



بررسی تغییرات ساختاری در جامد واکنش دهنده در واکنش های گاز-جامد غیرکاتالیستی

مرزوق دریایی لنگه^۱، حسن هاشمی پوررفسنجانی^{۲*}

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

واکنش های گاز-جامد غیرکاتالیستی واکنش هایی هستند که در آن ساختار جامد متخلخل با پیشرفت واکنش تغییر می کند. تغییر ساختار به سبب مواردی نظیر مصرف جامد، تولید محصول جامد و تفاوت در حجم مولی جامد واکنش دهنده و جامد محصول می باشد. در این تحقیق برای در نظر گرفتن تغییر ساختار در جامد، مدل دانه ای اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته است. به سبب همراه بودن واکنش، نفوذ، انتقال حرارت و تغییر ساختار، مدل سیستم پیچیده است و موازنه جرم و انرژی آن منجر به دستهای از معادلات پاره ای غیرخطی کوپل شده می شود. روش های تقریبی تنها برای حالت پایا و شبه پایا ارائه شده است. به سبب پیچیدگی، تاکنون برای حالت غیرپایا حلی ارائه نشده است. واکنش کربونا سیون اکسید کلسیم در شرایط غیرهمدمای غیرپایا مدل سازی گردید و نتایج حاصل از حل عددی با نتایج تجربی مقایسه شد، خطای بدست آمده برای دماهای ۱۰۲۳، ۹۷۳، ۹۲۳ کلوین به ترتیب ۵/۸، ۵، ۴/۲ بود که نشان دهنده دقت خوب مدل می باشد. سپس تغییرات ساختاری جامد طی واکنش بررسی گردید. با پیشرفت واکنش و در نتیجه بزرگ شدن ذرات، تخلخل کاهش و دانسیته افزایش یافته است. با بدست آمدن توزیع دما ثابت شد به سبب ابعاد کوچک قرص، فرض همدمای می تواند در این واکنش مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی

واکنش های گاز-جامد، غیرکاتالیستی، تغییرساختار، غیرپایا، غیرهمدمای، مدل دانه ای اصلاح شده.

نکات برجسته پژوهش

- لحاظ اثر تغییرات ساختاری در مدل سازی واکنش های گاز-جامد غیرکاتالیستی.
- مدل سازی در حالت غیرپایا و غیرهمدمای.
- بررسی تغییرات دمایی سیستم.

*پست الکترونیکی عهده دار مکاتبات: h-hashemipour@uk.ac.ir



۱- مقدمه

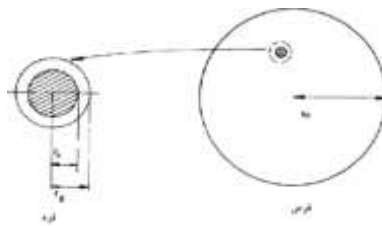
واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی دارای اهمیت ویژه در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی، معدنی هستند. تا اواخر دهه ۱۹۶۰ محققان عموماً جامد واکنش‌دهنده را به صورت یک محیط متراکم بدون تخلخل فرض می‌نمودند. اما در سال‌های اخیر توجه بیشتری به واکنش جامدات متخلخل شده است. بر همین اساس مدل‌های مختلفی نظیر مدل واکنش حجمی، مدل دانه‌ای و مدل حفره اتفاقی برای توصیف رفتار این واکنش‌ها ارائه شده است [۱].

بر اساس مدل دانه‌ای، جامد به صورت قرص متخلخل در نظر گرفته می‌شود که خود از ذرات غیرمتخلخل کوچک‌تر تشکیل شده است [۲]. مدل دانه‌ای نمی‌تواند اثر تغییرات ساختاری جامد را در نظر بگیرد. در نتیجه، مدل دانه‌ای اصلاح‌گردید و مدل دانه‌ای اصلاح‌شده جهت در نظر گرفتن این اثر معرفی شده است [۳]. در مدل دانه‌ای اصلاح‌شده، با در نظر گرفتن تفاوت در حجم مولی جامد واکنش‌دهنده و جامد محصول، تغییرات ساختاری در مدل‌سازی لحاظ می‌شود [۴]. محققان بسیاری مانند جمشیدی و آل‌ابراهیم^۱ [۵] به‌تازگی و پورهیت^۲ [۶] خوش‌اندام و راماکاندران [۷] مدل دانه‌ای اصلاح‌شده را برای تفسیر واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی مورد استفاده قرار داده‌اند.

