

شبیه سازی سرعت واکنشهای گاز - جامد (فشرده) با استفاده از مدل مزت

علی رسولی
عضو هیات علمی گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه تبریز
سیدخطیب الاسلام صدرنژاد
استاد گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

در این پژوهش، سرعت واکنشهای گاز - جامد (فشرده) (مانند فلزات و آلیاژها و...) شبیه سازی می شود. الگوهای سینتیکی مطرح شده توسط دانشمندان و ریاضیدانها برای این واکنشها به دو دسته «مدل هسته کاهنده»⁽¹⁾ و «مدل هسته غیرکاهنده»⁽²⁾ تقسیم می شوند. الگوی سینتیکی مزت⁽³⁾ که براساس مدل هسته کاهنده طراحی شده است، جهت شبیه سازی معادله سرعت واکنشهای گاز - جامد (فشرده) مناسبتر تشخیص داده شد. سپس نرم افزار (GSR.EXE) به زبان کلیپر (CLIPPER) برای حل معادلات مدل مزت به روش کمترین مربعات تهیه گردید و در انتها معادله سرعت تعداد واکنش گاز - جامد (فشرده) توسط نرم افزار شبیه سازی شده و با اطلاعات موجود در مقالات مقایسه گردید. کلمات کلیدی: سینتیک، واکنش گاز - جامد، شبیه سازی، مزت، مدل هسته کاهنده.

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
S.K. Sadernezhaad
Faculty of Materials Sci. and Eng., Sharif University of Technology, Tehran, Iran

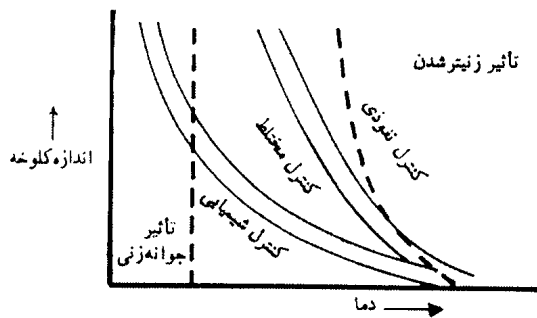
Abstract

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.

۱- مقدمه

سرعت کلی تحول تأثیر بگذارد. البته با توجه به محدودیت اطلاعات موجود از اثرات عوامل نامبرده، در اکثر موارد از این اثرات صرفنظر می‌شود [۲].

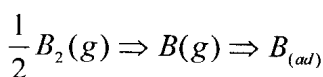


شکل ۱- نمایش تأثیر دما و اندازه قطعه بر مکانیزم واکنش [۲]

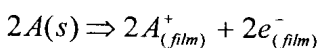
اگر لایه ایجاد شده روی سطح بصورت شکل (۲) باشد، آنگاه فرآیندهای شیمیایی و الکترو شیمیایی واکنش بصورت زیر خواهد بود

$$2A(s) + \frac{1}{2} B_2(g) \Rightarrow A_2B(s) \quad [۳]$$

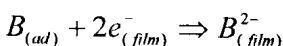
الف) انتقال گاز از فاز گازی به سطح جامد.
ب) واکنش مرحله‌ای جذب فاز گازی .



پ) واکنش اکسیدی فاز جامد در فصل مشترک جامد/لایه .

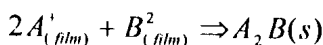


ت) واکنش احیائی فاز گاز در فصل مشترک لایه/گاز.



ج) نفوذ یونهای A^+ و B^{2-} در درون لایه.

چ) واکنش شیمیایی بین یونهای A^+ و B^{2-} .



از واکنشهای مهم در صنعت، واکنش گازهای موجود در آتمسفر (مخصوصاً گازهای خورنده) با جداره تجهیزات می‌باشد. این موضوع باعث کاهش کارائی تجهیزات شده و ممکن است خسارت زیادی را ایجاد کند. این نوع واکنشها در سیستمهایی که در دماهای بالا کار می‌کنند مانند کوره‌ها، پالایشگاهها، نیروگاهها و ... تشدید می‌شود [۱].

امروزه به دلیل تخریبهای ناشی از واکنشهای گاز - جامد (مانند اکسیداسیون، سولفیداسیون و ...)، آزمایشهای طولانی و دشوار، هزینه های وسایل آزمایشگاهی، وجود خطر برای آزمایشگر و خسارات جبران ناپذیر در هنگام سرویس دهی، سعی شده است که این واکنشها با استفاده از رایانه شبیه سازی شوند. لذا، بعد از بررسی الگوهای سینتیکی موجود، مناسبترین الگوی سینتیکی جهت تعیین مکانیزم و معادله سرعت واکنشهای گاز - جامد انتخاب شد و سپس با استفاده از رایانه شبیه سازی گردید. درانتها نتایج حاصله از شبیه سازی و آزمایشگاهی با هم مقایسه شده و در بانک اطلاعات نرم افزار ذخیره گردید.

۲- واکنشهای گاز - جامد

چهار پدیده «انتقال خارجی جرم»، «نفوذ در درون لایه تشکیل شده»، «جذب و دفع سطحی» و «واکنش شیمیایی» از اهمیت ویژه‌ای در تعیین سرعت واکنشهای گاز - جامد برخوردار است و پیش‌بینی می‌شود که پدیده‌های دیگری از قبیل انتقال حرارت (چه در داخل جامد و چه بین جامد و گاز)، تغییر ساختار و ... تأثیر کمتری بر سرعت واکنش گاز- جامد دارند.

تأثیر دو عامل دما و اندازه قطعه بر مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش بطور شماتیکی در شکل (۱) نشان داده شده است. در مورد قطعات کوچک بدلیل سهولت انتقال گاز به محل واکنش، نوع مکانیزم کنترل، شیمیایی است. اما در دماهای بالا بعلت سریع بودن واکنش شیمیایی مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش، نفوذ می‌باشد [۲]. بنابراین برای قطعات با ابعاد و دماهای متوسط، مکانیزم کنترل کننده سرعت مختلط^(۱) است. در دماهای پایین، «فرآیند جوانه زنی یک فاز جامد» و در دماهای بالا «پدیده تفجوشی»^(۲) ممکن است، بر

مدلهای سینتیکی واکنشهای گاز - جامد (فشرده)	
مدلهای هسته کاهنده Shrinking - Core Model	مدلهای هسته غیر کاهنده NonShrinking - Core Model
۱- مدل مکیوانس [۷] Mckewans Model ۲- مدل میاموتو [۸] Miyamoto Model ۳- مدل دورایزوامی [۹] Dorasiswany Model ۴- مدل ست و راس [۱۰] Seth & Ross Model ۵- مدل لون اسپیل [۱۱] Levenspiel Model ۶- مدل مزت [۵] Mazet Model	۱- دل لاما و دودکویچ [۱۲] Lama & Dudukovic Model ۲- مدل رامچاندرا [۱۳] Ramachandran Model ۳- مدل زکیلی و سان [۱۴] Szekely & Sohn Model

شکل ۳- الگوهای سینتیکی واکنشهای گاز - جامد (فشرده) [۱]

در این پژوهش، مدلها مطرح شده برای واکنش گاز - جامد (فشرده) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و سپس مناسبترین مدل برای شبیه سازی انتخاب گردید.

