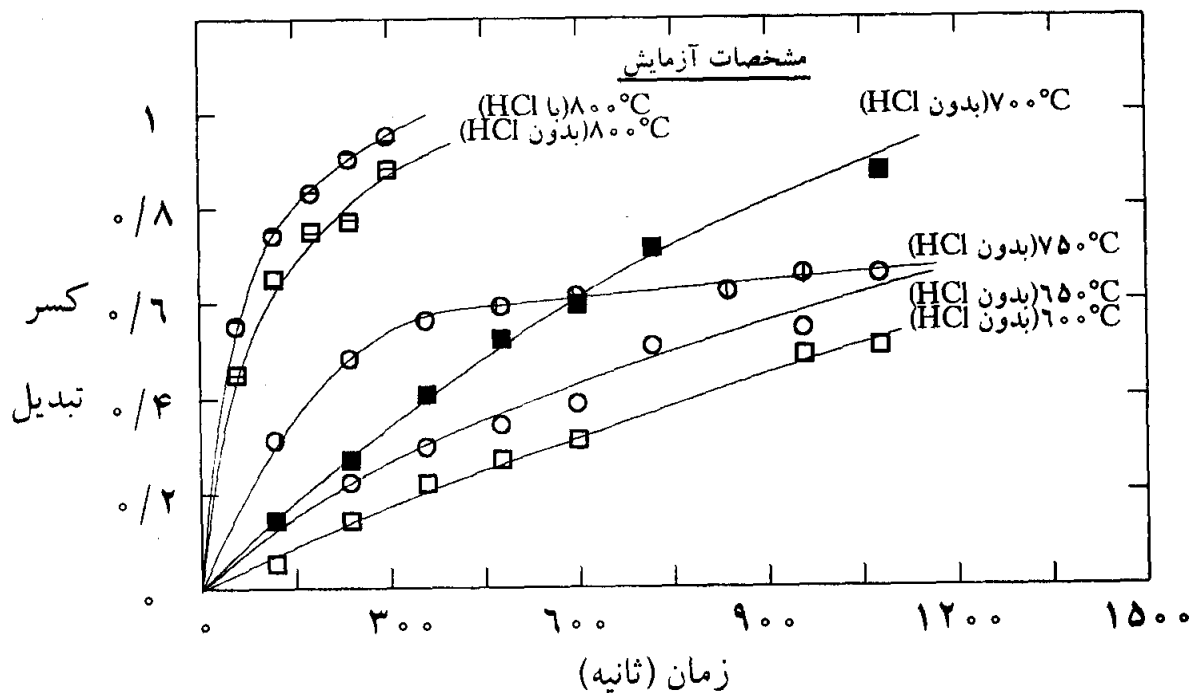
شکل ۱- محفظه واکنش و نحوه خارج سازی نمونه های پودری از قایقک دیرگداز نگهدارنده



شکل ۲- تصویر تعدادی دانه  $\text{CaO}$  که با گاز  $\text{H}_2\text{S}$  واکنش کرده. توجه کنید که مرز بین لایه محصول واکنش و جامد واکنش کننده از نوع تیز می باشد. قطر متوسط دانه ها حدوداً  $2\text{ mm}$  است که به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $700^\circ\text{C}$  واکنش کرده اند.

