

تأثیر پدیده های انتقال بر رفتار واکنش احیاء هیدروژنی سولفید مس در مجاورت آهک*

بهادر ابول پور^(۱)محمد مهدی افصیحی^(۲)

چکیده احیاء مستقیم سولفید مس به وسیله هیدروژن و در مجاورت آهک، روشی است که در مقایسه با فرآیند متداول تولید مس از مزایای زیادی مانند کمتر بودن تعداد مراحل عملیاتی و عدم آلوده سازی محیط به گاز سمی SO_2 برخوردار است. در این کار تحقیقاتی یک مدل ریاضی جهت شبیه سازی واکنش ارائه شده که در آن تأثیر تغییرات ساختاری قرص و غیرهمدمای بودن محیط واکنش لحاظ شده است. در این مدل معادلات موازنه جرم و انرژی جهت بدست آوردن توزیع غلظت و دما درون قرص بصورت توابعی از زمان و مکان حل شده اند و از مدل گاز آلوده جهت تشریح نفوذ گاز در درون قرص استفاده شده است. روابط ریاضی حاکم بر این مدل در حقیقت تعمیمی از مدل دانه ای است که برای بیش از یک واکنش به کار رفته است. در این تحقیق پیش بینی مدل از رفتار واکنش با داده های تجربی مربوط به عوامل دما، مقدار آهک، تخلخل اولیه و ضخامت قرص مقایسه شده و در نهایت نتایج به دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این کار، دانه های آهک متخلخل و متشکل از ریزدانه های غیرمتخلخل در نظر گرفته شده و این فرض باعث شده تا نتایج مدل به داده های تجربی نزدیکتر شود.

واژه های کلیدی مس، سولفید مس، آهک، احیاء، مدل سازی، تغییرات ساختاری، واکنش غیرهمدمای.

Effect of Transport Phenomena on the Hydrogen Reduction of Cuprous Sulfide in the Presence of Lime

B. Abolpour

M. Mehdi Afsahi

Abstract

Direct hydrogen reduction of cuprous sulfide in the presence of lime is a method which has many advantages such as fewer operating stages and no SO_2 pollution in comparison with the conventional methods to produce Cooper's metal. A mathematical model for simulation of the reaction is presented in this paper, which contains effects of structural changes and also non-isothermal reactions. In this model, mass and heat balance equations have been solved as functions of time and location to obtain concentration and temperature distribution in the pellet, and dusty gas model have been used to describe diffusion of the gas in the pellet. Mathematical equations in this model are the generalized grain model which has been applied to more than one reaction. Finally, the data predicted from the model have been compared with those determined experimentally. Temperature, quantity of lime, initial porosity of the pellet, and pellet diameter are parameters that are used to validate the model. In this research, the grain of lime was assumed to be porous and made up of non porous sub-grains. Results of the model had better agreement with experimental data by this assumption.

Key Words Cooper, Cuprous sulfide, Lime, Reduction, Modeling, Structural Changes, Non-Isothermal Reaction

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۳/۳۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۰/۵/۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسوول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(۲) استادیار بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

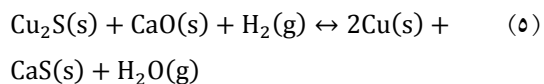
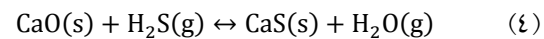
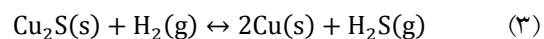
واکنش احیاء سولفیدهای فلزی در حضور آهک به کار برده شود. آنان از مدل هسته کوچک شونده (shrinking core model) برای هر دو دانه های جامد که نامتخلخل در نظر گرفته شده بودند استفاده و واکنش ها را از درجه اول و برگشت پذیر فرض کردند. فهیم و همکاران [2] مدل ریاضی ای ارائه دادند که یک واکنش متوالی رخ داده در یک قرص کروی متخلخل متشکل از دو نوع ذرات کروی با اندازه یکنواخت را توصیف می کرد. دانه های سولفید فلزی نامتخلخل ولی دانه های اکسید کلسیم متخلخل و متشکل از ریز دانه های (sub-grains) کروی نامتخلخل فرض شده و در نهایت یک مدل هسته کوچک شونده همراه با کنترل کننده بودن واکنش شیمیایی را در مدل خود بکار بردند. سوهن و وون [3] نیز مدلی ارائه دادند که مختص احیاء هیدروژنی سولفید مس در حضور آهک بود و رفتار سیستم مانند سرعت واکنش اجزاء و درجه تثبیت گوگرد (sulfur fixation) را پیش بینی می کرد. مدل آنها به خوبی قادر به پیش بینی رفتار واکنش نبود. به نظر آنها، از آنجا که آهک تازه، بخار آب و دی اکسید کربن را در حین آماده سازی قرص جذب می کرد، واکنش پذیری آهک تغییر یافته، باعث انحراف نتایج مدل از داده های تجربی می شد. آنها از طریق تطبیق نتایج مدل با داده های تجربی خود، پارامتر فرکانس برخورد تصحیح شده ای برای سرعت واکنش بدست آوردند. لازم به ذکر است که در هیچ یک از کارهای فوق اثر تغییر ساختار و یا اثر تغییر دمای قرص در حین واکنش لحاظ نشده است. خوش اندام و همکاران [4] در مدلسازی احیاء اکسید کبالت با گاز متان از حل عددی استفاده کرده و سپس با بکارگیری حل تحلیلی در شرایط حدی به ارزیابی مدل خود پرداختند. در مدل آنها، مانند موارد متعدد دیگر [5-7]، به مدلسازی واکنش گاز جامد در قرص متشکل از یک

مقدمه

فرآیند احیاء سولفید فلزات در حضور یک اکسید فلزی مطابق واکنش (۱) از دو واکنش تشکیل شده است.



در واکنش اول عمل احیاء صورت گرفته و فلز مورد نظر تولید خواهد شد. احیاء کننده می تواند هیدروژن، مونوکسید کربن و یا کربن باشد. ثابت تعادل احیاء سولفید فلزات با احیاء کننده های فوق عدد بسیار کوچکی است. به عبارت دیگر این قبیل واکنشها به سرعت به تعادل می رسند. اکسید فلزی در مجاورت ترکیب سولفیدی باعث جذب هر چه بیشتر H_2S شده و در نتیجه واکنش اول هر چه بیشتر به سمت راست هدایت خواهد شد. از طرف دیگر حضور ترکیب اکسید فلزی در قرص باعث می شود H_2S که یک گاز به شدت بد بو و مضر است، در قرص جامد تثبیت شده و به این طریق از انتشار این گاز به محیط اطراف جلوگیری به عمل آید. در صورتیکه سولفید مس جایگزین ترکیب سولفیدی و اکسید آهک جایگزین اکسید فلزی شود روابط (۳) تا (۵) حاصل خواهد شد.

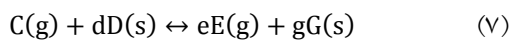
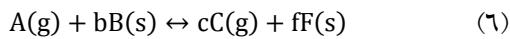


سوهن و راجامانی [1] مدلی ارائه دادند که یک واکنش گاز-جامد متوالی در قرصی متخلخل را توصیف می کرد. این مدل می توانست برای بررسی عملکرد

[10].

مدلسازی ریاضی

شرح مسئله. متغیرهای مسئله تابعی از فاصله از مرکز قرص کروی (r) و زمان (t) می باشند، اما بمنظور سهولت و تفسیر راحتتر نتایج، معادلات دیفرانسیل حاصل از موازنه جرم وانرژی به صورت بدون بعد حل خواهد شد. واکنش گاز-جامد (۳ و ۴) را می توان به شکل کلی زیر نوشت:



گاز A (هیدروژن) در میان ذرات جامد نفوذ کرده و با سولفید مس واکنش داده و گاز C (سولفید هیدروژن) تولید می شود که به سمت خارج قرص نفوذ می کند. هنگام خروج، گاز C با آهک واکنش داده و تولید گاز E (بخار آب) می کند. در نهایت بخار آب و سولفید هیدروژنی که واکنش نداده اند از قرص خارج خواهند شد. فرضیات این مدلسازی عبارتند از:

- ۱- توزیع دما به صورت ناپایدار و توزیع غلظت گونه های گازی در درون قرص به صورت شبه پایدار در نظر گرفته شده است [11,12].
- ۲- ضریب نفوذ مؤثر گازها در قرص برای تمام گونه ها یکسان ولی در طول واکنش مقدار آن تغییر می کند.
- ۳- از مقاومت نفوذ فیلمی در اطراف قرص صرف نظر شده است. با توجه به شدت جریان زیاد توده گازی که در آزمایشها بکار رفته، این فرض قابل قبول بوده [13] و موجب ساده شدن شرایط مرزی می شود.
- ۴- دانه های سولفید مس غیرمتخلخل، اما دانه های

نوع دانه پرداخته شده اما در این مقاله قرص متشکل از دو نوع دانه با ساختاری متفاوت می باشد که موجب پیچیدگی مضاعف مسئله می گردد. این پیچیدگی تا حدودی در برخی مقالات قبلی بررسی شده است [8,9].

