تاثیر اندازه ذرات اکسید روی بر احیای کربوترمی آن به کمک مطالعات تجربی و تئوری

محمد نوشه*[۱] و حسین خسروآبادی[۲]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده فنی و مهندسی، زنجان، ایران

[۲] دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده فیزیک، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۲/۱۳، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده:** ۱۳۹۳/۱۱/۲۶، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۱۳۹۳/۱۲/۶

چکیده: فرایند احیای کربوترمی به عنوان یکی از روش‌های صنعتی استخراج فلز روی از دیرباز مطرح بوده است. امروزه نیز بازیابی روی به روش احیای کربوترمی از غبار کوره‌های قوس الکتریکی مورد توجه بسیاری ازپژوهشگران قرار گرفته است. از آنجا که این فرایندیک واکنش مرزی حالت جامد (احیای مستقیم) بین ذرات اکسید روی و کربن محسوب می‌شود، لذا نرخ احیا به شدت به اندازه ذرات واکنش‌گرها حساس است. در این پژوهش اثر اندازه ذرات اکسید روی بر سینتیک فرایند به روش وزن‌سنجی حرارتی همدما بررسی شده است. همچنین به منظور تفسیر داده‌های تجربی بدست آمده، یک مدل ریاضی ارائه شده که انطباق قابل قبولی بر نتایج تجربی دارد. در ادامه تاثیر فاکتورهای نسبت فعالیت واکنش‌های درگیر در سیستم و نسبت مقداری واکنش‌گرها بر میزان تبدیل اکسید روی جامد پیش‌بینی شده است.

کلمات کلیدی: احیای کربوترمی، روی، سینتیک، مدل‌سازی ریاضی

Experimental/theoretical Study on the Effect of Particles Size on Carbothermal Reduction of ZnO

Mohammad Nusheh*[1] and Hossein Khosroabadi[2]

[1]Islamic Azad University, Department of Engineering, Zanjan, Iran
[2]Sharif University of Technology, Department of Physics, Tehran, Iran

Abstract: Carbothermal reduction process has been regarded as an industrial method for extraction of zinc metal since a long time ago. Moreover, recently recovery of zinc from electric arc furnace dust, by carbothermal process, has been considered by many researchers. Since this process involves a solid state boundary reaction (direct reduction) between zinc oxide and carbon particles, the reduction rate is very sensitive to the particle size of reactants. In this study, the effect of zinc oxide particle size on kinetics of process has been studied by isothermal gravimetric analysis technique. Furthermore, in order to interpret the obtained data, a mathematical model has been developed which is acceptably fitted to the experimental results.

Keywords: Carbothermal reduction, zinc, kinetics, mathematical modeling.

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی: زنجان، خیابان معلم، اعتمادیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان، تلفن: ۰۹۳۰۷۳۶۰۱۱۹، دورنگار: -، پیام‌نگار:m.nusheh@mail.iauz.ac.ir

۱- مقدمه

از دیرباز تا کنون کربن به عنوان یک عامل احیاگر ارزان و در دسترس مطرح بوده و به خوبی در احیای اکسیدهای فلزی مختلف به کار گرفته شده است. این در حالیست که مکانیزم واکنش کربوترمی همچنان پیچیده بوده و شامل واکنشهای غیرهمگن بین جامدات و بین جامدات و گازها می‌باشد.

از طرف دیگر، غبار حاصل از فرایند کوره قوس الکتریکی، که شامل مقادیر قابل توجهی از عناصر روی و آهن می‌باشد، به عنوان یک باطله خطرناک به دلیل حضور اندک عناصری نظیر سرب، کادمیم و کروم شش ظرفیتی در آن شناخته می‌شود. قابل قبول‌ترین روش جهت فراوری غبار، بازیابی عناصر ارزشمند آن به ویژه روی و آهن است. غبار کوره قوس الکتریکی حاوی ۲۰ الی ۳۰ درصد وزنی روی به شکل اکسید روی گزارش شده است [۱].