مدل مزت با توجه به دلایل زیر مناسبتر تشخیص داده شد و برای شبیه سازی با رایانه انتخاب گردید.

۱- معادله مزت بدون ذکر نوع جنس جامد و با استفاده از قوانین تجربی فیک (برای کنترل نفوذی) و معادله عمومی سرعت برای واکنش شیمیایی نتیجه شده است.

۲- معادله کلی سرعت ساده بوده و بگونه ای است که توانایی پیش بینی مکانیزم کنترل تنهایی^(۴)، کنترل دوتایی^(۵) و کنترل مخلوط^(۶) را دارد.

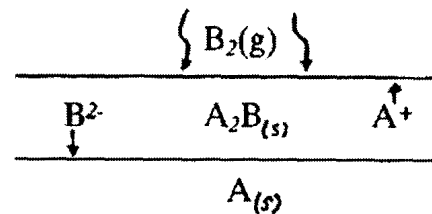
۳- پارامترهای مدل مانند عدد شروود^(۷) و مدول تیله^(۸) با ثابت سرعت و ضریب نفوذ گاز ارتباط ساده ای دارد که می توان آنها را بدست آورد.

۴- با بررسی کلی روی معادله مدل مزت می توان با کمی تغییرات جزئی معادلات سایر مدلها را بدست آورد.

۵- در طراحی مدل از سه مکانیزم کنترل کننده در واکنش گاز - جامد، "کنترل کننده شیمیایی"، "کنترل کننده نفوذ

(ج) دفع محصولات از سطح.

(خ) انتقال گاز از سطح جامد به فاز گازی (در صورت تولید گاز در واکنش).



شکل ۲- فرآیند واکنش گاز - جامد و رشد لایه [۳]

هریک از مراحل فوق تأثیری بر سرعت واکنش شیمیایی دارد و کندترین مرحله، کنترل کننده سرعت واکنش است. با مطالعه و بررسی دقیق مراحل ذکر شده می توان نتیجه گرفت:

مراحل (الف) و (خ) شبیه به هم هستند و در صورتیکه یکی از مراحل کند باشد دیگری نیز کند خواهد بود و چون هر دو مرحله از قانون خاصی پیروی می کنند، بنابراین هر دو مرحله تحت عنوان نفوذ خارجی^(۱) مطرح می شود.

با توجه به تحقیقات صورت گرفته در مورد جذب و دفع سطحی (جذب شیمیایی و فیزیکی) در دماهای تقریباً بالا مرحله (ب) معمولاً سریع بوده و نمی تواند کنترل کننده سرعت باشد [۲].

مراحل (پ)، (ت) و (ج) بهم وابسته اند، زیرا اگر هر یک از مراحل کند باشد، سرعت دو مرحله دیگر کند می شود. زیرا تجمع بار در درون لایه غیر ممکن است. بنابراین سه مرحله (پ)، (ت) و (ج) تحت عنوان واکنش شیمیایی^(۲) مطرح می شود.

مرحله (ج) به تنهایی می تواند کنترل کننده سرعت باشد بنابراین این مرحله تحت عنوان نفوذ داخلی^(۳) مطرح می شود.

۳- الگوهای مطرح شده برای واکنشهای گاز - جامد

تحقیقات و مطالعات در مورد شبیه سازی معادله سرعت برای واکنشهای گاز جامد توسط دانشمندان و ریاضیدانها از اوسط دهه ۹۰ آغاز گردید [۴].

مدلها بطور کلی به دو دسته ۱- مدلهای هسته کاهنده و ۲- مدلهای هسته غیر کاهنده تقسیم می شوند. این مدلها بطور خلاصه در شکل (۳) آورده شده است [۱].

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

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

مدلهای سینتیکی واکنشهای گاز - جامد (فشرده)	
مدلهای هسته کاهنده Shrinking - Core Model	مدلهای هسته غیر کاهنده NonShrinking - Core Model
۱- مدل مکینواس [۷] Mckewans Model ۲- مدل میاموتو [۸] Miyamoto Model ۳- مدل دورایزوامی [۹] Dorasiswany Model ۴- مدل ست و راس [۱۰] Seth & Ross Model ۵- مدل لون اسپیل [۱۱] Levenspiel Model ۶- مدل مرت [۵] Mazet Model	۱- دل لاما و دودکویچ [۱۲] Lama & Dudukovic Model ۲- مدل رامچاندرا [۱۳] Ramachandran Model ۳- مدل زکیلی و سان [۱۴] Szekely & Sohn Model

شکل ۳- الگوهای سینتیکی واکنشهای گاز - جامد (فشرده) [۱]

در این پژوهش، مدلها مطرح شده برای واکنش گاز - جامد (فشرده) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و سپس مناسبترین مدل برای شبیه سازی انتخاب گردید.

مدل مزت با توجه به دلایل زیر مناسبتر تشخیص داده شد و برای شبیه سازی با رایانه انتخاب گردید.

۱- معادله مزت بدون ذکر نوع جنس جامد و با استفاده از قوانین تجربی فیک (برای کنترل نفوذی) و معادله عمومی سرعت برای واکنش شیمیایی نتیجه شده است.

۲- معادله کلی سرعت ساده بوده و بگونه ای است که توانایی پیش بینی مکانیزم کنترل تنهایی^(۴)، کنترل دوتایی^(۵) و کنترل مخلوط^(۶) را دارد.

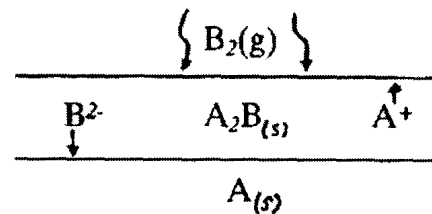
۳- پارامترهای مدل مانند عدد شروود^(۷) و مدول تیله^(۸) با ثابت سرعت و ضریب نفوذ گاز ارتباط ساده ای دارد که می توان آنها را بدست آورد.