تحقیق حاضر که بر پایه مدل دانه ای شکل گرفته، مدلسازی واکنش گاز-جامد متوالی (۵) را ارائه می کند که در قرصی متخلخل و متشکل از ترکیبی یکنواخت از ذرات سولفید مس و آهک رخ می دهد. در نهایت نتایج حاصل از مدلسازی، که در آن اثر تغییر ساختار قرص و همچنین توزیع دما در داخل قرص نیز لحاظ شده، با داده های تجربی بر اساس کاهش وزن نسبی و تثبیت گوگرد در قرص مقایسه گردیده است.

نحوه انجام آزمایشها

در این تحقیق هیچ گونه آزمایشی انجام نشده و برای ارزیابی مدل از داده های تجربی وون و سوهن [10] استفاده شده است. آنها آزمایشهای خود را با یک دستگاه وزن سنجی (TGA) انجام دادند. به این صورت که پس از تنظیم و کالیبره کردن ترازو، قرص کروی با قطر و نسبت اختلاط جامدات معین وزن و سپس آنرا در یک سبد سیمی از جنس پلاتین قرار داده و از یک بازوی ترازو آویزان کردند. هنگامی که کوره ی واکنش در محل خود نصب شد، محیط واکنش توسط وزش گاز هلیم از هوا تخلیه شده و همزمان تا دمای مورد نظر گرم می شود. در اثر اعمال حرارت در این مرحله رطوبت همراه با آهک خارج می گردد. پس از رسیدن کوره به دمای مورد نظر جریان هلیم جای خود را به هیدروژن داده و کاهش وزن نمونه در اثر واکنش آغاز خواهد شد و آزمایش تا زمانی که تغییر در وزن نمونه رخ می دهد، ادامه می یابد. توضیحات دقیق روند آزمایش را می توان در تحقیقات وون و سوهن یافت

$$\vartheta_2 = \frac{\alpha_D \rho_D k_2}{\exp(\omega_D/\lambda)} \left(C_C - \frac{C_E}{K_2} \right) \quad (13)$$

D_e ضریب نفوذ مؤثر گازها در قرص، C_C, C_A و C_E غلظتهای مولی گونه های گازی، ω_B و ω_D میزان تبدیل محلی جامدات واکنش دهنده B و D، ρ_B و ρ_D دانسیته مولی جامدات B و D، α_B و α_D کسرهای حجمی اشغال شده از قرص توسط جامدهای B و D، c و e ضرایب استوکيومتری، k_1 و k_1 ثوابت سرعت واکنش در جهت رفت و K_1 و K_1 ثوابت تعادل واکنشهای (۷ و ۶) می باشند. λ ثابتی است که مقادیر آن به صورت تابعی از زمان و از طریق آزمایش مشخص شده است [13]. همچنین k_e ضریب هدایت حرارتی، c_{p_e} ظرفیت گرمایی قرص و ΔH_i گرمای واکنش می باشند. معادلات بدون بعد موازنه جرم برای اجزاء گازی A و C (معادله ۱۴ و ۱۵) و موازنه بدون بعد انرژی (معادله ۱۶) برای یک المان دیفرانسیلی از قرص به صورت زیر ارائه می شود:

$$\psi_A - 2 F_p \delta_B^2 (1 - \omega_B) \psi_A + \frac{2 F_p \delta_B^2 \lambda}{\exp(\omega_D/\lambda)} \left[\frac{K_2}{K_1 (1+K_2)} \right] \psi_C = 0 \quad (14)$$

$$\nabla^{*2} \psi_C - \frac{2 F_p \delta_B^2 \lambda}{\exp(\omega_D/\lambda)} \psi_C + 2 F_p \delta_B^2 (1 - \omega_B) \left[\frac{K_1}{1+K_1} \right] \psi_A = 0 \quad (15)$$

$$\nabla^{*2} \theta - \xi \nabla^{**} \theta + \xi \sigma_B (1 - \omega_B) \psi_A + \frac{\xi \beta \lambda \sigma_B}{\exp(\omega_D/\lambda)} \psi_C = 0 \quad (16)$$

∇^{*2} عملگر لاپلاسیان (Laplacian operator) بر حسب فاصله بدون بعد (η) ، ∇^{**} مشتق نسبت به زمان بدون بعد (t^*) ، ψ_A و ψ_C غلظت بدون بعد گونه های گازی A و C، θ دمای بدون بعد، δ_B و $\hat{\sigma}_B$ مدولهای واکنش گاز-جامد تعمیم یافته (generalized gas-solid modulus) برای مواد جامد B و D و بیانگر سرعت

آهک متخلخل و متشکل از ریزدانه های غیرمتخلخل می باشند. این فرض برای محاسبه ضریب نفوذ نادرسن (Knudsen diffusivity) بکار می رود.

مدلسازی واکنش. واکنشهای (۳ و ۴) در جهت رفت نسبت به هیدروژن و سولفید هیدروژن از درجه اول بوده و بترتیب از سینتیک هسته زایی (nucleation kinetic) و مدل حفره (pore model) پیروی می کند [13,14]. با استفاده از فرضیات انجام شده، شکل ریاضی مسئله را می توان توسط موازنه انرژی و موازنه مولی گونه های گازی به صورت زیر بیان نمود:

$$D_e \nabla^2 C_A - \vartheta_1 = 0 \quad (8)$$

$$D_e \nabla^2 C_C + c \vartheta_1 - \vartheta_2 = 0 \quad (9)$$

$$D_e \nabla^2 C_E + e \vartheta_2 = 0 \quad (10)$$

$$k_e \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} - \vartheta_1 \Delta H_1 - \vartheta_2 \Delta H_2 = c_{p_e} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (11)$$

لازم به توضیح است که اگر چه ضریب نفوذ مؤثر در برنامه کامپیوتری یک ترم متغیر بوده و مقدار آن در هر حلقه به دلیل تغییرات ساختاری قرص به روز می شود ولی برای بدون بعد کردن روابط فوق و نیز به منظور کاهش زمان اجرای برنامه، ترم D_e در روابط فوق، خارج از ترم لاپلاسیان و به صورت مستقل از مکان در نظر گرفته شده است. در روابط فوق ϑ_1 و ϑ_2 سرعت واکنشهای (۳ و ۴) در واحد حجم قرص هستند که از روابط (۱۲ و ۱۳) محاسبه می شوند.

$$\vartheta_1 = \alpha_B \rho_B k_1 (1 - \omega_B) \left(C_A - \frac{C_C}{K_1} \right) \quad (12)$$

$$\delta_B = \frac{V_p}{A_p} \left[\frac{\alpha_B \rho_B F_p k_1}{2 D_e} \left(1 + \frac{1}{K_1} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

$$\delta_D = \gamma \beta \delta_B^2 \left[\frac{K_1(1+K_2)}{K_2(1+K_1)} \right] \quad (25)$$

$$\sigma_B = \frac{-\alpha_B \rho_B \Delta H_1}{b c_p T_b} \quad (26)$$

$$\sigma_D = \gamma \sigma_B \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \quad (27)$$

$$\xi = \frac{b k_1 (C_{Ab} - C_{Cb} / K_1)}{\alpha_e \left(\frac{A_p}{F_p V_p} \right)^2} \quad (28)$$

C_{Cb} و C_{Ab} غلظت گازهای A و C در توده گاز، a ، b و d ضرایب استوکیومتری، V_p و A_p حجم و سطح قرص و D_e نفوذپذیری مؤثر است که فرض شده برای تمام گازها برابر باشد. زمان و فاصله بدون بعد در جهت شعاع قرص و تبدیلیهای کلی جامدات B و D (X_D و X_B) به صورت زیر تعریف می شوند:

$$t^* = b k_1 (C_{Ab} - C_{Cb} / K_1) t \quad (29)$$

$$\eta = \frac{A_p r}{F_p V_p} \quad (30)$$

$$X_B = \frac{\int_0^1 \alpha_B \eta^{F_p-1} \omega_B d\eta}{\int_0^1 \alpha_B \eta^{F_p-1} d\eta} \quad (31)$$

$$X_D = \frac{\int_0^1 \alpha_D \eta^{F_p-1} \omega_D d\eta}{\int_0^1 \alpha_D \eta^{F_p-1} d\eta} \quad (32)$$

