

الگوهای سینتیکی گاز - جامد

خطیب الاسلام صدرنژاد (دانشیار) - محمود فرازبی (دانشجوی کارشناسی ارشد)

چکیده:

هدف این مقاله گردآوری و طبقه‌بندی و مرور تحلیلی مدل‌های ریاضی واکنش‌های گاز - جامد غیرکاتالیستی با تأکید بر روند تحقیقات اخیر در این موضوع است. از این روابط ریاضی و با استفاده از مطالعات تجربی ساده سینتیک واکنش‌های ناهمگن گاز - جامد (فشرده یا متخلخل) می‌توان محدوده انواع مکانیزم‌های کنترل‌کننده و نیز شرایط عملیاتی را که منجر به افزایش سرعت تبدیل جامد می‌شود، تخمین زد. اغلب روابط مذکور، بر پایه مدل‌های استوار هستند که در آنها میزان پیشرفت واکنش با صراحت به فاکتورهائی نظیر: میزان تخلخل جامد، نفوذ در حفره تخلخل و نفوذ در لایه خاکستر، اندازه دانه، غلظت‌های واکنش‌کننده در فاز گاز و جامد و نیز ثابت سرعت واکنش ارتباط دارد. بمنظور دستیابی به روابط مدل‌های تبدیل گاز - جامد، فرضیهائی نظیر: ثابت بودن دمای سیستم، متخلخل و یا فشرده بودن جامد، کنترل‌کننده بودن مرحله واکنش شیمیائی و نفوذ مؤثر، در نظر گرفته می‌شود. در این مدل‌ها، معادلات ریاضی با کمک شرایط مرزی بطرق تحلیلی و یا عددی حل می‌شوند که عملاً با کمک آنها می‌توان نواحی کنترل‌کننده سرعت واکنش را تخمین زد و زمان تبدیل کامل واکنش‌کننده جامد را نیز حساب کرد. در این مقاله حالات مختلف یک سیستم گاز - جامد شامل: اشکال مختلف دانه و پلت، توزیع دانه‌ها و حفره‌ها، اندرکنش محیط (های) خارجی با جامد متخلخل یا فشرده غیرکاتالیستی از طریق الگوهای جامد فشرده که شامل مدل‌های هسته‌کاهنده و غیرکاهنده و نیز الگوهای جامد متخلخل که شامل مدل‌های دانه‌ای و حفره‌ای است طبقه‌بندی می‌شوند. روابط نهائی این مدل‌ها بدون اینکه نحوه رسیدن به آنها بطور جزئی مطرح شوند خواهند آمد. کاربرد روابط ریاضی موجود در این مقاله بمنظور طراحی و شبیه‌سازی کامپیوتری تفسیر داده‌های آزمایشگاهی و نیز پیش‌بینی نحوه رفتار سیستم‌های گاز - جامد در حالت تک‌دما توصیه شده است.

* در این مقاله بخشی از نتایج بدست آمده در رابطه با طرح تحقیقاتی "شبیه‌سازی سرعت در لرایندهای کاربردی" ارائه می‌شود.

مقدمه:

واکنش‌های بین جامد و سیال که تولید محصول جامد (لایه خاکستر) و یا گاز می‌نمایند، در طیف وسیعی از فرآیندهای شیمیائی و متالورژیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. نمونه‌هایی از این تحولات عبارتند از احیاء اکسید و یا سولفید فلزات، تجزیه ترکیبات فلزی، جذب دی‌اکسید کربن توسط آهک. پیشرفت‌های عمده علمی در زمینه طراحی مدل‌های سینتیکی گاز - جامد در مآخذ [۱] بتفصیل شرح داده شده است. علیهذا با توجه به گذشت مدت زیادی از چاپ مآخذ [۱] مقالات متعددی در این رابطه منتشر شده است / ۲, ۳, ۴, ۵, ۶, ۷, ۸, ۹, ۱۰, ۱۱ / . بنظر می‌رسد مرور تحلیلی در زمینه مدل‌های سینتیکی واکنش‌های گاز - جامد ضروری است. هدف این مقاله کمک به ارزیابی روند تحقیق در خصوص سینتیک فرآیندهای گاز - جامد است.

در هنگام بررسی واکنش‌های جامد - گاز، چهار پدیده: انتقال جرم خارجی، نفوذ در حفره‌های تخلخل، جذب و دفع سطحی و واکنش شیمیایی بایستی در نظر گرفته شود. پدیده‌های دیگری نظیر انتقال حرارت (در داخل جامد واکنش‌کننده یا بین جامد و گاز) تغییر ساختار فیزیکی جامد (نظیر زینترشدگی) و حرکت مواد جامد و گاز در داخل محفظه واکنش (راکتور) نیز بر سرعت تحول مؤثر می‌باشند. فازهای جامد واکنش‌کننده در بسیاری از تحولات بین جامد و گاز، متخلخل می‌باشند و لذا باید کمیتهایی از قبیل میزان تخلخل، مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌ها در مطالعه سرعت این نوع واکنشها در نظر گرفته شود.