۴- با بررسی کلی روی معادله مدل مزت می توان با کمی تغییرات جزئی معادلات سایر مدلها را بدست آورد.

۵- در طراحی مدل از سه مکانیزم کنترل کننده در واکنش گاز - جامد، "کنترل کننده شیمیایی"، "کنترل کننده نفوذ

(ج) دفع محصولات از سطح.

(خ) انتقال گاز از سطح جامد به فاز گازی (در صورت تولید گاز در واکنش).



شکل ۲- فرآیند واکنش گاز - جامد و رشد لایه [۳]

هریک از مراحل فوق تأثیری بر سرعت واکنش شیمیایی دارد و کندترین مرحله، کنترل کننده سرعت واکنش است. با مطالعه و بررسی دقیق مراحل ذکر شده می توان نتیجه گرفت:

مراحل (الف) و (خ) شبیه به هم هستند و در صورتیکه یکی از مراحل کند باشد دیگری نیز کند خواهد بود و چون هر دو مرحله از قانون خاصی پیروی می کنند، بنابراین هر دو مرحله تحت عنوان نفوذ خارجی^(۱) مطرح می شود.

با توجه به تحقیقات صورت گرفته در مورد جذب و دفع سطحی (جذب شیمیایی و فیزیکی) در دماهای تقریباً بالا مرحله (ب) معمولاً سریع بوده و نمی تواند کنترل کننده سرعت باشد [۲].

مراحل (پ)، (ت) و (ج) بهم وابسته اند، زیرا اگر هر یک از مراحل کند باشد، سرعت دو مرحله دیگر کند می شود. زیرا تجمع بار در درون لایه غیر ممکن است. بنابراین سه مرحله (پ)، (ت) و (ج) تحت عنوان واکنش شیمیایی^(۲) مطرح می شود.

مرحله (ج) به تنهایی می تواند کنترل کننده سرعت باشد بنابراین این مرحله تحت عنوان نفوذ داخلی^(۳) مطرح می شود.

۳- الگوهای مطرح شده برای واکنشهای گاز - جامد

تحقیقات و مطالعات در مورد شبیه سازی معادله سرعت برای واکنشهای گاز جامد توسط دانشمندان و ریاضیدانها از اوسط دهه ۹۰ آغاز گردید [۴].

مدلها بطور کلی به دو دسته ۱- مدلهای هسته کاهنده و ۲- مدلهای هسته غیر کاهنده تقسیم می شوند. این مدلها بطور خلاصه در شکل (۳) آورده شده است [۱].

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

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

(۲) واکنش در فصل مشترک فیلم/جامد صورت می‌گیرد و گاز از درون فیلم ایجاد شده عبور کرده 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 $0/1 K$ می‌باشد.

در این صورت معادله سرعت را در حالت‌های مختلف کنترل کننده سرعت می‌توان بصورت زیر بدست آورد.

با توجه به اینکه شکل ذره روی سرعت واکنش تاثیر دارد، بنابراین مساحت سطح واکنش $[S(rc)]$ که ارتباط مستقیم با شکل ذره دارد، بصورت معادله (۱) است.

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

وقتیکه Fg فاکتور شکل قطعه

$r.$ اندازه اولیه ذره

در rc مکان جبهه واکنش است شکل (۴).

و آنگاه درصد تبدیل B عبارتست از:

$$X = 1 - \left[\frac{rc}{r.} \right]^{Fg} \quad (2)$$

در صورتیکه اندازه ذره ثابت باشد، سرعت واکنش به وسیله

مکانیزم‌های نشان داده شده در شکل (۵) کنترل می‌شود.

الف) اگر واکنش شیمیایی به تنهایی کنترل کننده سرعت باشد.

معادله کلی سرعت واکنش شیمیایی عبارتست از:

$$\frac{dn_A}{dt} = -k.C_A^n.S(rc) \quad (3)$$

و ارتباط معادله سرعت برحسب مواد واکنش کننده:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} \quad (4)$$

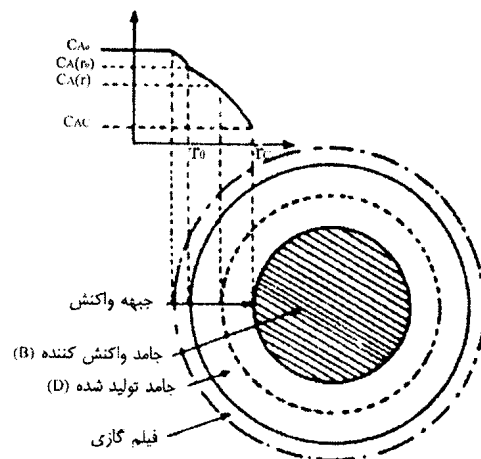
با توجه به رابطه (۴) و قرار دادن در معادله (۳) برای ذره کروی داریم:

$$dt = - \frac{\rho_B}{b.M_B.k.C_A^n} . dr_C \quad (5)$$

نفوذ داخلی و "کنترل کننده نفوذ خارجی" استفاده شده است.

۴- اصول تئوریک مدل هسته کاهنده

مدل هسته کاهنده بطور منطقی حالت‌های کلی سیستم را معرفی می‌کند و با فرض تک دما و واکنش با درجه یک بکار می‌رود. در این مدل، جامد فشرده عملاً در برابر گاز نفوذناپذیر است، به عبارت دیگر مقاومت در برابر نفوذ گاز در داخل جامد آنقدر بزرگ است که واکنش در سطح محدود می‌شود و در صورت تشکیل محصول جامد، واکنش در سطح خارجی انجام می‌شود. واکنش ابتدا در سطح انجام می‌شود. بطوریکه، قشر خارجی (لایه خاکستر) و هسته جامد واکنش نکرده را به دو قسمت مجزا تقسیم می‌کند شکل (۴).



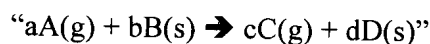
شکل ۴- مدل هسته کاهنده برای یک ذره [۵]

بر اساس فرضیات مدل هسته کاهنده محققین زیادی معادلات سینتیکی متعددی را پیشنهاد نموده‌اند که در ادامه به اصول مدل مزت پرداخته می‌شود.