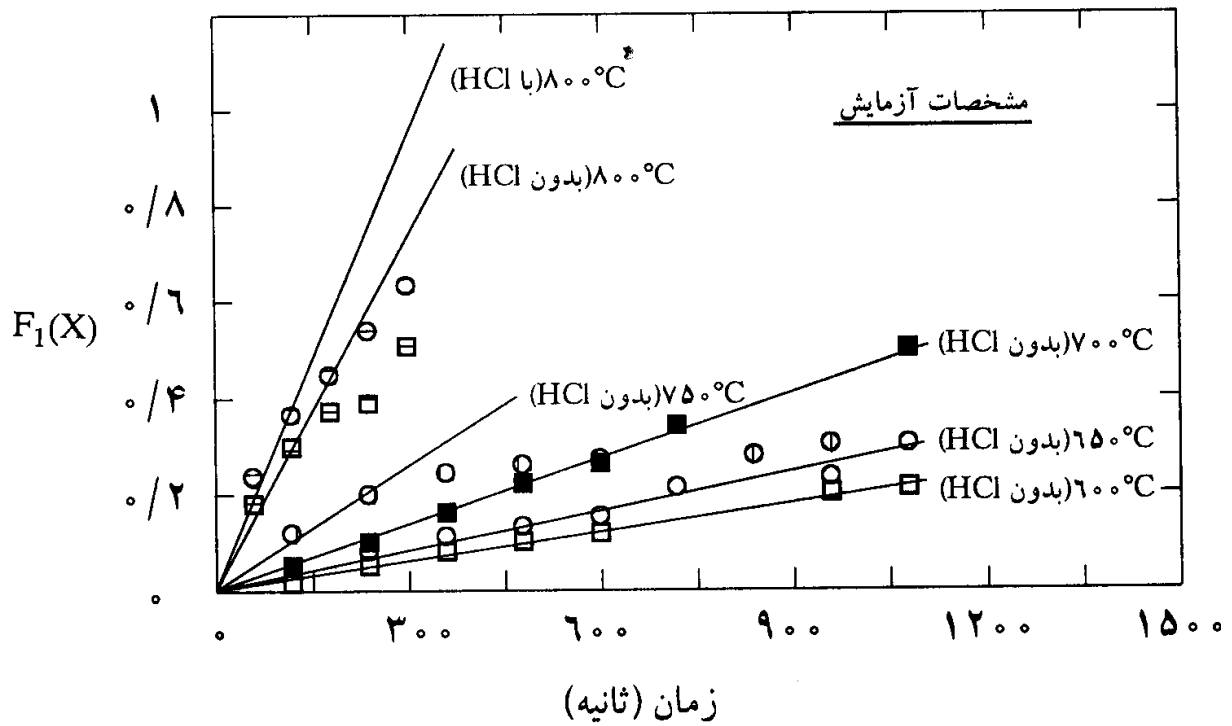


شکل ۳- نمودار دیفرکتومتری اشعه ایکس محصول واکنش  $\text{CaO}$  با  $\text{H}_2\text{S}$  در حضور بخار  $\text{HCl}$  دمای آزمایش  $700^\circ\text{C}$  و فشار آن ۱ اتمسفر بوده است.