تحقیقات بی‌شماری جهت امکان‌سنجی فرایندهای بازیابی روی از غبار انجام شده است. به طور کلی، روی به صورت فلزی یا اکسیدی از فراوری غبار توسط عوامل احیایی نظیر کربن بازیابی می‌شود. در فرایند احیای کربوترمی اکسید روی، در ابتدا بخار روی و گاز CO طبق معادله (۱) در نقاط تماس اکسید روی و کربن تشکیل می‌شوند. از آنجا که این فرایند یک واکنش مرزی حالت جامد (احیای مستقیم) بین ذرات اکسید روی و کربن محسوب می‌شود، لذا نرخ احیا به شدت به اندازه ذرات و میزان فعالیت آنها حساس است.

معادله (۱)
$$ZnO(s)+C(s)=Zn(g)+CO(g)$$

نرخ کلی احیا با گسترش ناحیه مرزی بین ذرات اکسید روی و کربن افزایش یافته که این امر با ریز کردن اندازه ذرات اکسید روی یا کربن محقق می‌شود. در ادامه، واکنش‌ها از طریق واسطه‌های گازی (واکنش‌های ۲ و ۳) سهم عمده پیشرفت فرایند را به عهده خواهند داشت:

معادله (۲)
$$ZnO(s)+CO(g)=Zn(g)+CO_2(g)$$

معادله (۳)
$$CO_2(g)+C(s)=2CO(g)$$

هونگ و همکارانش [۲] سینتیک احیای کربوترمی اکسید روی را به روش وزن‌سنجی حرارتی غیرهمدما بررسی کرده و میزان انرژی اکتیواسیون را محاسبه نمودند. سعیدی و همکارانش [۳] نیز به کمک ماکروویو مخلوطی از کک و کنسانتره اکسیدی روی را حرارت داده و تاثیر پارامترهایی نظیر میزان و اندازه ذارت کربن را بر نرخ احیا بررسی کرده‌اند. چن و همکارانش [۸-۴]، احیای کربوترمی ترکیبات روی را در حضور افزودنی‌های مختلف بررسی کرده و اثر پارامترهایی نظیر فشار و نسبت گازهای حامل را بر سینتیک فرایند بررسی نموده‌اند.

همچنین پیکلز [۹] ترمودینامیک فرایندهای پیرومتالورژیکی که بر روی غبار کوره قوس الکتریکی انجام می‌گیرد را مطالعه کرده و ترکیب تعادلی مخلوط غبار قوس الکتریکی و کربن را در محدوده دمایی ۱۰۰۰ الی ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد به کمک مدل‌سازی محاسبه نموده است.

با وجود انجام مطالعات فراوان، پیچیدگی فرایند احیا درک صریح از مراحل مختلف درگیر در واکنش کلی را دشوار می‌سازد. در پژوهش حاضر، اثر اندازه ذرات اکسید روی بر فرایند احیای کربوترمی به روش وزن‌سنجی حرارتی همدما بررسی گردید. به منظور تفسیر داده‌های تجربی بدست آمده از این بررسی، از یک مدل ریاضی [۱۰] بهره گرفته شد و به کمک این مدل تاثیر پارامترهای موثر دیگر نظیر نسبت فعالیت واکنش‌های درگیر در سیستم و نسبت مقداری واکنش‌گرها بر میزان تبدیل اکسید روی جامد بررسی و پیش‌بینی شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

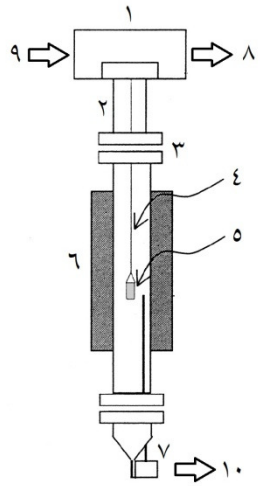
مخلوط مواد اولیه مورد نیاز از اختلاط پودر اکسید روی (۹۹/۹٪، شرکت واکو[1]) با اندازه ذرات ۰/۵ ، ۰/۲ و ۰/۰۵ میکرون و نیز پودر گرافیت (۹۸٪، شرکت واکو) با اندازه ذره ۴۵ میکرونبوسیله میکسر آزمایشگاهی تهیه شدند. جهت بررسی اثر اندازه ذرات اکسید روی بر سینتیک واکنش و نیز انطباق نتایج تجربی بر مدل ریاضی ارائه شده، می‌بایست مخلوط پودرهای اولیه را به شکل بریکت با قطر ۵ mm و ارتفاع ۵mm تبدیل نمود. بریکت‌ها با نسبت مولی (ZnO:C)۱:۲، تحت فشار ۱۰۰Mpa پرس شدند. این نمونه‌ها دارای وزن ۰/۲ ±۰/۰۵g می‌باشند.

1- Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan

۲-۲- وزن‌سنجی حرارتی همدما

جهت بررسی واکنش احیای کربوترمی اکسید روی از روش وزن‌سنجی حرارتی همدما بهره گرفته شد که بدین منظور دستگاه TG نشان داده شده در شکل (۱) طراحی و ساخته شد. بوته گرافیتی حاوی بریکت به سرعت وارد ناحیه دما بالای کوره شده تا شرایط لازم جهت احیای همدما تامین شود. با استفاده از روش احیای همدما، اثر اندازه ذرات مواد اولیه بر سرعت احیای کربوترمی اکسید روی به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات وزنی نمونه‌ها توسط ترازوی دقیق دیجیتال با دقت ۰/۱ mg اندازه‌گیری شد.

دمای کوره به سرعت به دمای مورد نیاز رسیده و قبل از پایین آوردن بوته و شروع احیا، محفظه واکنش به مدت ۱ ساعت تحت دمش گاز آرگون خالص با جریان ۰/۵ الی ۱ $L.min^{-1}$ قرار داده می‌شود. بدین ترتیب در آزمایش‌های وزن‌سنجی حرارتی همدما اثر پارامتر اندازه ذرات مواد اولیه، بر سینتیک واکنش بررسی شد.



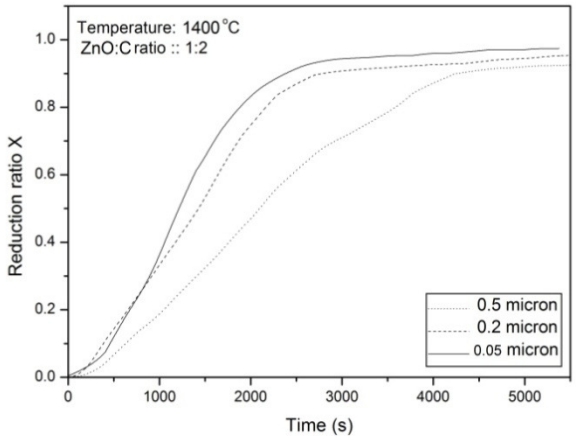
شکل ۱. شماتیک دستگاه TGAمورد استفاده در انجام آزمایشهای وزن‌سنجی حرارتی همدما، (۱) ترازوی دیجیتال؛ (۲) لوله کوارتز؛ (۳) آبگرد؛ (۴) سیم پلاتینی؛ (۵) بوته گرافیتی؛ (۶) کوره؛ (۷) ترموکوپل؛ (۸) اتصال به PC ؛ (۹) ورودی گاز؛ (۱۰) اتصال به کنترلر.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر اندازه ذرات اکسید روی بر سینتیک احیا

در حین انجام آزمون وزن‌سنجی حرارتی همدما، کاهش وزن نمونه به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. کسر احیا (X) در یک زمان مشخص بهصورت $X=\Delta m/m_o$ تعریف می‌شودکه در اینجا m_o و Δmبه ترتیب نشان دهنده وزن اولیه فلز روی در نمونه و تغییر وزننمونه بر اثر تبخیر روی می‌باشد. از آنجا که در این پژوهش، طبق واکنش احیای کربوترمی اکسید روی، تصاعد گازهای CO و Zn به عنوان محصولات واکنش رخ می‌دهد، لذا فرض می‌شود که کاهش وزن نمونه‌ها تنها ناشی از تصاعد این محصولات است. این فرض زمانی امکان‌پذیر است که تمامی CO_2 تولیدی در جریان واکنش‌های گاز- جامد میانی، به وسیله ذرات کربن موجود در نمونه تحت واکنش بودوارد به مصرف برسد. جهت اطمینان این مهم، از نسبت اولیه ۱:۲ (ZnO:C) در نمونه‌ها استفاده شد.

اثر اندازه ذرات اکسید روی بر احیای همدما در شکل (۲) نشان داده شده است. دمای واکنش ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ جریان گاز آرگون ۰/۵$L.min^{-1}$ است.