۴-۱- اصول تئوریک مدل مزت

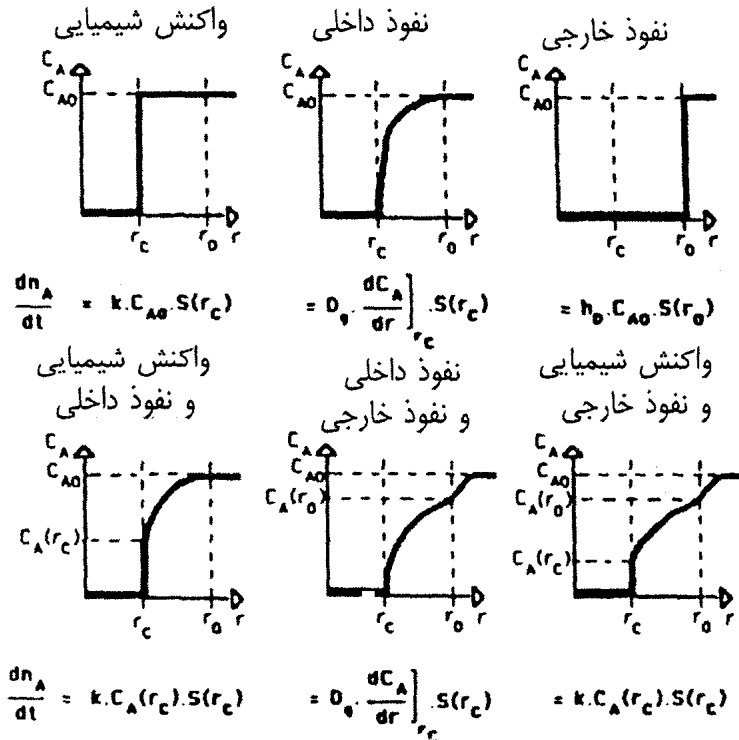
اساس مدل مزت برای واکنش کلی زیر بر چهار فرض زیر

استوار است [۵].



(۱) ماده واکنش کننده B غیرمتخلخل بوده و ماده تولید شده D متخلخل است.

مکانیزمهای کنترل کننده یک ذره



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

با انتگرال گیری از معادله (۵) و اعمال شرایط مرزی زمان واکنش شیمیایی عبارتست از :

$$t_{ch}(r_c) = \frac{\rho_B}{b.M_B.k.C_A^n} (r - r_c) \quad (6)$$

و زمان واکنش شیمیایی در $rc=0$ عبارتست از :

$$t_{ch}(r_c=0) = \frac{\rho_B \cdot r}{b.M_B \cdot k.C_A^n} \quad (7)$$

زمان شیمیایی بدون بعد را برای واکنش شیمیایی بصورت رابطه (۸) تعریف می شود.

$$t_{ch}^*(r_c) = \frac{t_{ch}(r_c)}{t_{ch}(r_c=0)} = 1 - \frac{r_c}{r} \quad (8)$$

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

$$g_{fg}(x) = t_{ch}^*(x) = 1 - (1-x)^{1/fg} \quad (9)$$

(ب) اگر نفوذ داخلی 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:

$$r_r = D_g \left[\frac{dC_A}{dr} \right]_{r=rc} \quad (10)$$

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

$$D_g \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left[r^2 \cdot \frac{dC_A}{dr} \right] = 0 \quad (11)$$

با انتگرال گیری از معادله (۱۱) و قرار دادن شرایط مرزی زیر،

$$CA(r) = CA \quad \text{در } r:$$

$$CA(rc) = 0 \quad \text{و در } rc:$$

خواهیم داشت :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A}{r^2 \cdot \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right]} \quad (12)$$

و آنگاه :

$$C_A(r) = C_A \cdot \left[\frac{1/r_c - 1/r}{1/r_c - 1/r} \right] \quad (۱۳)$$

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

$$r_c = D_g \cdot C_A \cdot \frac{1}{r_c \cdot \left(1 - \frac{r_c}{r}\right)} \quad (۱۴)$$

با استفاده از معادلات (۴) و (۱۱) می توان نوشت :

$$dt = - \frac{\rho_B}{b \cdot M_B \cdot D_g \cdot C_A} \cdot r_c \cdot \left[1 - \frac{r_c}{r}\right] \cdot dr_c \quad (۱۵)$$

با انتگرال گیری از معادله (۱۳) و اعمال شرایط مرزی، زمان نفوذ داخلی عبارتست از :

$$t_{DI}(r_c) = \frac{\rho_B}{b \cdot M_B \cdot D_g \cdot C_A} \left[\frac{r_c^3}{3r} - \frac{r_c^2}{2} + \frac{r_c}{6} \right] \quad (۱۶)$$

و زمان بدون بعد نفوذ داخلی :

$$t_{DI}^+(r_c) = \frac{t_{DI}(r_c)}{t_{DI}(r_c=0)} = 2 \left[\frac{r_c}{r} \right]^3 - 3 \left[\frac{r_c}{r} \right]^2 + 1 \quad (۱۷)$$

با جایگذاری (rc / r) برای سه شکل کروی، استوانه و دیسک زمان بدون بعد نفوذ داخلی برابر می شود با:

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

ج) اگر نفوذ خارجی کنترل کننده سرعت باشد

در اثر قرار گرفتن ذره در محیط گازی یک فیلم گازی روی سطح ایجاد می شود بطوریکه دو طرف لایه گازی غلظت فاز گازی $CA(rc)$ و $CA(r)$ می باشد. لذا معادله سرعت عبارتست از :

$$r_c = h_D \cdot [C_A(r) - C_A(r_c)] \frac{S(r)}{S(r_c)} \quad (۲۱)$$

با توجه به اینکه نفوذ گاز A بین r_c و r سریع است،

می توان نوشت:

$$CA(r) = 0 \quad rc < r < r_c \quad (۲۲)$$

داریم :

$$r_r = h_D \cdot C_A \cdot \frac{S(r)}{S(r_c)} = h_D \cdot C_A \cdot \left[\frac{r_c}{r} \right]^2 \quad (۲۳)$$

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

$$dt = - \frac{\rho_B}{b \cdot M_B \cdot h_D \cdot C_A} \left[\frac{r_c}{r} \right]^2 \cdot dr_c \quad (۲۴)$$

بعد از انتگرال گیری از معادله (۲۴) زمان نفوذ خارجی برابر خواهد شد با :

$$t_{DE}(r_c) = - \frac{\rho_B}{b \cdot M_B \cdot h_D \cdot C_A \cdot r^2} \left[\frac{r_c^3}{3} - \frac{r_c}{3} \right] \quad (۲۵)$$

زمان بدون بعد نفوذ خارجی را بصورت معادله (۲۶) می توان نوشت:

$$t_{DE}(r_c) = \frac{t_{DE}(r_c)}{t_{DE}(r_c=0)} = 1 - \left[\frac{r_c}{r} \right]^3 \quad (۲۶)$$

بعد از جایگذاری برای مقدار (rc / r) از معادله (۲) داریم:

$$q_{Fg}(x) = x \quad (۲۷)$$

د) اگر واکنش شیمیایی و دیفیوژن داخلی کنترل کننده باشد.