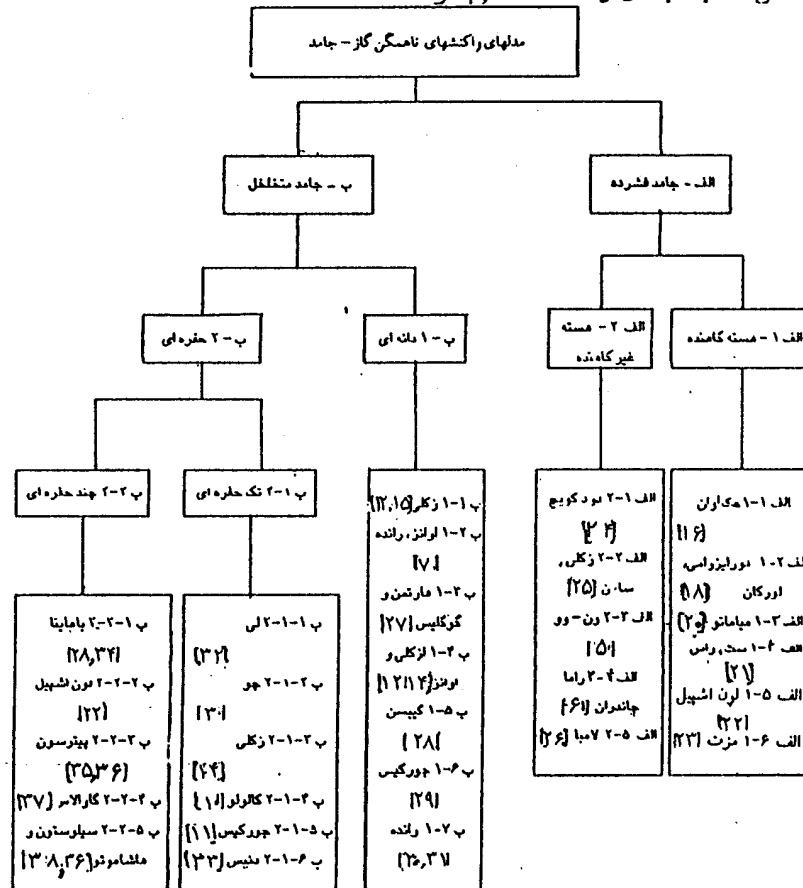
بطور کلی هدف اصلی از مطالعات سیستم‌های گاز - جامد پیش‌بینی و تجزیه و تحلیل تبدیل کل جامد بر حسب زمان است. مدل‌های ریاضی متعددی بمنظور ارتباط دادن میزان تبدیل جامد با پارامترهای مهم سیستم گاز- جامد متخلخل یا فشرده تاکنون طراحی شده که به میزان قابل توجهی با نتایج تجربی وفق می‌کند. این مدلها ابتدا از معادلات دیفرانسیل اصلی تشکیل شده و سپس با شرایط اولیه و مرزی و نیز در نظر گرفتن فرضهای مربوطه، حل شوند. بطور کلی حل این معادلات از روشهای عددی (بجز حالات معدودی که از روشهای تحلیلی حل می‌شوند) امکانپذیر است / ۱۲, ۱۳, ۱۴, ۱۵ / .

در این مقاله ابتدا مبنای آنالیز واکنش‌های گاز - جامد غیرکاتالیستی مختصراً بحث می‌شود. سپس به طبقه‌بندی روابط میزان تبدیل جامد بر حسب زمان در مدل‌های سینتیکی سیستم واکنش گاز - جامد، در حالت تک‌دما، که بر اساس اطلاعات موجود و قابل دسترس جمع‌آوری و بررسی و شناسائی شده‌اند، پرداخته می‌شود. هر دسته از این مدلها میتواند شامل تعدادی مدل و روابط نهائی زمان واکنش بر حسب میزان تبدیل جامد باشد. سپس برخی از شرایط و کاربرد این مدلها و روابط سینتیکی بخاطر گستردگی زیاد بطور اجمالی بررسی می‌شود. بالاخره مدل‌های سیستم‌های گاز - جامد بطور کلی مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند و نیز دستجات و مدل‌های مطرح شده در این مقاله با یکدیگر مقایسه شده و مزایا و معایب آنها مورد نقد و بررسی قرار می‌گیرند. تفاوت‌های عمده این مدلها معمولاً در فرضها، نحوه انجام محاسبات مدل، روابط مدل، محسوب نمودن خصوصیات مشخص فیزیکی واکنش‌کننده‌ها، استفاده از روابط کمکی و یا مختصر و کلی کردن روابط در هر مدل است.

بطوریکه مدل مربوطه بتواند با شرایط واقعی و آزمایشگاهی مطابقت بهتری داشته باشد. از این تحقیقات می توان بمنظور تفسیر نتایج آزمایشگاهی، طرح ریزی برنامه آزمایشگاهی و در شبیه سازی کامپیوتری واکنشهای گاز - جامد (فشرده یا متخلخل) بهره گیری کرد. بهرحال، ضرورت دارد، ایده های موجود پیرامون این سیستم ها، در قالب مدلهای ساختاری و بفرم یک عبارت کلی و جامع (بدون بعد)، مجتمع شوند. چنین عبارتی بطور ایده آل بایستی اندرکنش پارامترهای مختلف را در بر داشته باشد و چهارچوب ساده ای برای پیش بینی و تفسیر اطلاعات آزمایشگاهی ارائه نماید بطوریکه لزومی به مراجعات مکرر بمنظور انجام محاسبات عددی نداشته باشد.

مدلهایی که تاکنون برای توجیه رفتار سیستم های گاز - جامد پیشنهاد شده و در این مقاله گردآوری و نقد

شده اند، بگونه شکل ۱ طبقه بندی و هماهنگ می شوند:



شکل (۱) طبقه بندی الگوهای سینتیکی گاز - جامد

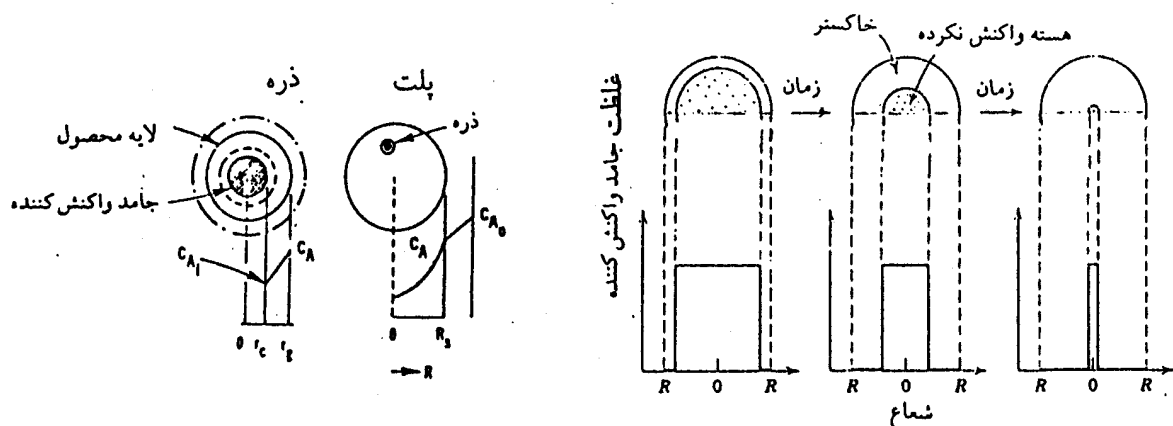
مدل خوب بایستی ضمن سادگی، شامل سینتیک شیمیایی و انتقال جرم و دینامیک واکنش گاز - جامد (ناحیه واکنش، سرعت واکنش، غلظت گاز) باشد و وضعیت سیستم در طول زمان و پارامترهای فیزیکی شامل شکل و اندازه دانه، ابعاد هندسی، تعداد قطعات، میزان تخلخل، تغییر ساختار درونی جامد، ضریب انتقال جرم و شرایط ترمودینامیکی در هنگام انجام آزمایش (نحوه تغییرات دما و فشار) را در بر گیرد (۴/).

الف: مدل‌های جامد فشرده

محیط جامد واکنش کننده می‌تواند فشرده، نظیر ذره غیرمتخلخل باشد (شکل ۲). در این حالت شروع واکنش از محیط و یا از نقطه تماس جامد با واکنش کننده (های) گازی است که بتدریج بداخل جامد پیشروی می‌کند. تاکنون مطالب گسترده‌ای پیرامون مدل‌های واکنش‌های گاز - جامد فشرده در مقالات علمی منتشر شده است / ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۴، ۱۹ / این مدلها نحوه رفتار جامد فشرده را در برابر گاز واکنش کننده پیش بینی می‌کنند و بطور کلی می‌توان آنها را بدو دسته: مدل‌های هسته کاهنده و هسته غیرکاهنده تقسیم بندی نمود. این قسمت به برخی از تحقیقات انجام شده بر مبنای این دسته از مدلها اختصاص داده شده است.

الف - ۱ - مدل هسته کاهنده

این دسته مدلها جزء قدیمی‌ترین مدل‌های سیستم‌های گاز - جامد هستند که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مدلها جامد فشرده عملاً در برابر گاز نفوذ ناپذیر است بعبارت دیگر مقاومت در برابر نفوذ گاز در داخل جامد واکنش کننده آنقدر بزرگ است که واکنش در سطح محدود می‌شود و یا اگر محصول جامدی بوجود آید واکنش به سطح خارجی جامد محدود می‌شود. واکنش جامد با گاز ابتداء در سطح آن و یا در سطح مشترک تیزی انجام می‌شود بطوری که قشر خارجی (لایه خاکستر) و هسته جامد واکنش نکرده را بدو قسمت مجزا تقسیم می‌کند (شکل ۳). این مدلها برای واکنش کننده جامد فشرده و با فرض حالت تک دما و با درجه واکنش ۱ در هنگامی که سرعت واکنش شیمیائی بسیار سریع باشد، بکار می‌روند. پارامترهای اصلی این مدلها عبارتند از: ثابت سرعت واکنش سطحی، نفوذ موثر گاز در لایه خاکستر.



شکل (۲): اشکال هندسی پلت و ذره

شکل (۳): طرح اولیه مدل هسته کاهنده برای ذره جامد فشرده

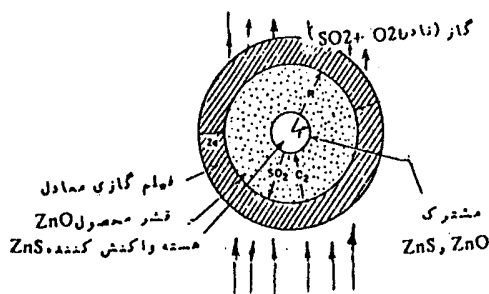
مدل هسته کاهنده بطور منطقی واقعیت‌های واکنش را در حالات گسترده سیستم‌ها معرفی می‌کند. معادلات سینتیکی که از نتایج تعدادی از تحقیقات انجام شده پیرامون سیستم‌های گاز - جامد بر اساس این مدل و برای جامدات فشرده و با واکنش کلی زیر بدست آمده، بطور اجمالی در جداول ۱ و ۲ و ۳ آمده است.

جدول (۱) روابط تبدیل جامد بر حسب زمان بر اساس مدل هسته کاهنده

مدل	نوع کنترل	رابطه تبدیل جامد بر حسب زمان	مرجع
الف ۱-۱	شیمیائی	$r.d.[1-(1-X)^{1/3}] = Kt$	۱۶
الف ۱-۲	نفوذ	$\frac{r.t}{A_M} = X + Bt \left[\frac{1}{2} - X - \frac{1}{6}(1-X)^{3/2} \right]$	۱۸
الف ۱-۳	شیمیائی	$klh \left[\frac{p}{p_e} \right] t = 1 - (1-X)^{1/3}$	۲۰
الف ۱-۴	شیمیائی	$t = \frac{r.d.}{k_p(C_s - C_{eq})} \left[\frac{1}{2} - \frac{X}{3} - \frac{(1-X)^{3/2}}{6} \right]$	۲۱
	شیمیائی و نفوذ	$t = \frac{r.d.}{k_p(C_s - C_{eq})} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right]$	

الف ۱-۱ - Mckewans [۱۶] مدلی را برای احیاء چندین کانی آهن، هماتیت، مگنتیت توسط H_2 و آب مخلوط H_2O, H_2 ارائه نمود. قبل از وی نیز چندین محقق نتایج تحقیقاتی خود را پیرامون نحوه پیشروی خطی سطح مشترک Fe/FeO گزارش کردند بطوریکه که آنها بعنوان پایه ای برای نظریه کنترل احیاء توسط مساحت سطح مطرح بوده است ولی *Mc Kewans* به این نظریه جنبه ریاضی داد. او در این مدل فرض کرد که اولاً در اثر از دست دادن اکسیژن اکسید، قشر Fe متخلخل باقی خواهد ماند و ثانیاً انتقال گازهای احیاء کننده از لایه خاکستر سریع می باشد. رابطه زمان بر حسب میزان تبدیل جامد در این مدل در جدول ۱ آمده است.