میزان پیشرفت واکنش با کاهش وزن نسبی قرص (نسبت کاهش وزن لحظه ای به وزن اولیه) بیان می شود. کسری از H_2S تولید شده از واکنش (۳) که توسط CaO در هر لحظه از زمان بدام افتاده با تثبیت گوگرد بصورت تئوری (F_{Model}) و درجه نهایی تثبیت گوگرد در پایان واکنش که متکی به داده های تجربی

واکنش شیمیایی نسبت به سرعت نفوذ در درون قرص، σ_B و σ_D مدولهای حرارتی (thermal modulus) مواد جامد B و D، ξ نسبت سرعت واکنش (۳) به نفوذپذیری حرارتی (α_e) در داخل قرص و F_p ضریب شکل (shape factor) قرص می باشد. معادلات بدون بعد موازنه مولی گونه های گازی (معادلات ۱۴ و ۱۵) از ترکیب معادلات مربوط به موازنه بعد دار این گونه ها (معادله های ۸ تا ۱۰) بدست آمده اند. به این ترتیب که معادله (۱۴) برابر است با معادله (۸)، منهای معادله (۹) ای که بر K_1 تقسیم شده است. همچنین معادله (۱۵) برابر است با معادله (۹)، منهای معادله (۱۰) ای که بر K_2 تقسیم شده است. سرعتهای محلی (local rates) واکنشهای (۶ و ۷) را می توان در فرم بدون بعد زیر نوشت:

$$\frac{\partial \omega_B}{\partial t^*} = (1 - \omega_B) \psi_A \quad (17)$$

$$\frac{\partial \omega_D}{\partial t^*} = \frac{\beta \lambda}{\exp(\omega_D / \lambda)} \psi_C \quad (18)$$

نسبت فعالیت دو جامد واکنش دهنده (β)، غلظتهای بدون بعد (ψ) گونه های گازی A و C، نسبت مولی دو جامد در قرص (γ)، مدولهای واکنش گاز-جامد تعمیم یافته (δ_i) و سایر پارامترهای بدون بعد بصورت زیر تعریف می شوند:

$$\theta = \frac{T}{T_b} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{d k_2}{b k_1 \lambda} \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{b \alpha_D \rho_D}{d \alpha_B \rho_B} \quad (21)$$

$$\psi_A = \frac{C_A - C_C / K_1}{C_{Ab} - C_{Cb} / K_1} \quad (22)$$

$$\psi_C = \frac{C_C - C_E / K_2}{C_{Ab} - C_{Cb} / K_1} \quad (23)$$

$$T - T_b = \frac{[D_e(\Delta H_1 + \Delta H_2)]}{k_e} (C_A - C_{A_b}) \left(\frac{1}{-\psi_A} \right) \quad (39)$$

با توجه به اینکه در رابطه فوق C_A و ψ_A توابعی از η و t^* می باشند، دمای درون قرص نیز به صورت تابعی از η و t^* بدست می آید. حد بالایی و پایینی حالات پایدار مربوط به ناحیه های کنترل کنندگی نفوذ و واکنش شیمیایی است. در این نواحی، تحلیل واکنشهای گاز جامد با راحتی بیشتری صورت می گیرد. در حالتی که نفوذ کنترل کننده باشد، نفوذ گاز واکنش دهنده از سطح بسمت مرکز قرص به آهستگی صورت گرفته و سرعت نفوذ گاز واکنش دهنده با نرخ انجام واکنش برابر خواهد شد. در این شرایط در تمامی نقاط داخلی قرص ψ_A تقریباً برابر صفر گردیده و بنابراین $(1 - \psi_A)$ از معادله (37) حذف می گردد. در طرف دیگر چنانچه در ناحیه کنترل کنندگی واکنش شیمیایی قرار داشته باشیم، سرعت نفوذ گاز واکنش دهنده در مقایسه با سرعت واکنش بالا بوده و این به این معناست که غلظت این گاز در درون قرص برابر با مقدارش در توده جریان گاز در خارج قرص است. بنابراین در این شرایط در تمامی نقاط داخلی قرص ψ_A تقریباً برابر واحد می گردد و در نتیجه دما نیز برابر با دمای توده گاز خواهد بود.

اثر تغییر ساختار قرص در اثر پیشرفت واکنش. بدلیل اختلاف دانسیته مواد جامد محصول و واکنش دهنده، اندازه ذرات و متعاقباً تخلخل و ضریب نفوذ مؤثر قرص در طی واکنش تغییر می کند. شعاع هسته واکنش نداده (unreacted core) دانه های B و ریزدانه های D از روابط زیر محاسبه می شوند.

$$r_{B_c} = r_{B_0}(1 - \omega_B)^{1/F_B} \quad (40)$$

در پایان هر آزمایش وزن سنجی است ($F_{Experimental}$) از روابط زیر تعیین می شوند (M_S و M_0) در این روابط وزنهای اتمی اکسیژن و گوگرد می باشند).

$$W = \frac{\alpha_B \rho_B M_B X_B \left(1 - \frac{F_{M_F}}{b M_B}\right) + \alpha_D \rho_D M_D X_D \left(1 - \frac{g M_G}{d M_D}\right)}{\alpha_B \rho_B M_B + \alpha_D \rho_D M_D} \quad (33)$$

$$F_{Model} = \gamma \frac{X_D}{X_B} \quad (34)$$

$$F_{Experimental} = 1 - \left[\frac{(M_B + \gamma M_D) W_{end} - M_0}{M_S} \right] \quad (35)$$

g و f ضرایب استوکیومتری هستند. معادلات (18-16) به همراه شرایط مرزی و اولیه زیر که با فرض (3) ساده شده اند، چهار چوب مسئله را تعیین می کنند.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{\partial \psi_A}{\partial \eta} = \frac{\partial \psi_C}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 0 \quad (36)$$

$$\theta = 1, \psi_A = 1, \psi_C = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 1 \quad (37)$$

$$\theta = 1, \omega_B = \omega_D = 0 \quad \text{at} \quad t^* = 0 \quad (38)$$

رفتار واکنشهای غیرهمدما میان جامدات متخلخل و گازها بسیار پیچیده بوده و اعمال برخی فرضیات ساده کننده موجب آسانتر شدن تحلیل این گونه فرایندها خواهد شد. مهمترین مشخصه غیرهمدما در این گروه از واکنشها ناپایداری رفتار آنها می باشد. در صورتی که ذرات جامد به اندازه کافی کوچک باشند می توان از توزیع دما در درون آنها صرف نظر نمود. در حالتی که توزیع دما و غلظت گونه های گازی درون قرص شبه پایدار باشند می توان از رابطه تحلیلی زیر جهت محاسبه توزیع دما با استفاده از توزیع غلظت گاز واکنش دهنده درون قرص استفاده کرد [15]:

یک حفره را به نفوذ گاز در گازی دیگر با اندازه متناظر با اندازه ذرات جامد تشبیه می کند، روابط زیر بدست می آید:

$$D_{Ak,B} = \frac{3}{32 n_{d,B} r_{d,B}^2 (1+\pi/8)} \left(\frac{8 \bar{R} T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

$$D_{Ak,D} = \frac{3}{32 n_{d,D} r_{d,D}^2 (1+\pi/8)} \left(\frac{8 \bar{R} T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

که $D_{Ak,D}$ و $D_{Ak,B}$ ضرایب نفوذ نادرین گاز A در مواد جامد B و D ، n_d و r_d تعداد و شعاع متوسط دانه ها و ریزدانه های جامد و \bar{R} ثابت عمومی گازها است. برای محاسبه ضریب نفوذ متوسط نادرین یک گاز درون قرصی شامل دو نوع جامد متفاوت، می توان از رابطه ویلکی (Wilke) استفاده کرد [18]. با استفاده از این رابطه نفوذ متوسط نادرین در قرص بصورت زیر محاسبه می گردد [19]:

$$D_k = D_{Ak,D} D_{Ak,B} \left[\frac{1 + \left(\frac{d}{b} \right)^2}{D_{Ak,D} + D_{Ak,B} \left(\frac{d}{b} \right)^2} \right] \quad (47)$$

چون توزیع حفره ها درون قرص به صورت یکنواخت (mono-dispersed) است، ضریب نفوذ مؤثر می تواند از رابطه زیر محاسبه گردد [20]:

$$D_e = \varepsilon^2 (D_{H_2-H_2O}^{-1} + D_k^{-1})^{-1} \quad (48)$$

حل عددی

جهت مدلسازی مسئله برنامه ای در نرم افزار کامپیوتری MATLAB کدنویسی شد. رویه حل مسئله در شکل (۱) و داده های لازم که در آغاز برنامه باید وارد شوند، در جدول (۱) نشان داده شده است. توضیحات دقیقتر در مورد حل عددی مسئله در ادامه ارائه شده است.