با توجه به معادلات (۳) و (۱۰) داریم :

$$D_g \cdot \left[\frac{dC_A}{dr} \right]_{r_c} = k \cdot C_A(r_c) \quad (۲۸)$$

بعد از انتگرال گیری از معادله (۲۸) و اعمال شرایط مرزی خواهیم داشت:

$$C_A(r) = C_A \cdot \left[\frac{\frac{D_g}{k \cdot r_c^2} + \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\frac{D_g}{k \cdot r_c^2} + \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}} \right] \quad (۲۹)$$

و در نهایت داریم :

و آنگاه داریم:

$$r_v = k.C_A \cdot \left[1 + \frac{k.r_C^2}{D_g} \left[\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r} \right] + \frac{k.r_C^2}{h_D.r^2} \right]^{-1} \quad (38)$$

با توجه به معادله (۴):

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_B.k.C_A} \left[1 + \frac{k.r_C}{D_g} \left[1 - \frac{r_C}{r} \right] + \frac{k.r_C^2}{h_D.r^2} \right] dr_C \quad (39)$$

با فرض عدد شروود "Sherwood Number" بصورت زیر:

$$Sh^* = \frac{2t_{DI}(r_C=0)}{t_{DE}(r_C=0)} = \frac{h_D.r}{D_g} = \frac{h_D.F_g.V_g}{D_g.A_g} \quad (40)$$

زمان بدون بعد برای کنترل مخلوط عبارتست از:

$$t^*(x) = g_{Fg}(x) + \Phi_g^2 \cdot \left[P_{Fg}(x) + \frac{2}{Sh^*} \cdot q_{Fg}(x) \right] \quad (41)$$

بعد از حل معادلات سرعت مزت برای حالت‌های مختلف کنترل کننده معادله‌های سرعت بصورت جدول (۱) بدست می‌آید [۵].

جدول ۱ - روابط زمان برحسب درصد تبدیل جامد فشرده [۵]

	$F_g = 3$ کره	$F_g = 2$ استوانه	$F_g = 1$ تختال
واکنش شیمیایی $g_{Fg}(x)$	$1 - (1-x)^{1/3}$	$1 - (1-x)^{1/2}$	x
نفوذ داخلی $P_{Fg}(x)$	$2(1-x) - 3(1-x)^{2/3} + 1$	$(1-x) \cdot \ln(1-x) + x$	x^2
نفوذ خارجی $q_{Fg}(x)$	x	x	x
مدول تپله Φ_g^2	$\frac{k.r_0}{6.D_g}$	$\frac{k.r_0}{4.D_g}$	$\frac{k.r_0}{2.D_g}$
عدد شروود Sh^*	$\frac{h_D.r_0}{D_g}$	$\frac{h_D.r_0}{D_g}$	$\frac{h_D.r_0}{D_g}$

۵- حل معادلات مدل مزت

با توجه به روش‌های عددی مختلف برای حل معادلات غیرخطی روش کمترین مربعات (Least Square) انتخاب شده و از این روش برای حل معادلات مدل و تهیه نرم‌افزار استفاده گردید. روش حل معادلات مدل در فلوجارت شکل (۶) آورده شده است.

$$r_r = \frac{k.C_A}{1 + \frac{k.r_C^2}{D_g} \left[\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r} \right]} \quad (30)$$

با توجه به رابطه (۴) می‌توان نوشت:

$$dt = -\frac{\rho_B}{b.M_b.k.C_A} \left[1 + \frac{k.r_C^2}{D_g} \left[\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r} \right] \right] dr_C \quad (31)$$

با انتگرال گیری از معادله (۳۱) و جایگذاری از معادلات (۹) و (۱۶) زمان بدون بعد واکنش شیمیایی و نفوذ داخلی عبارتست از:

$$t_{CH+DI}^*(r_C) = \frac{t_{CH+DI}(r_C)}{t_{CH+DI}(r_C=0)} = t_{CH}^*(r_C) + \frac{t_{DI}(r_C)}{t_{CH}(r_C=0)} \quad (32)$$

و با فرض مدول تپله بصورت زیر:

$$\Phi_g^2 = \frac{t_{DI}(r_C=0)}{t_{CH}(r_C=0)} = \frac{k.r}{6D_g} = \frac{k.V_g}{2D_g.A_g} \quad (33)$$

در نهایت داریم:

$$t_{CH+DI}^*(x) = g_{Fg}(x) + \Phi_g^2 \cdot P_{Fg}(x) \quad (34)$$

(ذ) اگر کنترل مخلوط، کنترل کننده سرعت باشد.

با توجه به معادلات (۳)، (۱۱) و (۲۱) در شرایط مختلف مرزی داریم:

در شعاع $r = r_c$:

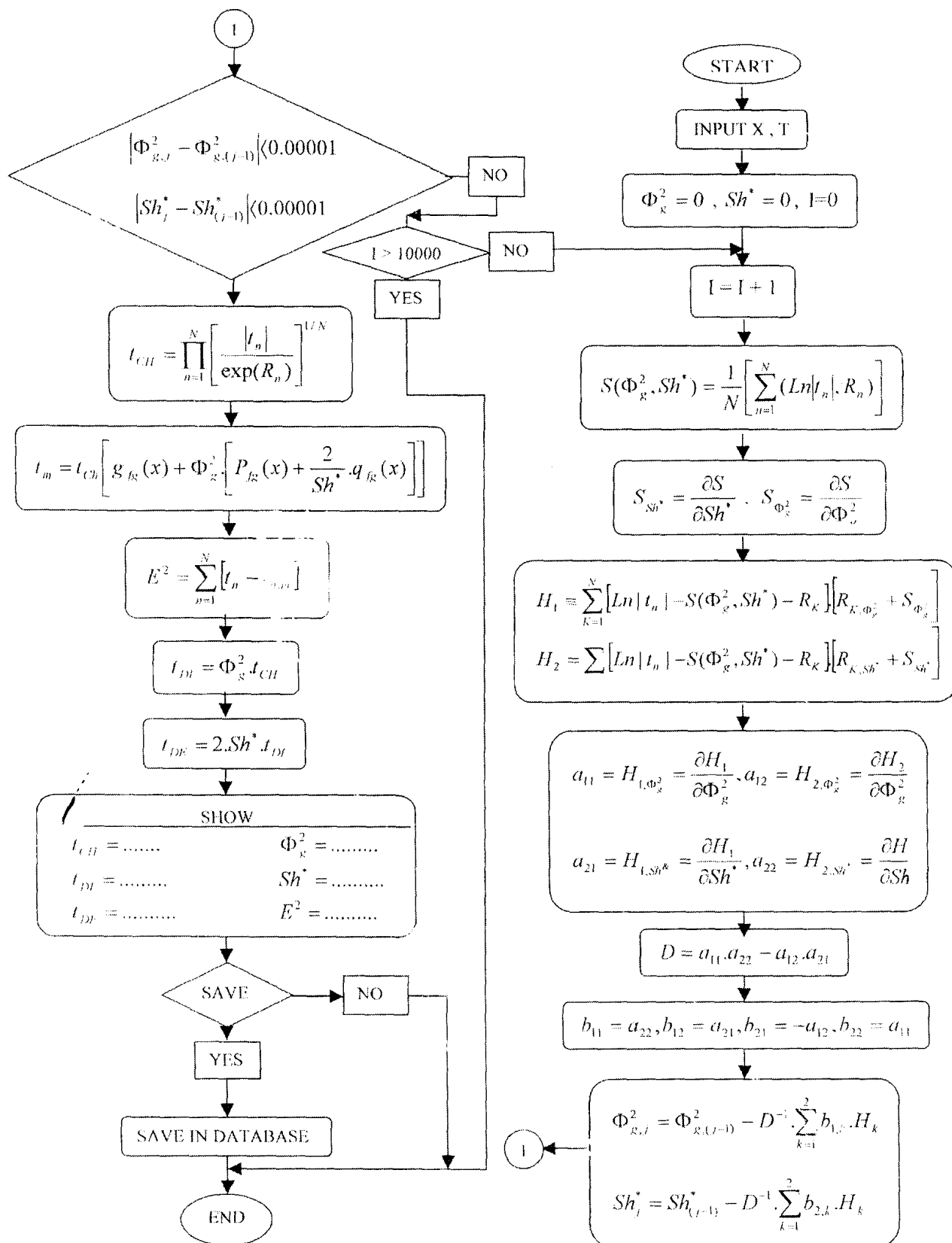
$$h_D \cdot [C_A - C_A(r_c)] = D_g \left[\frac{dC_A}{dr} \right]_{r=r_c} \quad (35)$$

در شعاع $r = r_c$:

$$D_g \left[\frac{dC_A}{dr} \right]_{r=r_c} = k.C_A(r_c) \quad (36)$$

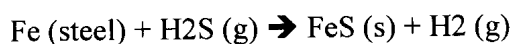
بعد از حل معادلات دیفرانسیلی (۳۵) و (۳۶) می‌توان نوشت:

$$C_A(r) = C_A \left[\frac{\frac{D_g}{k.r_C^2} + \frac{1}{r_C} - \frac{1}{r}}{\frac{D_g}{k.r_C^2} + \frac{1}{r_C} - \frac{1}{r} + \frac{D_g}{h_D.r^2}} \right] \quad (37)$$



شکل ۶- فلوجارت برنامه GRS.EXE

خطای مدل مزت در حالت مکانیزم کنترل توسط واکنش شیمیایی ۲۶/۰۹ بدست آمد که نشان می‌دهد، برای سولفیداسیون فولاد بر طبق واکنش زیر مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش شیمیایی است.



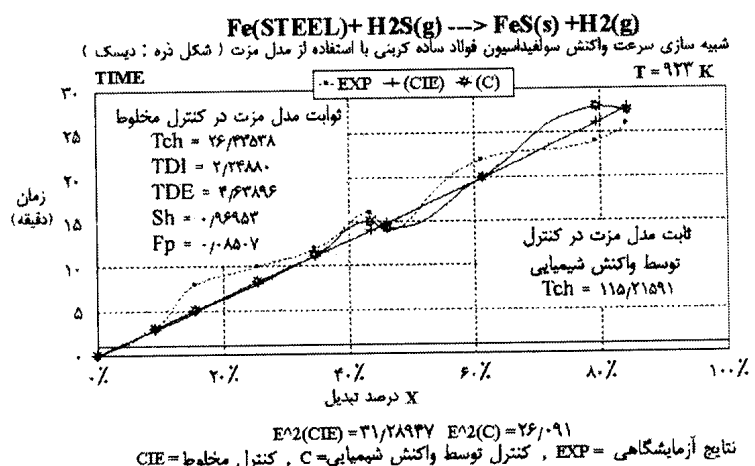
با توجه به مقدار بدست آمده در مکانیزم کنترل تکی برای زمان واکنش شیمیایی ($t_{(C)} = ۲۶/۴۳$)، زمان نفوذ داخلی ($t_{DI} = ۲/۲۴$) و زمان نفوذ خارجی ($t_{DI} = ۴/۶۳$) مشاهده می‌شود، چون زمان واکنش بیشتر است می‌توان نتیجه گرفت که: واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت سولفیداسیون فولاد است شکل (۷).

۶- تجزیه و تحلیل شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار

با استفاده از نرم‌افزار GSR.EXE، معادله سرعت برای واکنشهای زیر شبیه‌سازی شده و با مقادیر واقعی حاصل از آزمایشات مقایسه گردید.

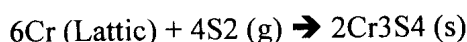
۶-۱- شبیه‌سازی سرعت سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در دمای ۹۲۳ K

بر طبق بررسیهای انجام شده در مورد سرعت سولفیداسیون فولاد کم کربن در دمای ۹۲۳ K نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۷) می‌باشد. با شبیه‌سازی سرعت سولفیداسیون فولاد با نرم‌افزار GSR.EXE، اطلاعات عددی واقعی (آزمایشی) با اعداد بدست آمده از مکانیزم کنترل کننده سرعت توسط واکنش شیمیایی مطابقت خوبی داشت. بطوریکه مجذور



شکل ۷- شبیه سازی سرعت واکنش سولفیداسیون فولاد کم کربن به دی اکسید گوگرد برای دو مکانیزم کنترل کننده "کنترل مخلوط" و "کنترل واکنش شیمیایی" در دمای ۹۲۳K

داخلی" است. با بررسی نتایج بدست آمده برای t_{ch} ، t_{DI} و t_{DE} نیز همین نتیجه حاصل گردید شکل (۸). در نتیجه مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش سولفیداسیون کرم بر طبق واکنش



نفوذ داخلی تشخیص داده شد، چون از قانون پارابولیکی پیروی می‌کند. نرم‌افزار مذکور بصورت دقیقتر دو عامل واکنش شیمیایی و نفوذ داخلی را کنترل کننده واکنش تعیین کرد. مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است [۲۰].