در مدل‌سازی واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی همراه با تغییر ساختار تاکنون برای حالت غیرهمدمای غیرپایا حلی ارائه نشده است. در این تحقیق مدل دانه‌ای اصلاح‌شده با در نظر گرفتن تغییرات ساختاری و در شرایط غیرپایا و غیرهمدمای برای پیش‌بینی رفتار واکنش‌های گاز-جامد مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- طرح مساله و مفاهیم اولیه موردنیاز

نمایی شماتیک از مدل دانه‌ای در شکل نشان داده شده است (شکل شماره ۱)، در این مدل فرض می‌شود که قرص کروی متشکل از ذرات غیرمتخلخل هم‌اندازه باشد که با نفوذ واکنش‌دهنده گازی به درون قرص و رسیدن به سطح ذرات واکنش انجام می‌شود. شکل کلی یک واکنش گاز-جامد را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



شکل ۱: نمایی شماتیک از مدل دانه‌ای

B جامد واکنش‌دهنده می‌باشد، با پیشرفت واکنش لایه‌ای متخلخل از محصول جامد حول هسته واکنش نداده رشد می‌کند. به سبب تفاوت در حجم مولی جامد واکنش‌دهنده و جامد محصول و تفاوت در ضریب استوکیومتری، در نتیجه‌ی تغییر شعاع، ذرات بزرگ و یا کوچک می‌شوند. این تغییر روی تخلخل جامد و نفوذ درون جامد تاثیرگذار خواهد بود [۴]. قرص کروی شکل و متخلخل است و در طول واکنش شکل و اندازه اولیه خود را حفظ می‌کند، ذرات جامد کروی شکل و

¹ Jamshidi and Ale Ebrahim

² Bhattacharya and Purohit



غیرمتخلخل هستند و در طول واکنش شکل کروی خود را حفظ می‌کنند اما شعاع آنها متغیر است.

۳- روابط ریاضی

موازنه جرم و انرژی برای سیستم قرص-ذره منجر به دسته‌ای از معادلات پاره‌ای غیرخطی کوپل شده به هم می‌شود که باید با روش‌های عددی حل شوند. معادله موازنه جرم و موازنه انرژی برای قرص به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_e(r) \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - r_A = \frac{\partial \varepsilon C_A}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 k_e(r) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + (-\Delta H) r_A = C_p \frac{\partial \varepsilon T \rho_p}{\partial t} \quad (3)$$

در معادله فوق C_A غلظت واکنش دهنده گازی، ε تخلخل قرص، D_e ضریب نفوذ موثر گاز درون قرص و r_A سرعت واکنش در قرص می‌باشد. می‌توان معادله سرعت واکنش در قرص را به صورت زیر نوشت [۸]:

$$r_A = \frac{3(1 - \varepsilon_0) r_c^2 k_s C_A}{r_0^3 \left[1 + \frac{r_c k_s}{D_p} \left(1 - \frac{r_c}{r_g} \right) \right]} \quad (4)$$

که ε_0 تخلخل اولیه قرص و r_0 شعاع اولیه ذرات می‌باشد. که D_p ضریب نفوذ درون ذرات و r_c شعاع هسته واکنش نداده می‌باشد که تغییرات آن از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{M w_B b k_s C_A}{\rho_B \left[1 + \frac{r_c k}{D_p} \left(1 - \frac{r_c}{r_g} \right) \right]} \quad (5)$$

k_s ثابت واکنش درجه اول است که معادله آن طبق رابطه آرنیوس بدست می‌آید. r_g شعاع هر ذره و ρ_p دانسیته‌ی قرص جامد است که تابعی از زمان و مکان درون قرص می‌باشند و معادلات آن را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$r_g = [r_c^3 + Z_v (r_0^3 - r_c^3)]^{1/3} \quad (6)$$

$$\rho_p = \left[r_c^3 \rho_B + (r_g^3 - r_c^3) \rho_G (1 - \varepsilon_G) \right] \frac{(1 - \varepsilon_0)}{r_0^3} \quad (7)$$

Z_v نسبت حجم مولی محصول جامد به حجم مولی جامد واکنش دهنده است و معادله آن به صورت زیر است:

$$Z_v = \frac{g \rho_B M w_G}{b \rho_G M w_B (1 - \varepsilon_G)} \quad (8)$$

در رابطه بالا ε_G تخلخل لایه محصول می‌باشد. ε تخلخل قرص تابعی از مکان و زمان می‌باشد و برای آن داریم [۹]:

$$\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} = \left(\frac{r_g}{r_0} \right)^3 \quad (9)$$