حجم و سطح مخصوص قرص، تعداد ذرات و کسرهای حجمی اولیه قرص که توسط مواد جامد B و

$$r_{Dc} = r_{D0} (1 - \omega_D)^{1/FD} \quad (41)$$

F_D و F_B ضریب شکل، r_{D0} و r_{B0} شعاع هسته و r_{Bc} و r_{Dc} شعاع هسته واکنش نداده دانه های B و ریزدانه های D اند. موازنه مولی دانه های B و ریزدانه های D به سهولت ساده شده و شعاع متغیر این ذرات از روابط زیر بدست می آید:

$$r_B = \left[\frac{f \rho_B (r_{B0}^{F_B} - r_{Bc}^{F_B})}{b \rho_F (1 - \varepsilon_F)} + r_{Bc}^{F_B} \right]^{1/F_B} \quad (42)$$

$$r_D = \left[\frac{g \rho_D (r_{D0}^{F_D} - r_{Dc}^{F_D})}{d \rho_G (1 - \varepsilon_G)} + r_{Dc}^{F_D} \right]^{1/F_D} \quad (43)$$

با فرض ثابت ماندن حجم قرص در طی واکنش، تخلخل قرص از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$\varepsilon = 1 - \left[(1 - \varepsilon_0) \times \frac{(r_B/r_{B0})^{F_B} + (r_D/r_{D0})^{F_D} \times \alpha_D/\alpha_B}{1 + \alpha_D/\alpha_B} \right] \quad (44)$$

چون غلظت H_2S بسیار کم است، می توان فرض کرد که تنها دو گاز هیدروژن و بخار آب در قرص وجود دارند. با توجه به قطبیت آب، ضریب نفوذ مولکولی دو جزیی ($D_{H_2-H_2O}$) از فرمول اسلاتری (Slattery) و بیرد (Bird) [16] محاسبه می شود. به دلیل قطبیت بودن آب در صورت استفاده از رابطه چپمن انسکوگ (Chapman Enskog) برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی، مانند آنچه که آقایان سوهن و وون [3] انجام داده اند، خطای قابل توجهی در محاسبات وارد خواهد شد. هنگامی که متوسط پویش آزاد (mean free path) مولکولی گاز بزرگتر از قطر متوسط حفره ها باشد، ضریب نفوذ نادرین (D_k) اهمیت پیدا کرده و می توان مقدار آنرا از مدل گاز-غبار آلود ماسون (Mason dusty gas model) محاسبه کرد [17]. با استفاده از این مدل که نفوذ یک گاز در

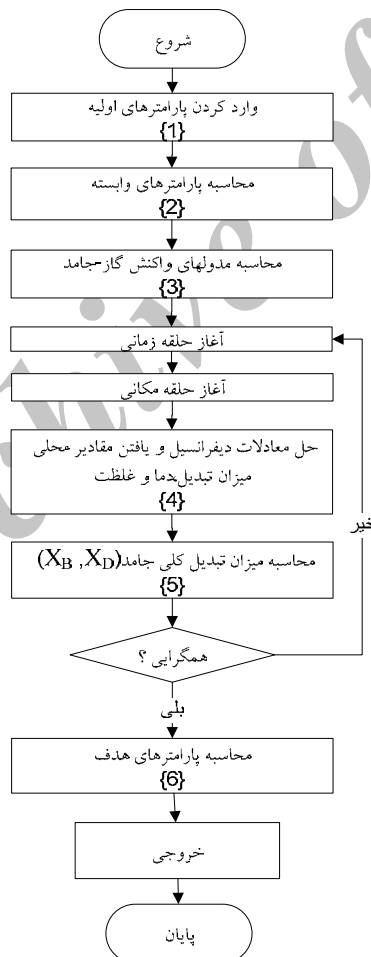
ثوابت تعادل $(K_1 = 6.46 \exp(\frac{-11970}{T}))$ و $(K_2 = 1.101 \exp(\frac{7261}{T}))$ به صورت توابعی از دما قابل محاسبه می‌باشند. حال می‌توان نسبت واکنش پذیری مواد جامد و زمان بدون بعد را محاسبه کرد. مدولهای واکنش گاز-جامد تابع متغیرهای دما، نسبت اختلاط مواد جامد، ضخامت و تخلخل اولیه قرص هستند. اثر این متغیرها بر روی مدولها در جدول (۲) نشان داده شده است.

داده های لازم که در آغاز برنامه باید وارد شوند، در جدول (۱) لیست شده اند.

D اشغال شده اند، کمیتهای ساختاری ای هستند که باید مقادیر آنها از طریق اندازه گیری مشخص شود. نفوذپذیری اولیه (D_{e0}) نیز با شعاع اولیه ذرات و تخلخل اولیه قرص از معادلات (۴۵-۴۸) محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. λ بصورت تجربی [13] و C_{Ab} از قانون گاز ایده آل مشخص می‌گردد. ثوابت سرعت واکنش های (۳و۴) با روابط زیر محاسبه می‌شوند [13,14].

$$k_1 = 4.085 \times 10^6 \exp\left(\frac{-11070}{T}\right) \quad (۴۹)$$

$$k_2 = 2.867 \times 10^7 \exp\left(\frac{-9160}{T}\right) \quad (۵۰)$$



شکل ۱ رویه حل معادلات مدل توسط برنامه کامپیوتری

جدول ۱ داده های ورودی به برنامه

| | | | | | | | | |
|--------|---------------|---------------------------------------|--------|--------------|--|----------|--|----------------------------|
| ۰/۰۳۵۲ | ρ_B | دانسیتته اجزاء ($\frac{mol}{cm^3}$) | ۲/۰۲ | M_A | جرم مولکولی اجزاء ($\frac{gr}{mol}$) | متغیر | T_b | دما |
| ۰/۰۶۰۶ | ρ_D | | ۱۵۹/۱۶ | M_B | | ۰/۸۲ | P | فشار (<i>bar</i>) |
| ۰/۱۴۱ | ρ_F | | ۵۶/۰۸ | M_D | | ۳۳/۲ | T_{CA} | دمای بحرانی |
| ۰/۰۳۵۹ | ρ_G | | ۱۸/۰۱ | M_E | | ۶۴۷/۳ | T_{CE} | گونه‌های گازی (<i>k</i>) |
| متغیر | γ | نسبت اختلاط مواد جامد | ۶۳/۵۷ | M_F | ۱۲/۹۷ | P_{CA} | فشار بحرانی گونه‌های گازی (<i>bar</i>) | |
| | | | ۷۲/۱۴ | M_G | ۲۲۱/۳۹ | P_{CE} | | |
| ۲ | Γ_{B0} | شعاع اولیه دانه ها | ۰/۰۸۵ | ϵ_F | تخلخل نهایی | ۳ | F_B | ضریب شکل دانه‌ها |
| ۰/۱۱ | Γ_{D0} | (μm) | ۰ | ϵ_G | درون دانه ها | ۳ | F_D | |
| متغیر | Γ_P | شعاع قرص | متغیر | ϵ_0 | تخلخل اولیه قرص | ۳ | F_P | ضریب شکل قرص |