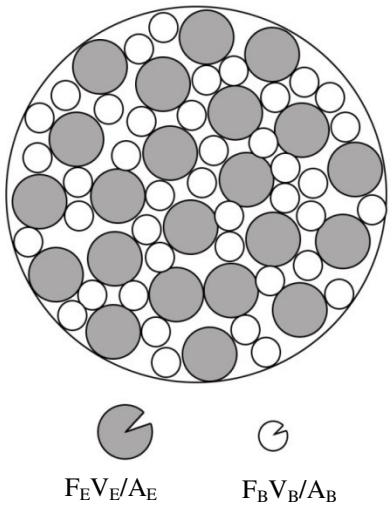
شکل ۲. اثر اندازه ذرات ZnO بر نسبت احیا در دمای ۱۴۰۰ °C.

در ابتدا یک تأخیر در نمودارها به چشم می‌خورد که ناشی از زمان لازم جهت به دما رسیدن نمونه و تصاعد محصولات گازی ناشی از واکنش است. سپس احیا با نرخ نسبتاً ثابتی افزایش یافته و با اتمام اکسید روی در نمونه‌ها به میزان نهایی آن می‌رسد که از آنجا به بعد تقریباً تا انتهای آزمایش تغییر چندانی در منحنی‌ها مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که منحنی‌های همدما نشان می‌دهند، با کاهش اندازه ذرات سینتیک واکنش احیا سریعتر شده و اختلاف قابل توجهی در نرخ احیا بین نمونه‌های مختلف مشاهده می‌شود.

۳-۲- مدل‌سازی ریاضی

در این بخش از مدل‌سازی ریاضی جهت توجیه داده‌های آزمایشی فرایند احیای کربوترمی روی استفاده

می‌شود. این مدل در بررسی واکنش‌های جامد- جامدی که از طریق واسطه‌های گازی انجام شده و سرعت کلی سیستم توسط سینتیک شیمیایی کنترل می‌شود، به کار گرفته می‌شود [۱۰].



شکل ۳. مدل ذرات برای واکنش جامد-جامدی که از طریق واسط گازی پیش می‌رود. بریکت شامل ذرات اکسید روی(B) و کربن (E).

با توجه به مکانیزم پیشنهادی در احیای کربوترمی روی و با جایگزینی A، B، C، D و E به ترتیب با CO، ZnO، Zn، CO_2 و کربن، واکنش‌های(۱) الی (۳) به شکل روابط(۴) الی (۶) بیان می‌شوند:

معادله (۴) $$bB(s)+eE(s)=cC(g)+aA(g)$$

معادله (۵) $$A(g)+bB(s)\xrightarrow{k_1}cC(g)+dD(g)$$

معادله (۶) $$D(g)+eE(s)\xrightarrow{k_2}a_1A(g)$$

بریکت متخلخلی را که از مخلوط یکپارچه ذرات جامد شامل B و E تشکیل شده،در نظر گرفت که با انجام واکنش بین آنها، گازهای C و A مطابق با واکنش (۴) تولید می‌شوند(شکل ۳). ذرات یا دانه‌های جامد می‌توانند به شکل صفحه تخت، استوانه بلند و یا کروی باشند. مقدار نسبی گونه‌های جامد می‌تواند متفاوت بوده و دانه‌های هر یک از جامدات B و Eنیز می‌تواند شکل و اندازه متفاوتی در بریکت داشته باشد. اگرچه در این پژوهش، سیستم محدود به دانه‌بندی با اندازه یکپارچه بوده و از توزیع اندازه ذرات صرف‌نظر شده است. به طور کلی فرض‌های زیر درنظر گرفته می‌شود:

۱. اندازه ذرات واکنشگرها یکپارچه بوده و شکل ذرات کروی در نظر گرفته می‌شود.
۲. سرعت کلی واکنش توسط سینتیک شیمیایی کنترل شده و غلظت اجزای گازی در سراسر بریکت یکپارچه است.
۳. سیستم به صورت همدما بوده که با در نظر گرفتن منطقه حرارتی بزرگ و اندازه بریکت کوچک محقق می‌شود. همچنین، ساختار بریکت ZnO-C به دلیل مخلوط شدن همگن مواد، به شکل شبکه پیوسته‌ای از کربن بوده که سبب هدایت حرارتی مناسب در ساختار بریکت و توجیه فرض سیستم همدما می‌شود.
۴. نفوذ واکنشگرهای گازی از میان لایه‌های محصول در هر دانه یا ذره، محدود کننده سرعت نیست.
۵. شکل ذرات تحت تاثیر انجام واکنش‌ها قرار نمی‌گیرد.