مکانیزم بدست آمده مشابه با مقالات ارائه شده در این زمینه است [۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

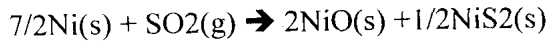
۶-۲- شبیه‌سازی سرعت سولفیداسیون کرم در دمای ۸۷۶ K

بر طبق بررسیهای انجام شده در مورد سرعت سولفیداسیون کرم در دمای ۸۷۶ K نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۸) می‌باشد. با شبیه‌سازی سرعت سولفیداسیون کرم با نرم‌افزار GSR.EXE، حداقل مجذور خطای مدل مزت در حالت کنترل مخلوط ۱۵۶/۳۹ و برای قانون سهمی ۱۴۷/۰۷ بدست آمد که نشان می‌دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "نفوذ

۳-۶ شبیه سازی سرعت سولفیداسیون نیکل خالص در دمای ۸۷۶ K

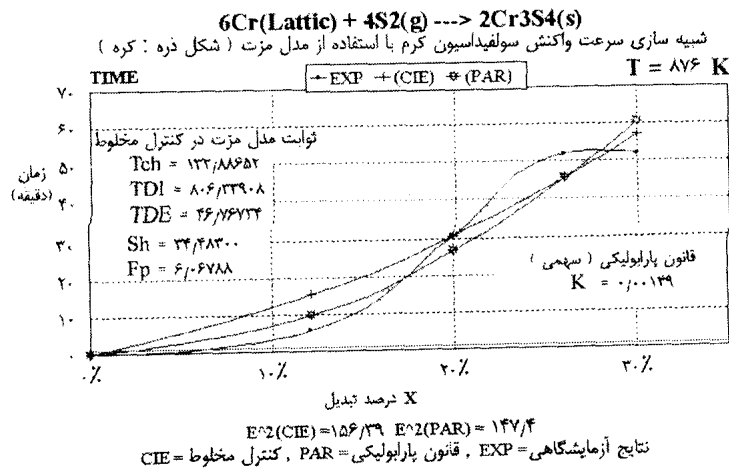
است. با بررسی نتایج بدست آمده برای t_{ch} , t_{DI} و t_{DE} نیز همین نتیجه حاصل گردید شکل (۹).

در نتیجه مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش سولفیداسیون نیکل بر طبق واکنش زیر:

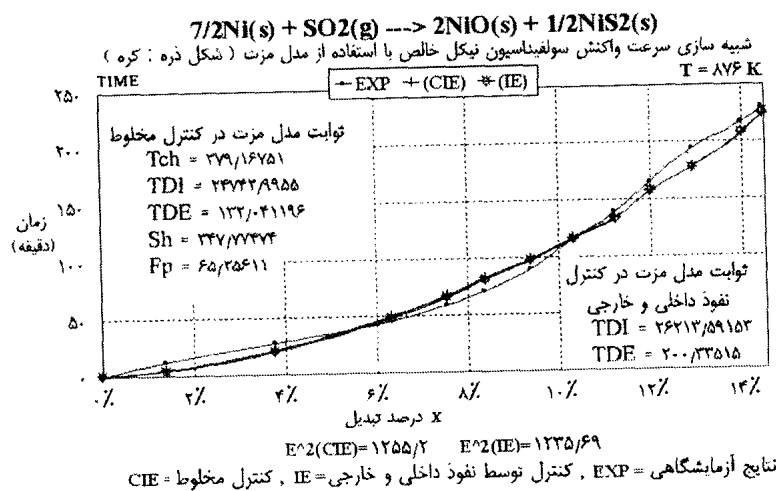


نفوذ داخلی تشخیص داده شد. مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است [۲۱].

بر طبق بررسیهای انجام شده در مورد سرعت سولفیداسیون نیکل در دمای ۸۷۶ K نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۹) می باشد. با شبیه سازی سرعت سولفیداسیون نیکل خالص با نرم افزار GSR.EXE، حداقل مجذور خطای مدل مرت در حالت کنترل مخلوط ۱۲۵۵/۲ و برای کنترل دوتایی کنترل توسط "نفوذ داخلی" و "نفوذ خارجی" ۱۲۳۵/۶۹ بدست آمد که نشان می دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "نفوذ داخلی"



شکل ۸- شبیه سازی سرعت واکنش سولفیداسیون کرم با گاز "S2" برای دو مکانیزم کنترل کننده "کنترل مخلوط" و "قانون سهمی" در دمای ۸۷۶ K

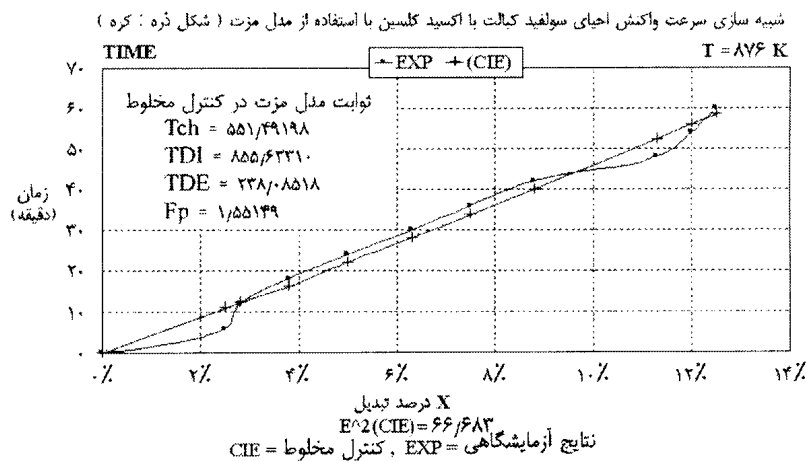


شکل ۹- شبیه سازی سرعت واکنش سولفیداسیون نیکل خالص با گاز "SO2" برای دو مکانیزم کنترل کننده "کنترل مخلوط" و "کنترل نفوذ داخلی و خارجی" در دمای ۸۷۶ K

مجدور خطای مدل مزت در حالت کنترل مخلوط ۶۶/۶۸۳ بدست آمد که نشان می‌دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و نفوذ خارجی" است شکل (۱۰). مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است [۲۲].