جدول ۲ مقادیر ضریب نفوذ و مدولهای واکنش گاز- جامد بر حسب متغیرهای فرآیندی

| δ_{D0} | δ_{B0} | محاسبه شد در مرجع [۳] | | | محاسبه شده در این کار | | | تخلخل اولیه قرص | قطر قرص (cm) | γ | دما ($^{\circ}C$) |
|---------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------|----------|---------------------|
| | | $D_{H_2-H_2O}$ ($\frac{cm^2}{sec}$) | D_{k0} ($\frac{cm^2}{sec}$) | D_{e0} ($\frac{cm^2}{sec}$) | $D_{H_2-H_2O}$ ($\frac{cm^2}{sec}$) | D_{k0} ($\frac{cm^2}{sec}$) | D_{e0} ($\frac{cm^2}{sec}$) | | | | |
| ۹/۰۸۶ | ۴/۲۵۳ | ۶/۳۳۴ | ۰/۹۷۹ | ۰/۰۹۹ | ۱۷/۹۶۶ | ۱/۴۹ | ۰/۱۶۱ | ۰/۳۴۲ | ۰/۸۲۹ | ۳ | ۶۰۰ |
| ۹/۹۷ | ۵/۴۰۳ | ۶/۹۳۴ | ۱/۱۱۸ | ۰/۱۱ | ۲۰/۴۶ | ۱/۵۲۳ | ۰/۱۶۲ | ۰/۳۳۸ | ۰/۸۲۹ | ۳ | ۶۵۰ |
| ۱۰/۲۶۷ | ۵/۸۱۱ | ۷/۶۱۴ | ۰/۹۵۷ | ۰/۱۱۴ | ۲۳/۱۴ | ۱/۶۳۶ | ۰/۲۰۶ | ۰/۳۶۷ | ۰/۸۲۹ | ۳ | ۷۰۰ |
| ۱۴/۰۱۸ | ۸/۰۱۸ | ۸/۳۷۱ | ۱/۰۷۹ | ۰/۱۰۷ | ۲۶/۰۱ | ۱/۵۹۴ | ۰/۱۶۷ | ۰/۳۳۴ | ۰/۸۲۹ | ۳ | ۷۵۰ |
| ۶/۴۲۸ | ۳/۶۳۸ | ۷/۶۱۴ | ۱/۸۱۸ | ۰/۳۴ | ۲۳/۱۴ | ۱/۹۹۹ | ۰/۴۲۷ | ۰/۴۸۲ | ۰/۸۲۷ | ۳ | ۷۰۰ |
| ۵/۳۰۵ | ۳/۰۰۲ | ۷/۶۱۴ | ۲/۲۰۱ | ۰/۴۸۱ | ۲۳/۱۴ | ۲/۲۰۶ | ۰/۵۶۸ | ۰/۵۳۱ | ۰/۸۲۷ | ۳ | ۷۰۰ |
| ۸/۱۲ | ۷/۹۶ | ۷/۶۱۴ | ۰/۹۵۷ | ۰/۰۶ | ۲۳/۱۴ | ۳/۵۱۲ | ۰/۲۱۶ | ۰/۲۶۶ | ۰/۸۲ | ۱ | ۷۰۰ |
| ۱۰/۳۱۷ | ۷/۱۵۱ | ۷/۶۱۴ | ۱/۵۵ | ۰/۱۲۷ | ۲۳/۱۴ | ۱/۹۹۷ | ۰/۱۸۲ | ۰/۳۱۵ | ۰/۸۲ | ۲ | ۷۰۰ |
| ۱۲/۴۵۲ | ۶/۱۰۳ | ۷/۶۱۴ | ۰/۹۵۷ | ۰/۱۰۳ | ۲۳/۱۴ | ۱/۳۵۶ | ۰/۱۵۵ | ۰/۳۴۸ | ۰/۸۲ | ۴ | ۷۰۰ |
| ۸/۲۸۴ | ۴/۶۸۸ | ۷/۶۱۴ | ۱/۷۷ | ۰/۱۲۷ | ۲۳/۱۴ | ۱/۵۸۳ | ۰/۱۷۷ | ۰/۳۴۶ | ۰/۶۱۱ | ۳ | ۷۰۰ |
| ۱۱/۱۱۲ | ۶/۲۸۹ | ۷/۶۱۴ | ۱/۵۹۸ | ۰/۱۵۷ | ۲۳/۱۴ | ۱/۵۸۱ | ۰/۱۷۶ | ۰/۳۴۵ | ۰/۸۱۶ | ۳ | ۷۰۰ |
| ۱۲/۶۴۳ | ۷/۱۵۵ | ۷/۶۱۴ | ۱/۷۲۲ | ۰/۱۷۳ | ۲۳/۱۴ | ۱/۵۹۵ | ۰/۱۸۴ | ۰/۳۵۱ | ۰/۹۵۳ | ۳ | ۷۰۰ |

بدست آمده بترتیب با روش صریح، اولر، پیشرو و مرکزی به صورت عددی حل و مقادیر ψ_A ، ψ_C ، ω_B و ω_D در η ها و t^* های مختلف تعیین شد. در هر گام زمانی مقادیر جدید ضریب نفوذ موثر و همچنین دما

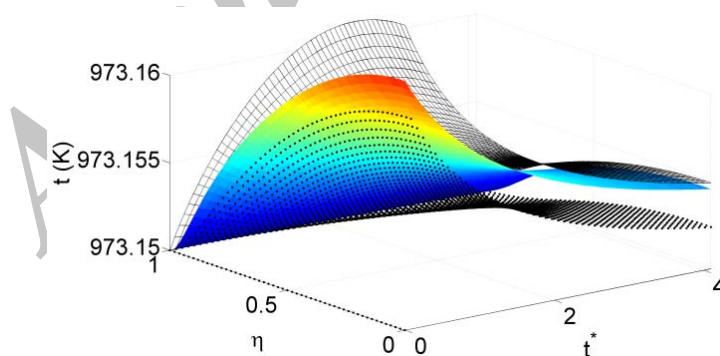
پنجاه گام زمانی و مکانی برابر و ثابت جهت محاسبات عددی در نظر گرفته شد. مشتقات مرتبه اول و دوم، معادلات دیفرانسیل (۱۸-۱۴)، با روش تفاضل محدود به معادلات جبری تبدیل شده و معادلات

مسئله می‌توان از شرایط شبه پایدار برای موازنه انرژی استفاده کرد اما با توجه به موقعیت سطح مشبک و توزیع دمای موجود، کنترل کنندگی فرآیند توسط نفوذ و یا واکنش شیمیایی دور از واقعیت بنظر می‌رسد و این واکنش در ناحیه ای بین این دو حد رخ می‌دهد. شکل (۳) تغییرات شعاع هسته واکنش نداده ذرات، شعاع ذرات، تخلخل قرص و در نهایت ضریب نفوذ مؤثر را نسبت به زمان و مکان بدون بعد نشان می‌دهد. همان طور که در شکل‌های (۱ و ۲) دیده می‌شود غیرهمدمای بودن واکنش تأثیری بر نتایج مدل نمی‌گذارد اما تغییرات ساختاری اثر قابل ملاحظه ای بر روی نتایج مدل دارد که نمی‌توان آن را نادیده گرفت. فاکتور Z (نسبت حجم مولی محصول جامد به جامد واکنش دهنده) برای واکنش‌های (۳) و (۴) به ترتیب برابر با 0.6824 برای Cu_2S و 1.6888 برای CaO می‌باشد.