با توجه به چهارچوب شکل گرفته از این فرضیه‌ها، سرعت تولید اجزای گازی با توجه به معادلات موازنه جرم به شکل روابط(۷) و (۸) بیان می‌شود:

معادله (۷) $$\frac{dn_A}{dt}=-\upsilon_1+a_1\upsilon_2$$

معادله (۸) $$\frac{dn_D}{dt}=d\upsilon_1-\upsilon_2$$

که υ_1 و υ_2، (که بعداً شرح داده خواهند شد)، سرعتهای پیشرفت واکنش‌های (۵) و (۶) در واحد حجم بریکت هستند. همان‌طور که فرض شد، در هر ذره، جبهه واکنش شکل اولیه خود را در زمان‌های متوالی حفظ خواهد کرد (یعنی کره‌های هم مرکز، استوانه‌های هم‌محور و صفحات موازی). پیشرفت جبهه واکنش در ذره توسط عبارت‌های(۹) و (۱۰) بیان می‌شود:

معادله (۹) $$-\rho_B\frac{dr_B}{dt}=bf_1(C_A,C_D)$$

معادله (۱۰) $$-\rho_E\frac{dr_E}{dt}=ef_2(C_A,C_D)$$

توابع $f_1(C_A, C_D)$ و $f_2(C_A, C_D)$ به ترتیب عبارت‌های سینتیکی برای پیشرفت واکنش‌های(۵) و (۶) هستند.

در ابتدا، شعاع جبهه واکنش معادل با شعاع خود ذره است بنابراین، شرایط اولیه به شکل رابطه(۱۱) است:

معادله (۱۱) $$r_B=\frac{F_BV_B}{A_B},\ r_E=\frac{F_EV_E}{A_E},\ \text{at}\ \ t=0$$

همچنین رابطه بین υ_1 و υ_2 به ترتیب با $f_1(C_A, C_D)$ و $f_2(C_A, C_D)$ به شکل روابط(۱۲) و (۱۳) است:

$$\upsilon_1 = \alpha_B \left(\frac{A_B}{V_B}\right)\left(\frac{A_B r_B}{F_B V_B}\right)^{F_B-1} f_1(C_A, C_D) \qquad \text{معادله (۱۲)}$$

$$\upsilon_2 = \alpha_E \left(\frac{A_E}{V_E}\right)\left(\frac{A_E r_E}{F_E V_E}\right)^{F_E-1} f_2(C_A, C_D) \qquad \text{معادله (۱۳)}$$

که α_B و α_E به ترتیب حجم‌های اشغال شده توسط جامدات B و E هستند. مساحت سطح و حجم ذره واکنش نکرده به ترتیب با A و V مشخص شده و F ضریب شکل ذره است که برای تختال، استوانه و کره به ترتیب معادل با ۱، ۲ و ۳ است.در سیستمی با فشار ثابت، روابط(۱۴) و (۱۵) برقرار است:

$$\frac{dn_A}{dt} = \left(\frac{C_A}{V_P}\right)\frac{dV}{dt} \qquad \text{معادله (۱۴)}$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \left(\frac{C_D}{V_P}\right)\frac{dV}{dt} \qquad \text{معادله (۱۵)}$$

که dV/dt نرخ افزایش حجم مخلوط گازی و V_P حجم تخلخل بریکت است. همچنین:

$$C_A + C_D + C_C = C_T \qquad \text{معادله (۱۶)}$$

که C_T غلظت مولی کل برای عوامل گازی است.