الف ۱-۲ - Doraiswamy, Gokarn [۱۸] مدل نفوذ (*Diffusion Model*) را برای واکنش اکسیداسیون سولفید روی و در حالتی که نفوذ کنترل کننده است، از طریق رابطه جدول ۱ معرفی کردند. مراحل انجام این واکنش بدین گونه است که ابتدا اکسیژن (هوا) از فیلم گازی با ضخامت مشخص عبور می کند و در سطح مشترک واکنش انجام میدهد. در حین انجام واکنش سطح واکنش در داخل



کره و بسمت مرکز آن پیشروی کرده و قشر بیرونی محصول اکسید روی را در اطراف کره جامد واکنش نکرده سولفید روی بجای می گذارد. نفوذ اکسیژن از لایه محصول (خاکستر) بستگی به طبیعت لایه خاکستر دارد. طرح اولیه این مدل در شکل ۴ به طبیعت لایه خاکستر بستگی دارد. آمده است.

شکل (۴): طرح اولیه مدل واکنش سولفید روی با اکسیژن

الف ۱-۳ - Myamoto و همکاران [۲۰] سرعت کل واکنش گاز - جامد را در حالت کنترل شیمیائی بگونه ای که در جدول ۱ آمده است، ارائه نمودند. مبنای این مدل، مدل هسته کاهنده است و واکنش مقدماتی از

درجه اول و شکل ذره کروی فرض می‌شود. این مدل در حالت کنترل‌کنندگی واکنش شیمیائی، تطابق زیادی با نتایج آزمایشها نشان می‌دهد.

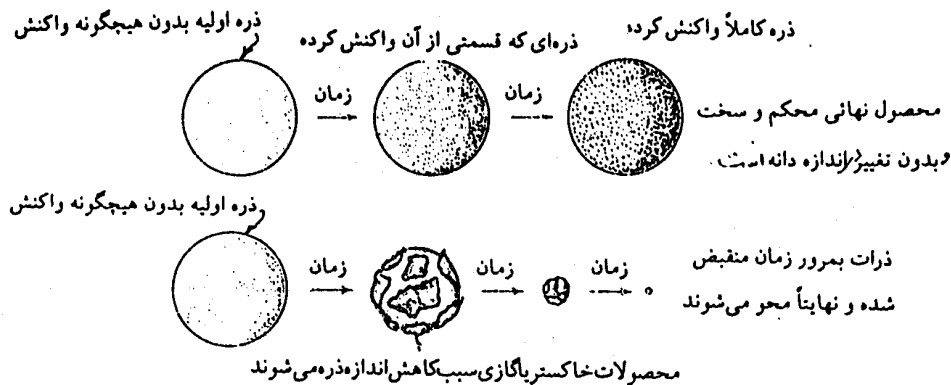
الف ۴-۱ - Sethi, Ross [۳۵] دو معادل کلی سرعت را برای احیاء اکسید آهن (هماتیت) با گاز نیدروژن بدست آوردند. از این دو، یکی در حالت کنترل شیمیائی و دیگری در حالت انتقال گاز و با کنترل از لایه مرزی است. این روابط در جدول ۱ آمده است. روابط زمان بر حسب سرعت که از طریق معادلات سرعت پیش‌بینی شده است تطابق بسیار خوبی با نتایج آزمایش پلت‌های با اندازه متفاوت، نشان می‌دهد.

الف ۵-۱ - Levenspiel [۲۲] با توجه به مدل هسته کاهنده روابط زمان بر حسب میزان تبدیل جامد را در حالات مختلف کنترل‌کننده سرعت واکنش و برای اشکال گوناگون ذره بدست آورد. در جدول ۲ روابط سینتیکی این مدل برای اشکال مختلف ذره فشرده و نیز برای ذرات کوچک و بزرگ آمده است. با کمک این روابط می‌توان از طریق اندازه مختلف ذره مرحله کنترل‌کننده سرعت واکنش را تشخیص داد. این مدل با نتایج اکثر داده‌های آزمایشگاهی تطابق دارد.

جدول (۲) روابط زمان بر حسب میزان تبدیل جامد برای جامد فشرده با اشکال مختلف

مدل	شکل نمونه	کنترل نفوذ در فیلم خارجی	کنترل نفوذ در لایه خاکستر	کنترل واکنش شیمیائی
ذرات با اندازه ثابت	صفحه مسطح	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bK_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{bK_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bK_s C_{Ag}}$
	استوانه	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bK_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1-X_B) L(1-X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bD_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^2$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{Ag}}$
	کره	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bK_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 2(1-X_B)^{3/2} + (1-X_B)^3$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^3$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{Ag}}$
کره کاهنده	ذره کوچک رژیم استوکس	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{3bDC_{Ag}}$	—————	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{bK_s C_{Ag}}$
	ذره بزرگ $U = \text{ثابت}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{3/2}$ $\tau = \left(\frac{R}{C_{Ag}}\right)^{1/2} U$	—————	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-X_B)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{bK_s C_{Ag}}$

اندازه ذرات جامد واکنش‌کننده در حین واکنش از دو نوع رفتار مختلف برخوردارند (شکل ۵). اگر واکنش‌کننده جامد مقادیر زیادی ناخالصی داشته باشد، در این حالت با انجام واکنش پوسته‌ای در سطح ایجاد می‌شود. این پوسته یا محصول واکنش مستحکم است (نظیر تشویه کانی‌های سولفیدی) در حالتی که خاکستر یا محصول ایجاد شده پوسته پوسته شود یا اینکه از جامد خالص در واکنش استفاده شود، اندازه ذرات در حین انجام واکنش کاهش می‌یابد (نظیر تولید کربن دی‌سولفید از اجزاء آن)