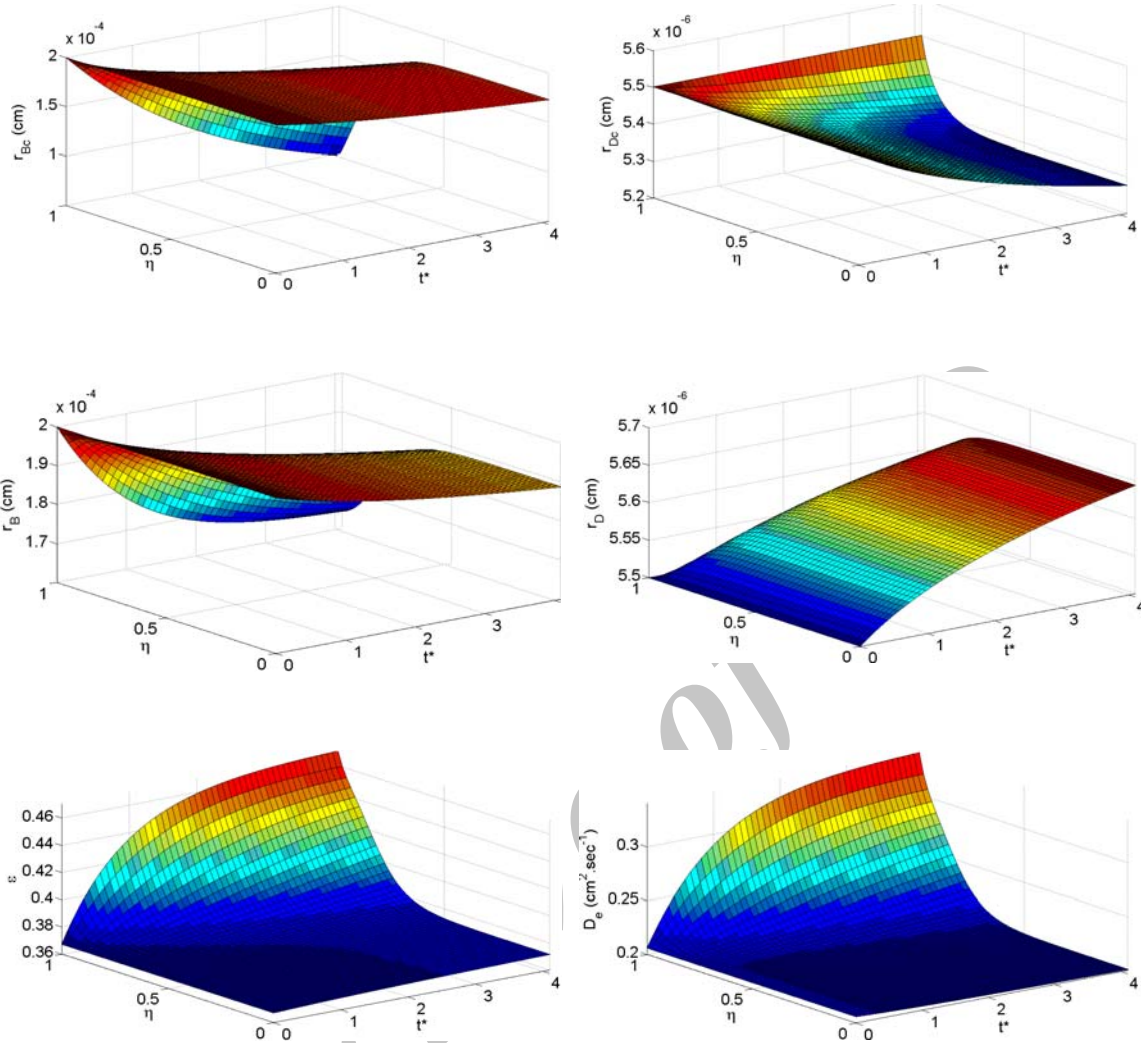
محاسبه می‌شود. در این مرحله میزان تبدیل کلی برای مواد جامد B و D در هر t^* با بکار گیری قانون انتگرال گیری سیمپسون (Simpson) محاسبه و در نهایت میزان گوگرد تثبیت شده و میزان کاهش وزن نسبی قرص از روابط (۳۳) تا (۳۵) محاسبه می‌گردد.

ارزیابی مدل

در شکل (۲) توزیع دمای حاصل از حل عددی معادله دیفرانسیل مربوط به موازنه انرژی ناپایدار، معادله (۱۶)، (که در این شکل با نقطه نشان داده شده است)، حل تحلیلی موازنه انرژی شبه پایدار، معادله (۳۹)، (که در این شکل با سطح رنگی نشان داده شده است) و همچنین حل تحلیلی این معادله با فرض کنترل کنندگی نفوذ (که در شکل با سطح مشبک نشان داده شده است) با یکدیگر مقایسه شده اند. همانطور که در این شکل دیده می‌شود نقاط و سطح رنگی به هم خیلی نزدیک هستند که بیانگر این موضوع است که برای این



شکل ۲ توزیع دمایی حاصل از حل عددی (نقاط)، تحلیلی (سطح رنگی) و تحلیلی با فرض کنترل کنندگی نفوذ (شبکه) موازنه انرژی در دمای 700°C برای توده گاز و قرص با ضخامت 0.829 cm و η معادل ۳



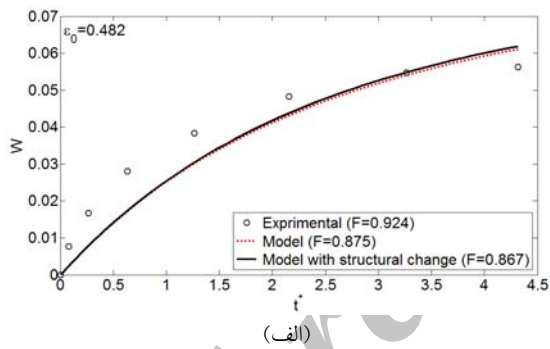
شکل ۳ حساسیت پارامترهای ساختاری به تغییر ساختار قرص در دمای ۷۰۰°C برای توده گاز و قرص با ضخامت ۰/۸۲۹ cm و γ معادل ۳

نتایج و بحث

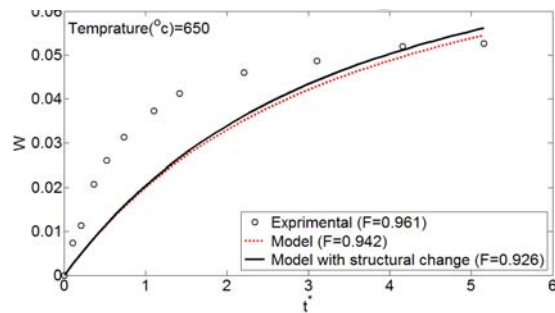
شکل‌ها F میزان تثبیت گوگرد در پایان واکنش است. در شکل‌های (۷-۴) مقدار بدست آمده برای این کمیت در نتیجه مدلسازی، با مقدار تجربی آن در پایان واکنش مقایسه شده است.

اثر دما، تخلخل اولیه، مقدار آهک و ضخامت قرص. دما، نسبت اختلاط مواد جامد، اندازه قرص و تخلخل اولیه قرص پارامترهایی هستند که به صورت نشان داده شده در شکل‌های (۷-۴) بر روی شدت واکنش و میزان تثبیت گوگرد اثر می‌گذارند. توجه شود که در این

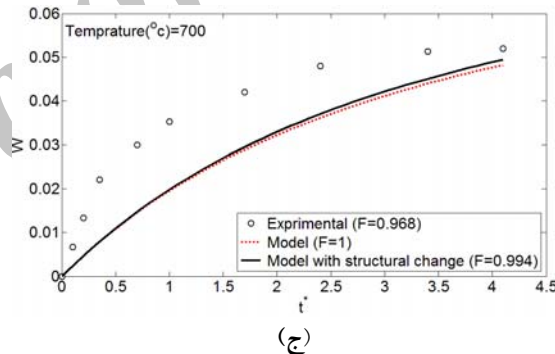
واکنش مورد نظر جزو دسته بندی واکنشهای پیچیده (complex reactions) به شمار می رود و از آنجا که پارامترهای زیادی بر روی یک واکنش پیچیده اثر می گذارد، تعجب آور نیست که پیش بینی مدل کاملاً منطبق بر داده های آزمایشگاهی نباشد. با این دیدگاه می توان بیان کرد که نتایج پیش بینی مدل تطبیق قابل قبولی با داده های تجربی دارد. از آنجا که در آزمایشهای صورت گرفته جهت بررسی اثر ضخامت قرص، متوسط اندازه ذرات سولفید مس ۹۰ میکرون می باشد (در حالیکه در سایر آزمایشها این اندازه ۴۰ میکرون بوده و ثابت سرعت بکاربرده شده برای واکنش (۱) نیز از این اندازه حاصل شده است.) [10] سرعت واقعی واکنش در این حالات متفاوت با مقدار ذکر شده بوده و انحراف موجود میان نتایج مدل با داده های تجربی در شکل (۷) ناشی از این مسئله است [3].