روابط فوق برای تمامی واکنش‌های گاز– جامدی که با عبارت‌های $f_1(C_A, C_D)$ و $f_2(C_A, C_D)$ بیان می‌شوند، صادق خواهد بود. سرعت واکنش یک گاز با جامد اغلب با غلظت گاز در ارتباط است و این ارتباط توسط رابطه سرعت از نوع لانگموئیر– هینشلوود[1] [۱۰]، که شکل ساده‌ای از آن در روابط(۱۷) و (۱۸) بیان می‌شود:

$$f_1(C_A, C_D) = k_1 \frac{(C_A - C_A^*)}{(1 + K_1 C_A)} \qquad \text{معادله (۱۷)}$$

$$f_2(C_A, C_D) = k_2 \frac{(C_D - C_D^*)}{(1 + K_2 C_D)} \qquad \text{معادله (۱۸)}$$

که C_A^* و C_D^* غلظت‌های تعادلی هستند. روابط ۱۷ و ۱۸ را می‌توان با قراردادن مقادیر $K_1=K_2=0$ و $C_A^*= C_D^*=0$، به معادلات سینتیکی غیرقابل برگشت از درجه اول ساده‌سازی نمود.

$$f_1(C_A, C_D) = k_1 C_A \qquad \text{معادله (۱۹)}$$

$$f_2(C_A, C_D) = k_2 C_D \qquad \text{معادله (۲۰)}$$

با جایگزین کردن روابط (۱۹) و (۲۰) در رابطه (۹)، (۱۰)، (۱۲) و (۱۳) و مرتب کردن معادلات حاکم به صورت بدون بعد، نتایج زیر حاصل می‌شود:

$$\phi_A + \phi_D = 1 \qquad \text{معادله(۲۱)}$$

$$\frac{d\xi_B}{dt^*} = -\phi_A \qquad \text{معادله (۲۲)}$$

$$\frac{d\xi_E}{dt^*} = -\beta\phi_D \qquad \text{معادله (۲۳)}$$

معادله (۲۴)

$$\phi_A(\phi_D + d\phi_A) = \gamma\beta\left(\frac{F_E \xi^{F_E-1}}{F_B \xi^{F_B-1}}\right)\phi_D(a\phi_D + \phi_A)$$

$$\xi_B = 1, \quad \xi_E = 1 \quad \text{at} \quad t^* = 0 \qquad \text{معادله (۲۵و۲۶)}$$

کمیت‌های بدون بعد در این روابط در جدول (۱) تعریف شده‌است.کسر تبدیل واکنش‌گرهای جامد B و E (X_B و X_E)، با استفاده از روابط(۲۷) و (۲۸) محاسبه می‌شود:

$$X_B = 1 - \xi_B^{F_B} \qquad \text{معادله (۲۷)}$$

$$X_E = 1 - \xi_E^{F_E} \qquad \text{معادله (۲۸)}$$

روابط حاکم و شرایط اولیه در روابط(۲۱) تا (۲۶) به صورت عددی قابل حل هستند. همچنین از ویژوال فرترن جهت حل معادلات دیفرانسیل معمولی فوق استفاده شد (پیوست ۱). کسر تبدیل واکنشگر جامد B ، X_B در هر مرحله مطابق معادله (۲۷) محاسبه شد.

1- Langmuir-Hinshelwood rate expression

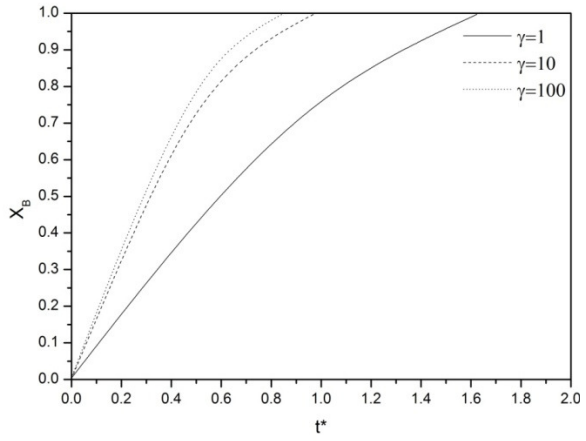
جدول ۱. تعریف کمیت‌های بدون بعد در روابط ارائه شده[۱۰].