ضریب نفوذ موثر گاز درون قرص نیز با تغییر تخلخل تغییر می‌کند و تغییرات آن با رابطه زیر داده شده است [۱۰]:

$$D_e = \varepsilon^2 D \quad (10)$$

شرایط مرزی و اولیه نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$C_A = C_{A0}^g \quad \text{at } r = R_p \quad (11) \quad C_A = C_{A0}^i \quad \text{at } t = 0 \quad (14)$$

$$T = T_{A0}^g \quad \text{at } r = R_p \quad (12) \quad T = T_{A0}^i \quad \text{at } t = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (13) \quad r_c = r_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (16)$$

و رابطه زیر برای بدست آوردن میزان تبدیل کلی قرص قابل استفاده است:



$$X_B = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \left(1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^3\right) r^2 dr \quad (17)$$

۴- روش حل

مدل‌سازی ریاضی سیستم منجر به دسته‌ای از معادلات جبری و دیفرانسیلی پاره‌ای غیرخطی کوپل شده (معادلات ۱۷-۱) می‌شود که حل تحلیلی نداشته و باید با روش‌های عددی حل شوند. روش عددی مورد استفاده، روش تفاضل محدود و با استفاده از نرم‌افزار MATLAB بوده است. با حل معادلات، توزیع دما در قرص و میزان تبدیل جامد بدست می‌آید.

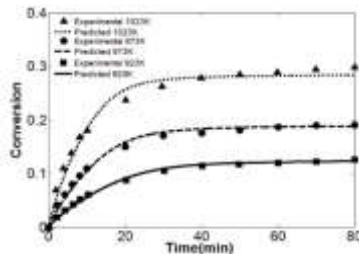
۵- نتایج و بحث

داده‌های تجربی مربوط به واکنش کربونات کلسیم با دی‌اکسید کربن [۱۱] برای مقایسه با نتایج این مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. متغیرهای فیزیکی و سینتیکی مورداستفاده در جدول زیر خلاصه شده است.

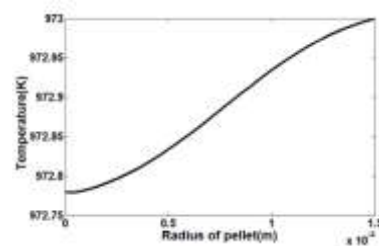
جدول ۱: متغیرهای فیزیکی و سینتیکی مورداستفاده [۷،۱۱]

۰/۰۰۳ (m)	شعاع قرص	۳۳۲۰ (kg/m ³) CaO	چگالی CaO	۲/۶۵ Zv	ΔH(kj/mol)	-۱۷۸/۸
۷ (μm)	شعاع ذرات	۲۸۰۰ (kg/m ³) CaCO ₃	چگالی CaCO ₃	فشار (atm)	تخلخل لایه محصول	۰/۲
۰/۴۵	تخلخل اولیه	۷۲ (kj/mol)	انرژی فعال‌سازی	کسر مولی CO ₂		

مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی با نتایج تجربی در دماهای مختلف رسم شده است (شکل شماره ۲) خطای بدست آمده برای دماهای ۱۰۲۳، ۹۷۳، ۹۲۳ کلوین به ترتیب ۵/۸، ۵، ۴/۲ بود که نشان‌دهنده دقت خوب مدل می‌باشد. با افزایش دما میزان تبدیل نیز افزایش یافته است که قابل انتظار است. از طرفی با گذشت زمان و با پیشرفت واکنش، لایه‌ای از محصول جامد حول ذرات ایجاد می‌شود که مقاومت نفوذ درون لایه محصول سبب می‌شود شیب تغییرات میزان تبدیل با زمان کاهش یابد. توزیع دمای درون قرص در یک زمان مشخص رسم شده است (شکل شماره ۳) سطح قرص در مجاورت گاز قرار دارد و دمای آن بیشتر است، دما از سطح به مرکز قرص روند کاهشی داشته است، از آنجا که ابعاد قرص کوچک است تغییرات دما چشم‌گیر نیست.