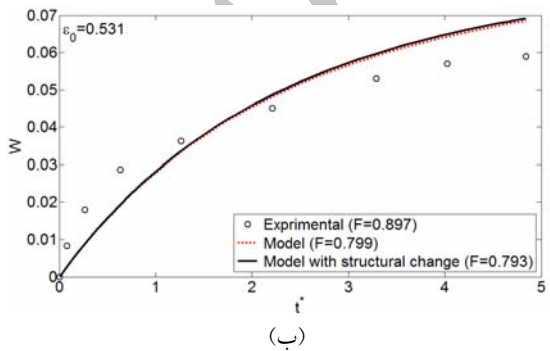
(الف)



(ب)



(ج)

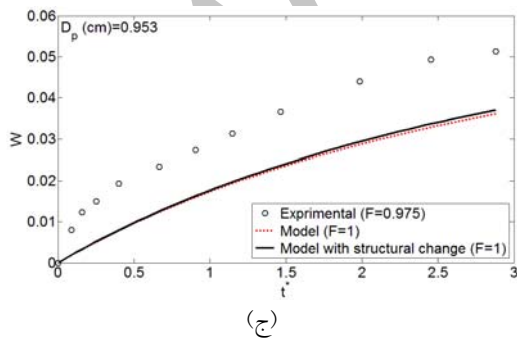
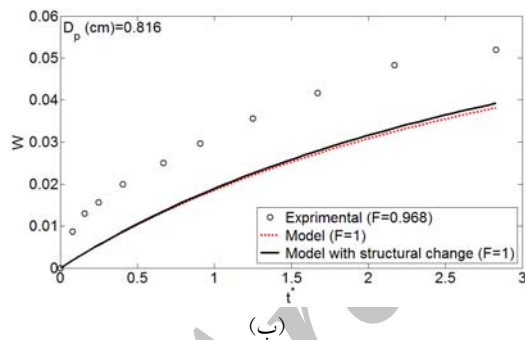
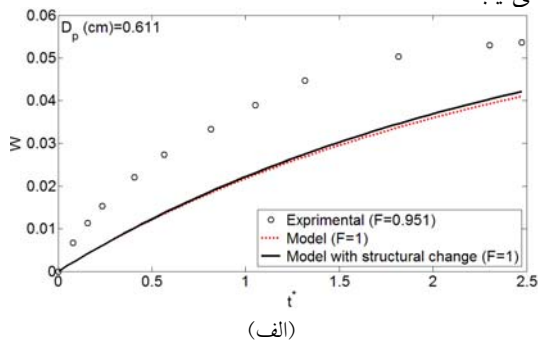


(د)

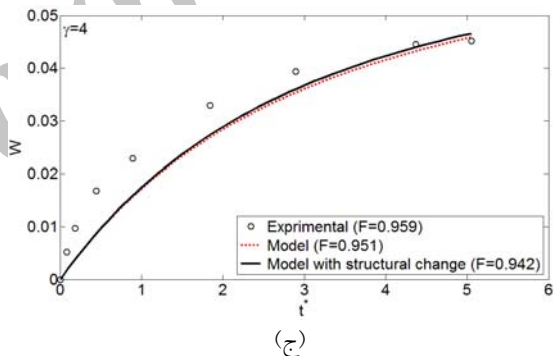
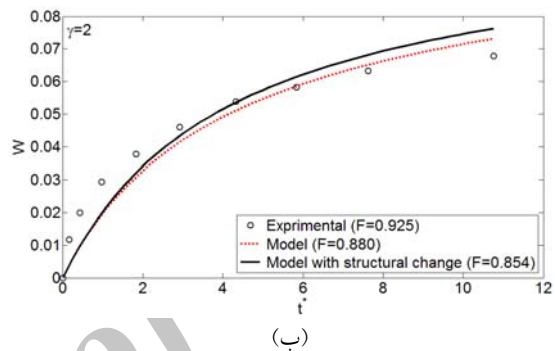
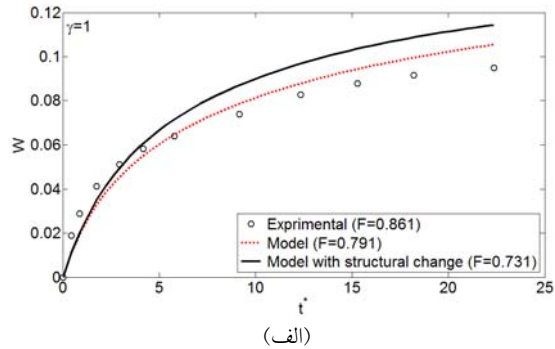
شکل ۵ مقایسه پیش بینی مدل و داده های تجربی [10] در دمای ۷۰۰ °C، قرص با ضخامت ۰/۸۲۷ cm و γ معادل ۳
 الف) دمای ۶۰۰ °C (ب) دمای ۶۵۰ °C (ج) دمای ۷۰۰ °C
 الف) تخلخل اولیه قرص ۰/۴۸۲ (ب) تخلخل اولیه قرص ۰/۵۳۱

شکل ۴ مقایسه پیش بینی مدل و داده های تجربی [10] برای قرص با ضخامت ۰/۸۲۹ cm و نسبت ۳ برای اختلاط مواد جامد
 الف) دمای ۶۰۰ °C (ب) دمای ۶۵۰ °C (ج) دمای ۷۰۰ °C
 د) دمای ۷۵۰ °C

آن توسط CaO می گردد. شکل های (۴ ج و ۶) برای مقادیر مختلف از نسبت اختلاط مواد جامد ارائه شده است. برای مقادیر استوکیومتری آهک، دستیابی سولفید هیدروژن به آهک باقی مانده دشوار است و نتیجتاً میزان تثبیت گوگرد پایین خواهد بود. با توجه به شکل های (۴ ج و ۷) افزایش ضخامت قرص باعث مقاومت بیشتر در برابر نفوذ و در نتیجه کاهش سرعت واکنش می شود. در این حالت به دام افتادن H_2S محتمل تر شده و بنابراین میزان تثبیت گوگرد افزایش می یابد.



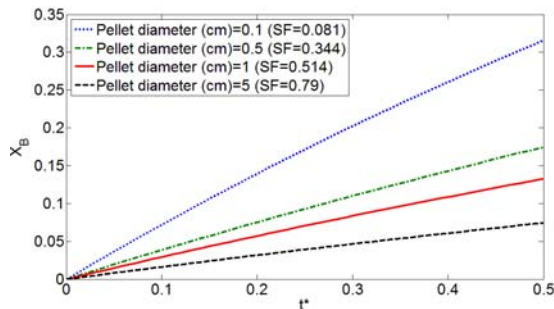
شکل ۷ مقایسه پیش بینی مدل و داده های تجربی [10] در دمای $700^{\circ}C$ و γ معادل ۳ (الف) قرص با ضخامت 0.611 cm (ب) قرص با ضخامت 0.816 cm (ج) قرص با ضخامت 0.953 cm



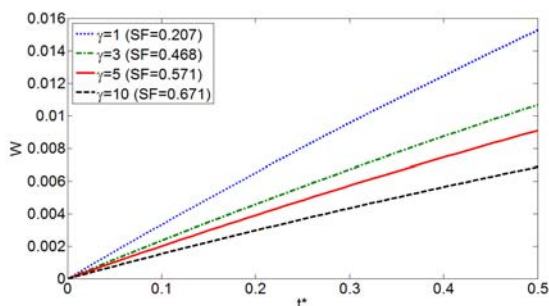
شکل ۶ مقایسه پیش بینی مدل و داده های تجربی [۱۰] در دمای $700^{\circ}C$ و قرص با ضخامت 0.82 cm (الف) γ معادل ۱ (ب) γ معادل ۲ (ج) γ معادل ۴

درضمن از آنجا که آهک تازه، بخار آب و دی اکسید کربن را در حین آماده سازی قرص جذب می کند، واکنش پذیری آهک تغییر یافته، باعث انحراف نتایج مدل از داده های تجربی می شود.

شکل های (۴ ج و ۵) نشان می دهند که افزایش تخلخل اولیه قرص موجب افزایش سرعت احیاء، تسریع سرعت نفوذ H_2S و در نتیجه کاهش بدام افتادن



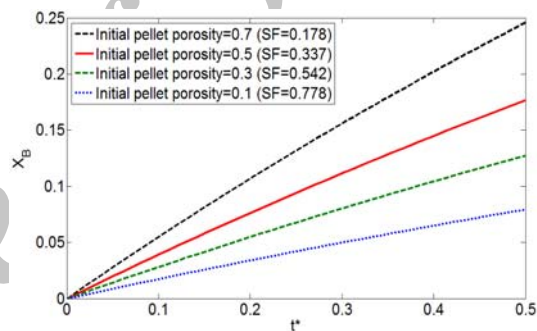
شکل ۱۰ پیش‌بینی مدل در ضخامت‌های مختلف قرص



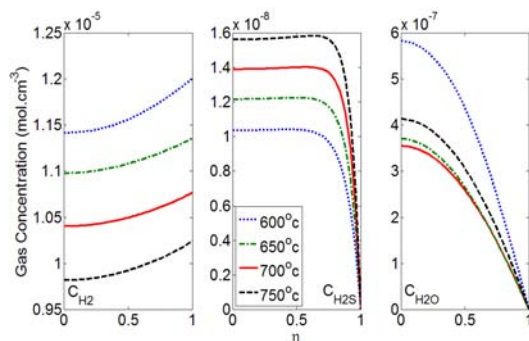
شکل ۱۱ پیش‌بینی مدل در نسبت‌های مختلف اختلاط مواد جامد