کمیت بدون بعد	رابطه با کمیت‌های واقعی
غلظت گازها	$\phi_A = C_A / C_T$ $\phi_D = C_D / C_T$
نسبت واکنش‌پذیری	$\beta \equiv \left(\frac{e}{b}\right)\left(\frac{\rho_B}{\rho_E}\right)\left(\frac{F_B V_B / A_B}{F_E V_E / A_E}\right)\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ 0
نسبت مقدار واکنش‌گرها	$\gamma \equiv \left(\frac{b}{e}\right)\left(\frac{\alpha_E}{\alpha_B}\right)\left(\frac{\rho_E}{\rho_B}\right)$
غلظت جامدات	$\xi_B = (A_B r_B) / (F_B V_B)$ $\xi_E = (A_E r_E) / (F_E V_E)$
زمان واکنش	$t^* = \frac{tbk_1}{\rho_B}\frac{A_B}{F_B V_B}$

از ضرایب استوکیومتری $a_1=2$، $b=1$، $c=1$، $d=1$ و $e=1$ مطابق احیای کربوترمی ZnO در محاسبات استفاده شد. جهت انجام محاسبه‌ها به مقادیر γ و β نیاز بوده که آنها نیز جزء پارامترهای ورودی در بریکت به حساب می‌آیند. با توجه به تعریف γ{معادله (۳) در جدول(۱)}، این کمیت مقیاسی از نسبت مقدار اولیه جامد E (گرافیت) به جامد B (ZnO) است. پارامترهای ورودی مدل جهت حل عددی معادلات در جدول (۲) لیست شده‌اند. اثر γ بر رابطه X_B و زمان در شکل (۴) نشان داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای ورودی مدل جهت حل عددی معادله‌ها.

پارامتر	مقدار
ضرایب استوکیومتری	*a=2، b=1، c=1، d=1، e=1*
فاکتور شکل (ذره کروی)	*F=3*
حجم‌کل بریکت (mm^3)	*V=98*
دانسیته ذرات(g/cm^3)	$\rho_B=0.85, \rho_E=0.95$
شعاع ذرات (μm)	$r_B=0.05, 0.2, 0.5, r_E=45$
نسبت واکنش‌گرها (γ)	*γ=1, 10, 100*
نسبت واکنش‌پذیری (β)	*β=1, 10, 100*



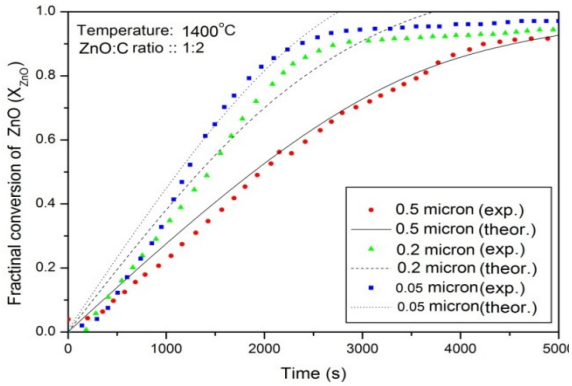
شکل ۴. اثر γ بر منحنی کسر تبدیل جامد B، بر حسب زمان بدون بعد، زمانی‌که β=1.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر چقدر مقدار γ بیشتر باشد، میزان تبدیل جامد B (ZnO) بیشتر است. این نتایج چنین تفسیر می‌شود؛ زمانی‌که مقدار γ بزرگ است، مقدار بیشتری از جامد E (گرافیت) و مقدار کمتری از جامد B (ZnO) در بریکت موجود است که سبب افزایش مقدار گاز A (CO) و کاهش گاز D (CO_2) در زمینه جامد از طریق واکنش‌های ۵ و ۶ می‌شود. مقدار بیشتر گاز A (CO) و مقدار کمتر جامد B (ZnO) سبب سریعتر شدن واکنش (۵) و کند شدن واکنش (۶) می‌شود. این پدیده احتمالاً به دلیل این است که اثر غلظت واکنشگر گازی برجسته‌تر از اثر غلظت واکنشگر جامد است. بنابراین، میزان تبدیل جامد B (ZnO) برای مقادیر بزرگتر γ بیشتر است.

تغییر β نیز با دانستن مقادیر شعاع ذره، دانسیته مولی کربن و اکسید روی و ثوابت سرعت ذاتی k_1 و k_2 قابل محاسبه است. نتیجه مشابهی برای تغییر β در محدوده ۱ الی ۱۰۰ زمانی‌که γ=1 فرض شود، بدست خواهد آمد که به دلیل تشابه با شکل (۴) از رسم آن صرف‌نظر شده است. در حقیقت با افزایش مقدار β، واکنش (۶) سریعتر رخ داده و گاز A (CO) بیشتری تولید خواهد شد که سبب افزایش فشار جزئی گاز A (CO) در ماتریس جامد شده و افزایش نرخ واکنش اول را به دنبال خواهد داشت. بنابراین، گاز D (CO_2) بیشتری تولید شده که سبب پیشرفت واکنش‌های (۵) و (۶) می‌شود. پس از آن، نرخ این واکنش‌ها نیز افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل خطاهای آزمایشی و عدم قطعیت موجود در آزمایش‌های دمای بالا، مقادیر مختلفی از k_1 و k_2 در نوشته‌های پژوهشگران