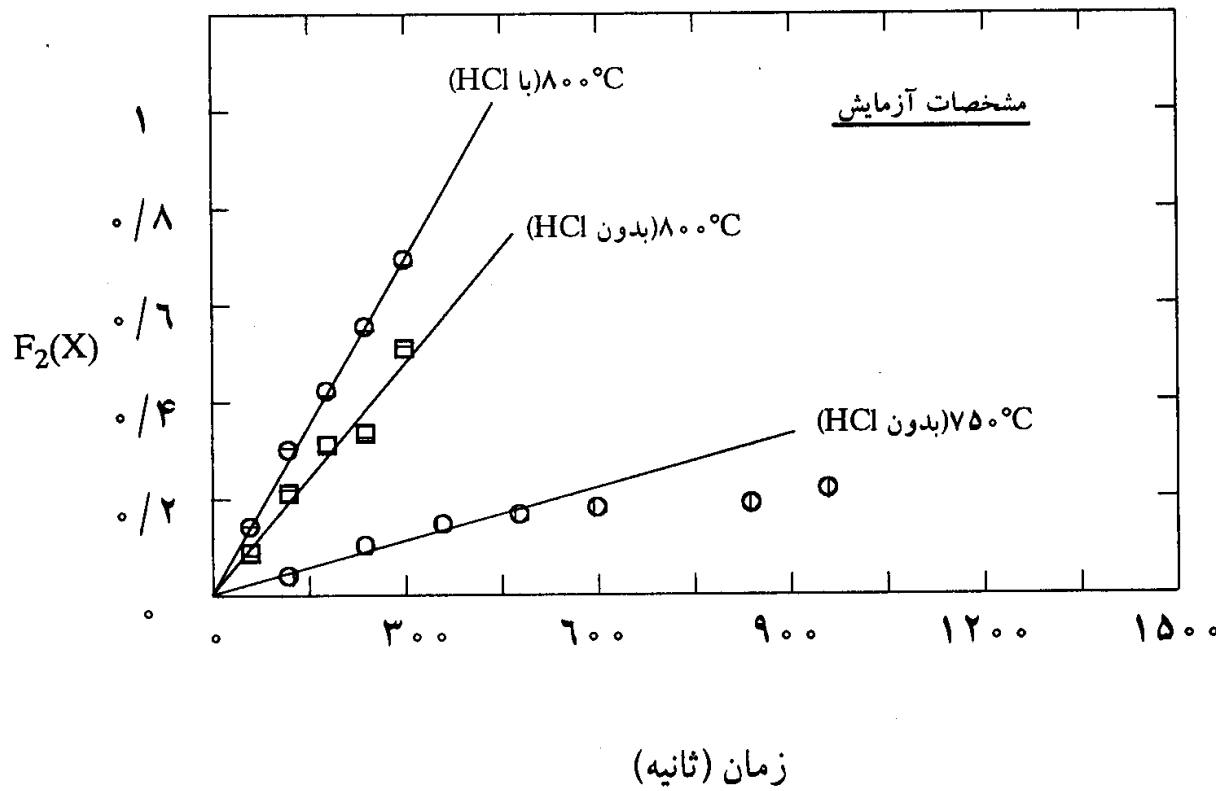


شکل ۴- تأثیر بخار اسید کلریدریک و دما بر جذب  $\text{H}_2\text{S}$  توسط  $\text{CaO}$  در دماهای  $600^\circ\text{C}$