شکل (۵) انواع مختلف رفتار ذرات جامد واکنش کننده

الف ۶-۱ - Mazet [۲۳]، بر مبنای مدل هسته کاهنده روابط بین میزان تبدیل و زمان بدون بعد را در حالات مختلف کنترل کننده واکنش گاز - جامد ارائه نمود. روابط موجود برای سه شکل هندسی مختلف (نظیر: صفحه مسطح $F_p=1$ ، استوانه $F_p=2$ ، استوانه $F_p=3$ و در حالتی که اندازه دانه در حین انجام واکنش ثابت و نیز متغیر است در جداول ۳ و ۴ آمده است. پارامترهای اصلی مدل عبارتند از: مدول تپله و عدد شروود. محصول اغلب واکنش‌های گاز - جامد، جامد است که در آن حجم کل محصول جامد می‌تواند کاهش یا ثابت و یا افزایش یابد. این تغییر حجم به دانسیته محصول جامد و اندازه دانه‌های واکنش کننده در حین انجام واکنش بستگی دارد. بهر حال غالباً تغییر حجم ناچیز است. بطوریکه در برخی مواقع اندازه کل جامد ثابت فرض می‌شود. در واکنش‌های دیگر، جامد واکنش کننده کلاً به گاز تبدیل می‌شود.

جدول (۳) روابط تبدیل جامد بر حسب زمان برای جامد فشرده با اندازه ثابت دانه

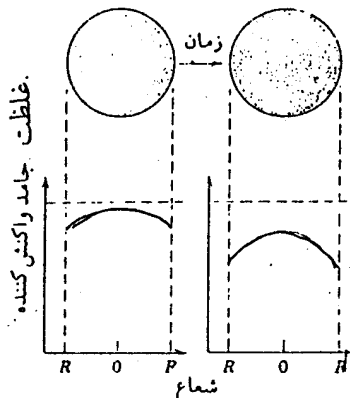
شروود sh^*	مدول تپله ϕ_g^2	نقوذ خارجی $qF_g(X)$	نقوذ داخلی $PF_g(X)$	واکنش شیمیائی $gf_g(X)$	
$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$	$\frac{k \cdot r_0}{6 \cdot D_g}$	X	$2(1-X) - 3(1-X)^{2/3} + 1$	$1 - (1-X)^{1/3}$	کره $F_g=3$
$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$	$\frac{k \cdot r_0}{4 \cdot D_g}$	X	$(1-X) - \ln(1-X) + X$	$1 - (1-X)^{1/2}$	استوانه $F_g=2$
$\frac{h_D \cdot r_0}{D_g}$	$\frac{k \cdot r_0}{2 \cdot D_g}$	X	X^2	X	دیسک $F_g=1$

جدول (۴) روابط زمان بر حسب میزان تبدیل جامد برای جامد فشرده با اندازه متغیر دانه

پارامترهای قابل محاسبه $t^*(X) = g_{f_R}(X) + \phi_g^2 \cdot \left[P_{f_R} \frac{\gamma}{sh} \cdot q_{f_R}(X) \right] \quad Z = (\rho_B \cdot dM_B) / (\rho_D \cdot hM_D)$					
شروود sh^*	مدول نیله ϕ_g^2	نفوذ خارجی $q_{f_R}(X)$	نفوذ داخلی $P_{f_R}(X)$	واکنش شیمیایی	
$\frac{h_D \cdot r}{D_g} \left[\frac{Z^{1/2} - Z}{1 - Z^{1/2}} \right]$	$\frac{k \cdot r}{\gamma D} \left[\frac{Z^{1/2} - Z}{1 - Z} \right]$	$\frac{1 - ((1-Z)(1-X+Z))^{1/2}}{1 - Z^{1/2}}$	$\frac{Z + (1-Z)(1-X)^{1/2} - ((1-Z)(1-X)+Z)^{1/2}}{[Z - Z^{1/2}]}$	$1 - (1-X)^{1/2}$	کره $f_g=3$
$\frac{h_D \cdot r}{D} \left[\frac{-Z \cdot \ln Z}{\gamma(1-Z)^{1/2}} \right]$	$\frac{k \cdot r}{\gamma D_g} \left[\frac{-Z \cdot \ln Z}{1-Z} \right]$	$\frac{1 - ((1-Z)(1-X)+Z)^{1/2}}{[1 - Z^{1/2}]}$	$\frac{\ln[(1-Z)(1-X+Z)] / [-Z \ln Z] - ((1-Z)(1-X)+Z)^{1/2}}{(1-X) - ((1-Z)(1-X)+Z)^{1/2}}$	$1 - (1-X)^{1/2}$	استوانه $f_g=2$
$\frac{h_D \cdot r}{D_g} \cdot [Z]$	$\frac{k \cdot r}{\gamma D_g} \cdot [Z]$	X	X^2	X	دیسک $f_g=1$

الف - ۲ - مدل هسته غیر کاهنده:

در حالیکه جامد واکنش کننده شامل حفره های فوق العاده کم ولی کافی باشد بطوری که گاز واکنش کننده تا حدی بداخل آن نفوذ کند دیگر مدل های هسته کاهنده کاربرد چندانی ندارند. در این شرایط در اثر نفوذ گاز واکنش کننده بداخل جامد واکنش کننده بجای آنکه واکنش شیمیایی در سطح مشترک نیز رخ دهد، در حجم پلت و با شیب کند غلظت گاز واکنش کننده، انجام می شود. بعبارت دیگر واکنش های شیمیایی و نفوذ بطور همزمان انجام



شکل (۶): پروفیل غلظت گاز و جامد در مدل های هسته غیر کاهنده.