مختلف ارائه شده است [۱۱–۱۳]. بنابراین دامنه مقداری آنها مورد توجه قرار گرفته و مقادیر به نحوی تنظیم شدند تا بهترین تطابق با داده‌های تجربی حاصل شود.

جهت بررسی تطابق داده‌های تجربی با نتایج حاصل از مدل ارائه شده، اثر اندازه ذرات اکسید روی در سه اندازه مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۵) نمودار کسر تبدیل ذرات ZnO را بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. تطابق نسبتاً مناسبی بین داده‌های تجربی و تئوری مشاهده می‌شود. این موضوع مهر تاییدی است بر این فرضیه، که واکنش‌های سطحی در واقع محدود کننده سرعت هستند.



شکل ۵. اثر اندازه ذرات اکسید روی بر کسر تبدیل اکسید روی به عنوان تابعی از زمان.

همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، سینتیک واکنش‌ها با کاهش اندازه ذرات، افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از مدل ارائه شده نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات از یک حد بحرانی، دیگر سرعت تبدیل ذرات به میزان قابل توجهی تغییر نخواهد کرد. در مورد کاهش اندازه ذرات کربن نیز نتایج مشابهی بدست خواهد آمد، زیرا با کاهش اندازه ذرات، واکنش بود وارد پیشرفت بیشتری خواهد کرد.

مشاهده می‌شود که نتایج تجربی با تقریب مناسبی از این مدل قابل تفسیر است هرچند، بررسی بیشتر این مدل نیازمند طراحی و انجام آزمایش‌های جداگانه و تعیین مقادیر ثوابت سرعت و وابستگی آنها به دما می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سینتیک فرایند احیای مخلوطی از اکسید روی و پودر گرافیت به روش وزن‌سنجی حرارتی همدما در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که سرعت احیا با کاهش اندازه ذرات اکسید روی افزایش می‌یابد. همچنین از مدل‌سازی ریاضی جهت توجیه داده‌های آزمایشی بدست آمده استفاده شد. این مدل در بررسی واکنش‌های جامد- جامدی که از طریق واسطه‌های گازی انجام شده وسرعت کلی سیستم توسط سینتیک شیمیایی کنترل می‌شود، به کار گرفته می‌شود.

تطابق نسبتاً مناسبی بین داده‌های تجربی و تئوری مشاهده می‌شود. این موضوع مهر تاییدی است بر این فرضیه، که واکنش‌های سطحی در واقع محدود کننده سرعت هستند. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، سینتیک واکنش‌ها با کاهش اندازه ذرات، افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Sresty, G. C., *WMRC Report*, Chicago, Illinois, 1990, 10-15.
2. Hong, L.,Sohn, H. Y., and Sano, M.,*Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2003, 32, 171-176.
3. Saidi, A. and Azari, K.,*J. Mater. Sci. Technol.*, 2005, 21(5), 724-728.
4. Wu, C., Lin, C. and Chen, H.,*Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37, 339-347.
5. Huang, C., Lin, C. and Chen, H., *J. Mater. Sci.*, 2005, 40, 4299-4306.
6. Hsu, H., Lin, C. and Chen, H.,*Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, 35, 55-63.
7. Wu, C., Lin, C. and Chen, H.,*J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 2157–2166.
8. Chen, H., *J. Mater. Sci. Letters*, 2002, 21, 1529-1532.
9. Pickles, C. A.,*J. Hazardous Mater.*, 2008, 150, 265–278.
10. Szekely, J., Evans, J.W. and Sohn, H.Y., Academic Press, New York, NY, 1976, 178-83.
11. Ozturk, B. and Fruehan, R. J., *Metallurgical Transactions B*, 1985, 16B, 121-127.
12. Golovina, E. S., Carbon, 1980, 18(3), 176-204.
13. Desai, N. J. and Yang, R. T.,AIChE Journal, 1982, 28(2) 237-244.