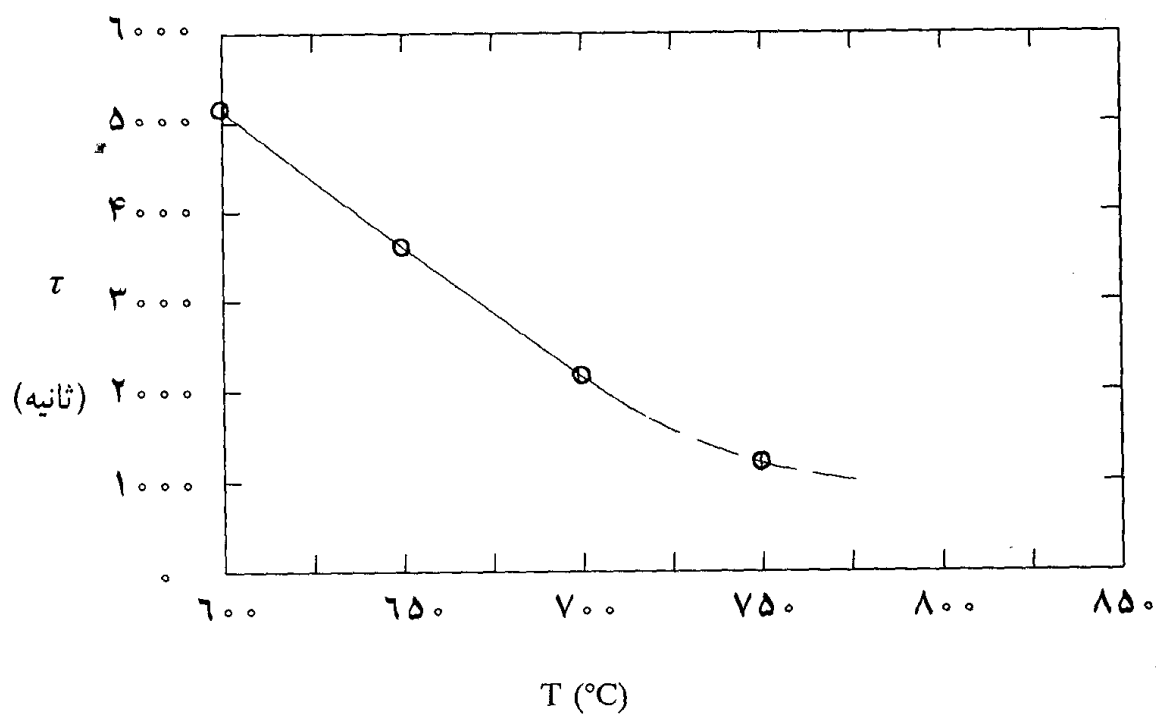




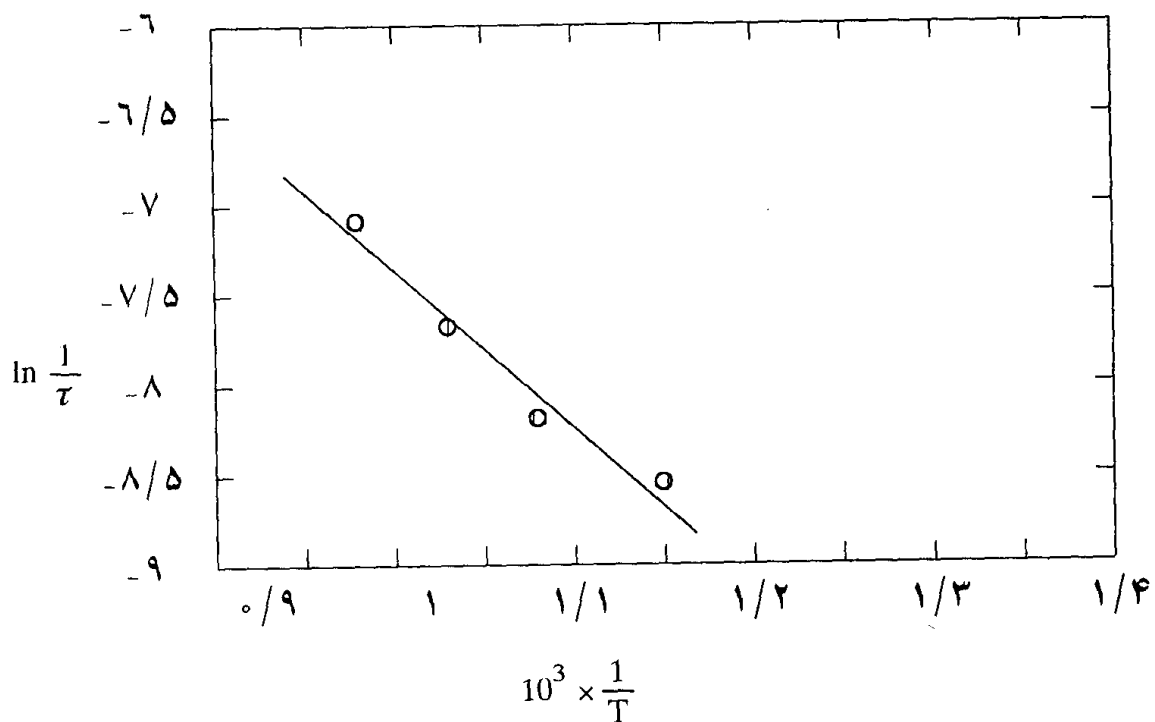
شکل ۵- مقایسه نتایج تجربی با الگوی دانه‌ای دارای فصل مشترک تیز.



شکل ۶- مقایسه نتایج تجربی با الگوی تبدیل فزاینده.



شکل ۷- تأثیر دما بر زمان اتمام واکنش.



شکل ۸- نمایش معادله آرنیوس با استفاده از اطلاعات آزمایشی.