شکل (۸) توزیع غلظت پیش‌بینی شده از گونه‌های گازی را در یک زمان مشخص (۱۰۰۰ ثانیه) نشان می‌دهد. به دلیل کوچک بودن غلظت تعادلی H_2S ، غلظت H_2S درون قرص در مقایسه با H_2 و H_2O بسیار پایین است. در دماهای پایین (مقادیر کوچکتر از δ_B)، نفوذ گونه‌های گازی سریعتر از سینتیک واکنش شیمیایی رخ داده، غلظت H_2 درون قرص، تقریباً یکنواخت و نزدیک به غلظت آن در جریان توده گاز خارج از قرص می‌باشد. غلظت H_2S نیز شبه یکنواخت و برابر با غلظتش در جریان توده گاز است. بر عکس در دماهای بالاتر (مقادیر بزرگتر از δ_B) اثر نفوذ H_2 بیشتر شده و تغییرات بیشتر غلظت هیدروژن درون قرص را نتیجه می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌گردد، افزایش تخلخل اولیه قرص به دلیل کم شدن مقاومت نفوذ، موجب افزایش میزان تبدیل سولفید مس و به دلیل خروج آزادانه تر H_2S باعث کاهش تثبیت

پیش‌بینی مدل برای شرایط خاص. در شکل‌های (۱۱) - (۸) پیش‌بینی مدل در شرایط خاص که امکان انجام آنها در آزمایشگاه وجود ندارد ارائه شده است. نتایج مدل برای پیش‌بینی کاهش وزن نسبی قرص، میزان تبدیل جامد B و میزان تثبیت گوگرد درون قرص با ضخامت $0.829/$ سانتی متر، تخلخل اولیه 0.367 و $\gamma=3$ در دمای 700 درجه سانتیگراد ارائه شده است. پس از گذشت 1000 ثانیه از شروع واکنش، در هر یک از این شکلها تنها یکی از پارامترهای مذکور تغییر داده شده و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شده اند.



شکل ۸ اثر دما بر توزیع غلظت گونه‌های گازی درون قرص



شکل ۹ اثر تخلخل اولیه قرص بر میزان تبدیل سولفید مس

ارائه شد. این مدل برای احیاء هیدروژنی سولفید مس در حضور آهک به کار گرفته شده و نتایج حاصل از مدلسازی در مورد تاثیر عوامل مختلف بر میزان تبدیل سولفید مس و همچنین بر میزان تثبیت گاز واسطه در جامد با داده های تجربی مقایسه گردید. به دلیل پیچیده بودن واکنش، پیش بینی مدل انحراف نسبی از داده های تجربی داشت که پس از لحاظ کردن تغییرات ساختاری قرص، این نتایج بهبود پیدا کرد. اثر تغییر ساختار از طریق محاسبه تغییرات اندازه ذرات و متعاقب آن تغییرات تخلخل قرص و ضریب نفوذ موثر گاز واکنش دهنده درون قرص در مدلسازی اعمال شد. دیده شد که افزایش دما، نسبت اختلاط مولی مواد جامد و ضخامت قرص موجب افزایش تثبیت گوگرد می شوند، در حالیکه افزایش ضخامت قرص سرعت واکنش را کاهش می دهد. این مدل در آینده می تواند جهت بهینه سازی پارامترهای ساختاری قرص برای واکنشهای متوالی به کار رود.

گوگرد شده است. همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده می شود، افزایش اندازه قرص تا یک حد معین تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی تثبیت گوگرد داشته و بیشتر از این حد شدت این اثر کاهش می یابد. با افزایش اندازه قرص، به دلیل زیاد شدن مقاومت نفوذ، سرعت واکنش کاهش میابد. با توجه به اینکه Cu_2S ترکیب محدود کننده واکنش است و با واکنش دادن هر مولکول Cu_2S یک مولکول اکسیژن از قرص خارج می گردد، با افزایش CaO (افزایش γ) میزان کاهش وزن نسبی قرص کاهش می یابد. همانگونه که در شکل (۱۱) مشاهده می شود با افزایش γ احتمال بدام افتادن H_2S و در نتیجه میزان تثبیت گوگرد درون قرص افزایش یافته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش یک مدل ریاضی برای توصیف واکنش گاز-جامد متوالی روی داده در یک قرص متخلخل

مراجع

1. Sohn, H. Y., and Rajamani, K., "Successive gas-solid reaction in a porous pellet: Application to the reaction of metal sulfides in the presence of lime", *Chem. Eng. Sci.*, 32, pp. 1093-1101, (1977).
2. Fahim, M. A., Wakao, N., and Ford, J. D., "Gas-Solid reactions I: A grain-cell model for complex reactions", *Can. J. Chem. Eng.*, 56, pp. 725-729, (1978).
3. Sohn, H. Y., and Won, S., "Successive gas-solid reaction model for the hydrogen reduction of cuprous sulfide in the presence of lime", *Metall. Trans. B*, 16, pp. 645-661, (1985).
4. Khoshandam, B., Kumar, R.V, and Jamshidi, E., "Simulation of non-catalytic gas-solid reactions: application of grain model for the reduction of cobalt oxide with methane", *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 114, pp. 10-20, (2005).
5. Niksar, A., and Rahimi, A., "A study on deviation of noncatalytic gas-solid reaction models due to heat effects and changing of solid structure", *Powder Technology*, 193, pp. 101-109, (2009).
6. Patisson, F., and Ablitzer, D., "Physicochemical and thermal modelling of the reaction between a porous pellet and a gas", *Powder Technology*, 128, pp. 300-305, (2002).
7. Afshar Ebrahimi, A., Ale Ebrahim, H., and Jamshidi, E., "Solving partial differential equations of gas-solid reactions by orthogonal collocation", *Comput. Chem. Eng.*, 32, pp. 1746-1759, (2008).

8. Afsahi, M.M., Abolpour, B., Kumar, R.V., and Sohrabi, M., "Modeling of non-catalytic hydrogen reduction of molybdenum disulfide in the presence of lime, by complex multi-step gas-solid reactions", *Min. Pro. Ext. Metal. Rev.*, Accepted, (2011).
9. Abolpour, B., Afsahi, M.M., Sohrabi, M., and Kumar, R.V., "Successive non-catalytic gas-solid reactions modeling for the hydrogen reduction of metal sulfides mixed with lime", *7th Int. Chem. Eng. Cong. Exhibition*, Kish, Iran, (2011).
10. Won, S., and Sohn, H.Y., "Hydrogen reduction of Cu_2S in the presence of lime", *Trans. Inst. Min. Metall. C*, pp. 140-145, (1985).
11. Bischoff K.B., "Accuracy of the pseudo-steady-state approximation for moving boundary diffusion problems", *Chem. Eng. Sci.*, 18, pp. 711-713, (1963).
12. Luss, D., "On the pseudo steady state approximation for gas solid reactions", *Can. J. Chem. Eng.*, 46, pp. 154-156, (1968).
13. Won, S., and Sohn, H.Y., "Kinetics of the reaction between hydrogen sulfide and lime particles", *Metall. Trans. B*, 16, pp. 163-168, (1985).
14. Sohn, H.Y., and Won, S., "Intrinsic kinetic of the hydrogen reduction of Cu_2S ", *Metall. Trans. B*, 16, pp. 831-839, (1985).
15. Szekely, J., Evans, J.W., and Sohn, H.Y., "*Gas-Solid Reactions*", Academic Press, New York, pp. 108-175, (1976).
16. Slattery, J.C., and Bird, R.B., "Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases", *AIChE J.*, 4, pp. 137-142, (1958).
17. Mason, E. A., Malinauskas, A. P., and Evans, R. B., "Flow and diffusion of gases in porous media", *J. Chem. Phys.*, 46, pp. 3199-3216, (1967).
18. Wilke, C. R., "Estimation of liquid diffusion coefficients", *Chem. Eng. Prog.*, 45, pp. 218-224, (1949).
19. Abolpour, B., Afsahi, M.M., and Kumar, R.V., "A Theoretical Model for Calculating the Effective Diffusivity of Gases in A Porous Pellet Composed of Two Different Grains", *7th Int. Chem. Eng. Cong. Exhibition*, Kish, Iran, (2011).
20. Wakao, N., and Smith, J.M., "Diffusion in catalyst pellets", *Chem. Eng. Sci.*, 17, PP. 825-834, (1962).
21. Kelley, K.K. "Contribution to the data on theoretical metallurgy", *XV. Bull. U. S. Bur. Mines*. 601, p. 525, (1962).
22. Rosenqvist, T., "A thermodynamic study of the reaction $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$ and the desulphurization of liquid metals with lime", *J. Metals*, 3, pp. 535-540, (1951).