۴-۶ شبیه‌سازی سرعت واکنش احیاء سولفید کبالت با اکسید کلسین در دمای ۸۷۶ K

بر طبق بررسیهای انجام شده در مورد سرعت واکنش احیاء سولفید کبالت با اکسید کلسین در دمای ۸۷۶ K نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۱۰) می‌باشد. با شبیه‌سازی سرعت احیاء سولفید کبالت با نرم‌افزار GSR.EXE، حداقل

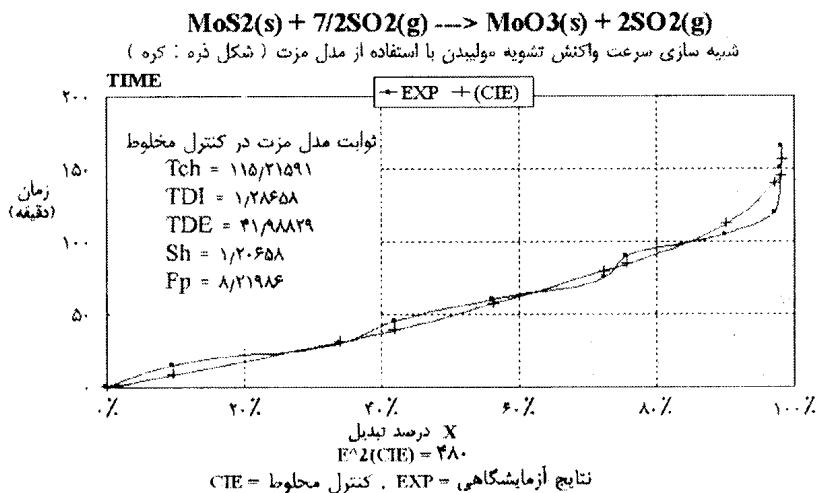


شکل ۱۰- شبیه سازی سرعت واکنش احیاء کبالت با اکسید کلسین، با مکانیزم کنترل کننده مخلوط "واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و خارجی" در دمای ۸۷۶K

GSR.EXE، حداقل مجدور خطای مدل مزت در حالت کنترل مخلوط ۴۸۰ بدست آمد که نشان می‌دهد مکانیزم کنترل کننده سرعت، "واکنش شیمیایی، نفوذ داخلی و نفوذ خارجی" است شکل (۱۱).

۵-۶- شبیه‌سازی سرعت واکنش تشویه مولیبدن

بر طبق بررسیهای انجام شده در مورد سرعت واکنش تشویه مولیبدن نمودار درصد تبدیل با زمان بصورت شکل (۱۱) می‌باشد. با شبیه‌سازی سرعت تشویه مولیبدن با نرم‌افزار



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

زمان بدون بعد برای کنترل کننده فقط توسط نفوذ داخلی	$P_{Fg}(x)$	مکانیزم بدست آمده مشابه با مقاله ارائه شده در این زمینه است [۲۳].
زمان بدون بعد برای کنترل کننده فقط توسط نفوذ خارجی	$q_{Fg}(x)$	
۷- نتیجه گیری		
شعاع ذره کروی (قطعه کروی)	r	۱- مدل مزت برای شبیه سازی سرعت واکنش جامدات فشرده با گاز مناسب بوده و قابلیت پیش بینی مکانیزم و معادله سرعت اکثر واکنشهای گاز- جامد (مانند اکسیداسیون و سولفیداسیون و...) را داراست.
شعاع اولیه ذره کروی	R_0	۲- طراحی مدل مزت بگونه ای است، که بر خلاف مدل های قبلی مطرح شده در این زمینه به جنس ماده واکنش کننده و گاز بستگی ندارد. زیرا مدل براساس قانون عمل جرم و قوانین تجربی فیک می باشد.
سطح جبهه واکنش برحسب مترمربع	$S(r)$	۳- با اصلاحاتی در نرم افزار می توان به کمک عدد شروود و مدول تیله، ثابت سرعت و ضریب نفوذ گاز را محاسبه کرد.
سطح خارجی ذره برحسب مترمربع	$S(r_0)$	۴- برای تأیید کامل نرم افزار نیاز است که واکنشهای زیادی با نرم افزار بررسی شود.
$Sh^* = \frac{h_D \cdot F_g \cdot V_g}{D_g \cdot A_g}$ عدد شروود برای ذره		
زمان برحسب ثانیه	T	
زمان واکنش برای کنترل کننده واکنش شیمیایی برحسب ثانیه	t_{eh}	
زمان واکنش برای کنترل کننده نفوذ داخلی برحسب ثانیه	t_{Di}	
زمان واکنش برای کنترل کننده نفوذ خارجی برحسب ثانیه	t_{DE}	
حجم ذره برحسب مترمکعب	V_g	نمادها
درصد تبدیل	X	A_g سطح خارجی یک ذره برحسب مترمربع
دانسیته واکنش کننده B	ρ_B	B ضریب استکیومتری واکنش کننده B
$\Phi^2 = \frac{k \cdot V_g}{2 \cdot D_g \cdot A_g}$ مدول تیله برای دانه		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 مولهای برحسب $\frac{mole}{Sec}$
		Fg فاکتور شکل برای ذره
		$g_{Fg}(x)$ زمان بدون بعد برای کنترل کننده فقط توسط واکنش شیمیایی
		h_D ضریب انتقال جرم برحسب $\frac{m}{Sec}$
		k ثابت سرعت برحسب $\frac{m}{Sec}$
		n درجه واکنش برای گاز
		n_B تعداد مولهای واکنش کننده B
		M_B جرم مولکولی ماده B

مراجع

- [۱] علی رسولی ، شبیه سازی الگوهای سینتیکی سولفیداسیون قطعات در دماهای بالا ، دانشگاه تربیت مدرس تهران و دانشگاه صنعتی شریف، بهار ۱۳۷۵.
- [2] Kh. Sadrnezhad, 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] Szekeley 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.

- Electrochemical Parameters by the Noli 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 °C", 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 °C 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 Molybdate", Shaheed Chamran University, Ahvaze (1989).
- [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 Wiley 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] Noli, G. rocchini, "The Determination of