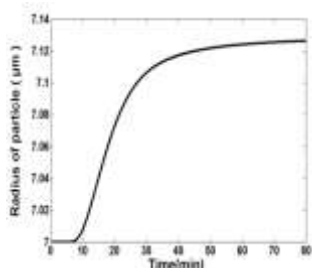


شکل ۲: مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی با نتایج تجربی

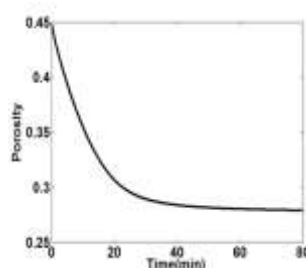


شکل ۳: توزیع دما در قرص بعد از ۴۰ دقیقه

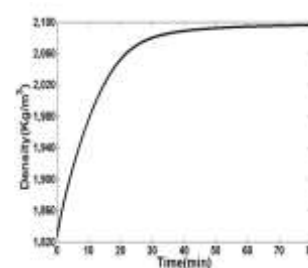
برای بررسی تغییرات ساختار جامد، تغییرات شعاع ذرات، تخلخل کلی و دانسیته جامد بررسی و نتیجه ارائه شده است (شکل شماره ۶-۴). از آنجا که Z_v بزرگتر از یک است همان‌گونه که انتظار می‌رود با پیشرفت واکنش شعاع ذرات افزایش داشته است و در نتیجه تخلخل کاهش و چگالی افزایش یافته است.



شکل ۴: تغییرات شعاع ذرات واقع در فاصله ۱mm از مرکز قرص



شکل ۵: تغییرات تخلخل قرص به زمان



شکل ۶: تغییرات دانسیته نسبت به زمان

۶- نتیجه گیری

در این مقاله به مدل سازی واکنش های گاز-جامد غیرکاتالیستی همراه با تغییر ساختار با مدل دانه ای اصلاح شده پرداخته شد، برای اولین بار سیستم به صورت غیرپایا و غیرهمدمای در نظر گرفته شد و معادلات حاصل از مدل سازی با روش های عددی حل گردید و نتایج حاصل از حل عددی با نتایج تجربی مقایسه شد. خطای بدست آمده برای دماهای ۱۰۲۳، ۹۷۳، ۹۲۳ کلوین به ترتیب ۵/۸، ۵، ۴/۲ بود که نشان دهنده دقت خوب و توانایی مدل در تفسیر رفتار واکنش دارد. مهم ترین پارامترهایی که مقدار آنها با تغییر ساختار تغییر می کند تخلخل، دانسیته، شعاع ذرات و ضریب نفوذ به درون قرص است که در حالت Z_V بزرگتر از یک با افزایش شعاع ذرات، تخلخل جامد کاهش و دانسیته ی جامد افزایش می یابد. با پیشرفت واکنش و ایجاد لایه محصول، مقاومت نفوذ درون جامد افزایش یافته و به تدریج منجر به متوقف شدن واکنش می شود. توزیع دما بدست آمده برای قرص نشان داد که به سبب کوچک بودن ابعاد سیستم فرض همدمای برای این سیستم برقرار است.

مراجع

- [1] Szekely, J., Evans, J.W, Sohn, H.Y., *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, New York, 1976.
- [2] Szekely, J., Evans, J.W., "A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary", *Chemical Engineering Science*, Vol. 25, pp. 1091-1100, 1970.
- [3] Garza-Garza, O., Dudukov, M.P., "Solution of models for gas-solid noncatalytic reactions by orthogonal collocation on finite elements with moving boundary", *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 6, pp. 131-139, 1982.
- [4] Prasannan, P. C., Ramachandran, P. A., Doraiswamy, L. K., "A Model for Gas-Solid Reactions with Structural Changes in The Presence of Inert Solids", *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, pp. 1251-1261, 1985.
- [5] Jamshidi, E., Ale Ebrahim, H., "A New Solution Technique for Gas-Solid Reactions with Structural Changes", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 859-864, 1999.
- [6] Bhattacharya, A., Purohit, P., "Predicting Reaction Rates for Non-Catalytic Fluid-Solid Reactions in Presence of Structural Changes in the Solid Phase", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 102, pp. 141-149, 2004.
- [7] Khoshandam, B., Ramachandran, V. K., Allahgholi, L., "Mathematical Modeling of CO₂ Removal using Carbonation with CaO: The Grain Model", *Korean Journal Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 3, pp. 766-776, 2010.
- [8] Dassori, C. G., Tierney, J. W., Shah, Y. T., "Transient Analysis of The Particle-Pellet Model with Structural Changes in The Solid Phase", *Sadhana*, Vol. 10, pp. 115-131, 1987.
- [9] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, Wiley Publishing, New York, 1999.
- [10] Wakao, N., Smith, J. M., "Diffusion in Catalyst Pellets", *Chemical Engineering Science*, Vol. 17, pp. 825-834, 1962.
- [11] Lee, D. K., Baek, I. H., Yoon, W. L., "Modeling And Simulation for The Methane Steam Reforming Enhanced By in Situ CO₂ Removal Utilizing The CaO Carbonation for H₂ Production", *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 931-942, 2004.