می شوند. مدل های توصیف کننده این شرایط مدل های هسته غیر کاهنده نامیده می شوند (شکل ۶). در این حالت بعلت وجود در نفوذ گاز، سرعت واکنش در نقاط نزدیک به مرکز پلت کندتر از سرعت واکنش در سطح آن است. نتایج برخی از مدل های ارائه شده در این زمینه در جدول ۵ آمده است.

جدول (۵): روابط میزان تبدیل جامد فشرده بر حسب زمان در مدل‌های هسته غیرکامنده

مدل	رابطه تبدیل جامد بر حسب زمان	پارامترهای قابل محاسبه	مرجع
الف ۲-۱	$X = \frac{(1-S_F)}{\phi^2} - \left(\frac{dC_m}{dy}\right)_{y=1}$	$\phi = \left[R^2 k_v(T) A_B^m B^n / D_c \right]^{1/2}$ $\tau = v_B k_v(T) A_B^m B^{n-1} t$, $C_m = \int_0^\tau u d\tau$	۲۴ و ۲۶
الف ۲-۲	$t^* = (1-\eta_c) + \sigma_c^2 P_{F_p}(\eta_c) \dots$	$P_{F_p}(\eta_n) \equiv (1-\eta_c)^2$ for $F_p = 1$ $P_{F_p}(\eta_c) \equiv 1 - \eta_c^2 + \eta_c^2 \ln \eta_c^2 / \rho = 2$ $P_{F_p}(\eta_c) = 1 - \tau_c^2 + 2\eta_c^2$, for $F_p = 2$ $\sigma_c^2 \equiv k C_{AB}^{n-1} / 2 D_c (V_p / A_p) \dots$ $t^* \equiv b k C_{AB}^n / \rho R (A_p / F_p V_p) t$ $\eta_c = (A_p / F_p V_p) \tau_c$	۲۵ ۱۷
الف ۲-۳	$\ln \{(\cosh \phi_v - \tanh \phi_v)\} - \ln \{(\cosh M)(M - \tanh M)\} = (3/2) k_v C_{A0} \cdot t$	$\phi_v = R(k_v C_s / D_{cA})^{1/2}$ $M \equiv \phi_v (1-X)^{1/2}$	۵
الف ۲-۴	$X = 1 - (1+\beta) \int_0^1 x^n [(b(x))^{1-n} - (1-n)t]^{1/(1-n)} dx$	کنترل شیمیایی	$(h(x) = C_B(x) / \bar{C}_B)$
		کنترل نفوذ	
الف ۲-۵	$X = \frac{\sqrt{2}}{\phi} \{ \sqrt{1+\theta} - I_D(\sqrt{1+\theta}) - e^{-\theta} [1 - I_D(1)] \}; \quad \theta \leq \theta_c^*$	مدل ناحیه‌ای	۲۶
	$X = \frac{\tau}{(\phi'_v)^2} (\phi'_v \coth \phi'_v - 1) \cdot \frac{\partial v}{\partial v_c}$	مدل یک مرحله‌ای	۲۲

الف - ۱ - ۲ - Dudokovic, Lamba [۲۴ و ۲۶] بمنظور حل معادلات سیستم واکنش‌های گاز جامد در حالت تک دما و از درجه اول نسبت به گاز، راه حل تحلیلی با کمک غلظت متوسط جامد (C_m) ارائه کردند. رابطه تبدیل جامد بر حسب زمان آن در جدول ۵ آمده است.

الف - ۲ - ۲ Sohn, [۲۵] Sohn, Szekely [۱۲] برای این دسته از واکنش‌ها و برای حالت تک دما و نیز از درجه اول نسبت به گاز روش تحلیلی پیشنهاد نمودند که نتایج آن در جدول ۵ آمده است. رابطه زمان بر حسب میزان تبدیل جامد برای سه شکل هندسی (صفحه مسطح $F_p=1$ استوانه $F_p=2$ کره $F_p=3$) در نظر گرفته شده است و معادلات سرعت پیشروی جبهه واکنش در این مدل با فرض واکنش ایزوترمال و از درجه n حل می‌شود. در صورتی که اغلب مدلها فرض درجه ۱ واکنش را بخاطر سهولت در انجام محاسبات ریاضی در نظر می‌گیرند.

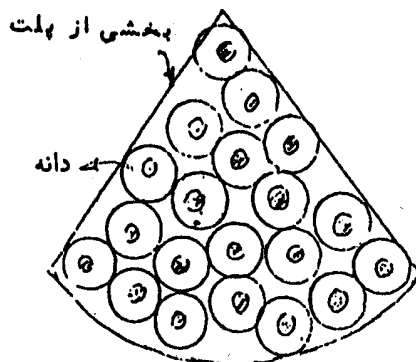
الف - ۳ - ۲ Wen, Wu [۵] با بهره‌گیری از غلظت متوسط جامد در پلت برای معادلات سیستم‌های گاز - جامد راه حل تحلیلی ارائه نمودند. این مدل به مدل واکنش حجمی یک پارامتری (*One Parameter Volume Reaction Model*) معروف است (جدول ۵). آنها برای بررسی میزان واکنش کندگی جامد در حین انجام واکنش از مدل تیله اصلاح شده استفاده کردند. نتایج این مدل با نتایج آزمایشی بدست آمده از واکنش کربن و کربن دی اکسید وفق می‌کند.

الف - ۴ - ۲ Ramachandran [۶] تأثیر توزیع غیریکنواخت واکنش‌کننده جامد را بر روی میزان تبدیل ذرات جامد در واکنش گاز - جامد بر اساس مدل خود که بنام مدل واکنش حجمی (*Volume Reaction Model*) معروف است در دو حالت کنترل‌کننده شیمیائی و نفوذ تجزیه و تحلیل کرد (جدول ۵).

الف - ۵ - ۲ Dudokovic, Lamba [۲۶] مدلی بنام مدل ناحیه‌ای (*Zone Model*) برای واکنش ذرات جامد از درجه صفر نسبت به سیال واکنش‌کننده و از درجه ۱ نسبت به جامد واکنش‌کننده پیشنهاد کردند و نیز راه‌های تحلیلی برای تبدیل جامد بر حسب زمان ارائه نمودند. تأثیر پارامترهای مدل نظیر: عدد بیوت و مدول تیله (*Thiele*) در این روابط مورد بررسی قرار گرفت. این مدل نحوه رفتار ذره را بر حسب زمان واکنش پیش بینی می‌کند. این مدل همراه با مدل‌های مشابه دیگر نظیر: مدل ۱ مرحله‌ای (۴۲) در جدول ۵ آمده است.

ب: مدل‌های جامد متخلخل

در مدل‌های جامد فشرده که قبلاً شرح داده شد اثرات خواص فیزیکی جامد نظیر: حفره‌ها و عمل زینترشدگی در سرعت پیشرفت واکنش گاز - جامد در نظر گرفته نشده بود. مدل‌های جامد متخلخل، پارامترهای فوق را در نظر گرفته و نحوه رفتار جامد متخلخل را در برابر واکنش‌کننده گازی پیش بینی می‌کنند. جامد متخلخل در این مدل‌ها محیطی است که در آن غلظت سیال و جامد واکنش‌کننده تابعی از زمان و موقعیت پلت است. بطور کلی این مدل‌ها را می‌توان بدو دسته: مدل‌های دانه‌ای و مدل‌های حفره‌ای تقسیم بندی نمود.



شکل (۷): طرح اولیه مدل دانه‌ای

ب - ۱ - مدل‌های دانه‌ای (Grain Models)

ساده‌ترین مدل برای آنالیز واکنش‌های گاز - جامد غیرکاتالیستی با محصول جامد، مدل دانه‌ای است. در این مدل‌ها فرض بر اینست که پلت جامد متخلخل از دانه‌ها یا ذره‌های ریز کروی که بطور یکنواخت در داخل آن پراکنده

شده‌اند، ساخته شده است. $[12, 14, 15, 27, 4]$ بطوریکه در فضای بین دانه‌ها یک شبکه متخلخل قرار دارد و از درون آن گاز عبور کرده و به سطح دانه‌ها می‌رسد. در سطح هر دانه واکنش شیمیایی بر اساس مدل هسته کاهنده رخ می‌دهد و با گذشت زمان در اطراف هر دانه لایه محصول ایجاد می‌شود که مانعی در برابر نفوذ گاز خواهد بود (شکل ۷) در روابط اولیه این مدل که با فرض ثابت بودن تغییرات فیزیکی در جامد و در ضمن واکنش صورت گرفته بود اصلاحات لازم صورت گرفته است. در جداول ۵ و ۶ و ۷ نتایج برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه آمده است.

ب ۱ - ۱ Szekely و همکاران $[1, 12, 15, 45]$ ، نتایج تحقیقات خود را در چند مقاله پی در پی در خصوص واکنش‌های جامد - گاز در حالت تک دما و از درجه اول نسبت به گاز واکنش‌کننده بصورت روابط کلی ارائه نمودند (جدول ۶). آنها معادلات اصلی را در حالت واکنش شیمیایی و نفوذ از لایه محصول متخلخل و انتقال جرم خارجی در مقاله‌های اولیه خود فرموله و گزارش کردند و نیز برای پلت‌های کروی، با دانه‌های کروی مدلی را ارائه نمودند و آنرا برای فرآیند احیاء پلت‌های اکسید نیکل با ئیدروژن بکار بردند $[13]$. ایشان کلیه حالات ممکن شکلهای پلت و دانه (که جمعا ۹ حالت می‌شود) را در قالب یک رابطه کلی نشان دادند. در همین راستا $[4/Mazet]$ روابط مشابه ولی جامع‌تر گزارش نمود.

جدول (۶): روابط زمان بر حسب میزان تبدیل جامد متخلخل

$t^* = g_{F_p}(X) + \alpha_i^* \left(p_{F_p}(X) + \frac{V_p X}{sh} \right)$			
$F_p = 3$	$F_p = 2$	$F_p = 1$	
$1 - (1 - X)^{1/3}$	$1 - (1 - X)^{1/2}$	X	کنترل شیمیایی $g_{F_p}(X)$
$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$	$X + (1 - X) \ln(1 - X)$	X^2	کنترل نفوذ در حفره $p_{F_p}(X)$
$\hat{\sigma} \equiv \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{(1-\varepsilon)F_p k}{\gamma D_c} \left(\frac{A_p}{F_p V_p} \right)}, \alpha_i^* \equiv \frac{k(1+1/K)}{\gamma F_p D_c} \left(\frac{F_p V_p}{A_p} \right), t^* \equiv \frac{bk}{a_n \rho_B} \left(\frac{A_p}{F_p V_p} \right) (c_{Ab} - c_{c0}/K) t, sh^* \equiv \frac{k_c}{D_r} \left(\frac{F_p V_p}{A_p} \right)$			

ب ۲ - ۱ Evans, Rande [۷] رابطه تقریبی جالبی را برای پیشرفت واکنش گاز - جامد کروی و بر

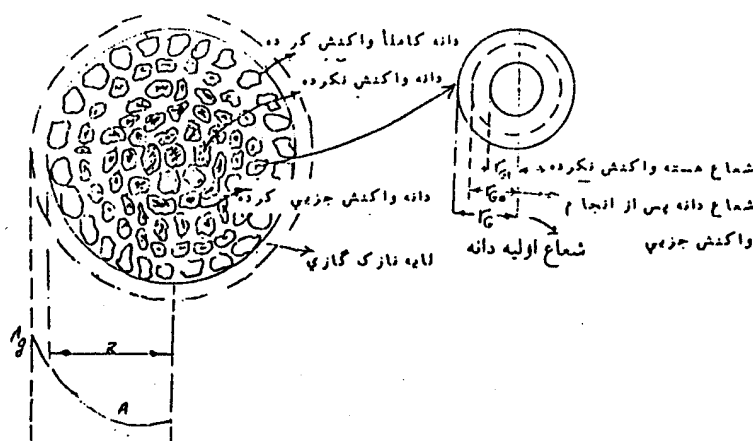
اساس مدل دانه‌ای و برای حالتی که اندازه دانه‌ها در پلت متخلخل یکنواخت نیست، ارائه نمودند. رابطه جدول ۷ اصلاحیه‌ای برای مدل دانه‌ای است بطوریکه پارامترهای P_1 و P_3 در جدول تعریف شده‌اند و P_2 انرژی تحریک است. رابطه فوق‌الذکر با نتایج حاصل از داده‌های آزمایشهای احیاء هماتیت با گاز هیدروژن مطابقت دارد.

جدول (۷) رابطه زمان بر حسب تبدیل جامد متخلخل (اصلاحیه مدل دانه‌ای)

$$t^{\circ} = R_{P_2}(X) + \hat{\sigma} \gamma_{P_3}(X) + (0.21X - 0.31X^2)(1 + \hat{\sigma}^{-1}) \exp\{-0.9(\ln(\hat{\sigma}/1.08))\} \\ \text{پارامترهای قابل محاسبه} \\ t^{\circ} = \left(\frac{bkC_{A0}A_g}{\sigma_g F_g V_g} \right) t \quad \hat{\sigma} = R_p \left[\frac{p_r \exp(-p_r/RT)(1 + 1/K_E)}{T^{1/333}} \right]^{1/3} \quad p_r = \frac{(1-f_p)k}{D_c} \quad k = \frac{A_g}{V_g} \quad p_1 = \frac{\rho_s F_g V_g}{bk A_g}$$

ب ۱-۳ Hartman, Coughlin [۲۷] با استفاده از رابطه بین تخلخل ذره و درصد تبدیل جامد، مدل دانه‌ای را اصلاح کردند. در این مدل، فرض بر این است که شعاع دانه (r_G) بدلیل اختلاف در حجم مولال واکنش کننده جامد و محصول تغییر می‌کند. در شکل ۸، فرم اولیه این حالت آمده است. نحوه تغییرات شعاع ذره و ارتباط آن با تخلخل از معادلات زیر مشخص می‌شود.

$$\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_0} = \left(\frac{r_G}{r_{G0}} \right)^3 \quad r_G = [r_{G0} + z_r(r_{G0} - r_{G0})]^{1/3}$$



شکل (۸) طرح اولیه مدل دانه‌ای با اندازه متغیر دانه

Z_v نسبت مولال حجمی محصول به جامد واکنش کننده می‌باشد که عبارتست از: $Z_v = \frac{V_B \rho_G (1-\varepsilon_G) M_p}{V_C \rho_B M_B}$ از طریق پارامتر Z_v تغییرات ابعاد دانه تعیین می‌شود. $Z_v < 1$ دانه پلت در حین واکنش منقبض می‌شود و در $Z_v > 1$ دانه پلت متورم می‌شود و در $Z_v = 1$ اندازه دانه با پیشرفت واکنش تغییر نمی‌کند. در این مدل بسته شدن حفره‌ها در حین واکنش در نظر گرفته نمی‌شود.

ب ۱-۴ Szekely, Evans [۱۲ و ۱۴] تحلیل مفصلی از این نوع مدل ارائه نمودند. بر اساس مدل دانه‌ای و با فرض کروی بودن دانه‌ها، سرعت واکنش در حجم پلت بگونه‌ای است که در جدول ۸ آمده است. مدل فوق‌الذکر دارای ۵ پارامتر K_s ، D_{eG} ، D_{eC} و فاکتور شکل دانه می‌باشد. محققین فوق نیز راه حل‌های عددی مفصلی برای حل معادلات مدل دانه‌ای ارائه نمودند و همچنین تعدادی دیگر از محققین [۹، ۱۴، ۴۱] راه حل‌های تحلیلی برای حل معادلات در حالت تک دما گزارش کردند. در این مدل میزان انقباض فضای بین دانه‌ها که در واکنش دخالتی ندارند با یک رابطه مقدماتی مشخص می‌شود.

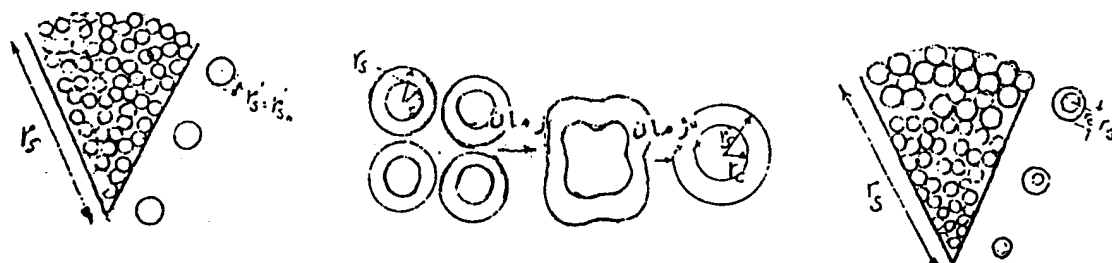
جدول (۸): روابط سرعت واکنش جامد متخلخل در مدل دانه‌ای

مدل	رابطه سرعت تبدیل جامد	مرجع
ب ۱-۲	$r_A = \frac{2(1-\varepsilon_1) r^1 K C_{AD}}{r_s^2 \left[1 + \frac{r_s k}{D} (1 - \frac{r_s^1}{r_s^2}) \right]}$	۲۶
ب ۱-۵	$\frac{dr^1 \varepsilon}{dt} = \frac{n_s k_s^1 C_A}{\left[1 - \frac{n_s k_s^1 C_A r_s^1}{D_A} \left(1 - \frac{r_s^1}{r_s^2} \right) \right]}$	۲۸
ب ۱-۶	$\frac{dX}{dt} = \frac{k_s S C (1-X)^{1/2}}{(1-\varepsilon_s) \left[1 + \frac{V}{V'} \left[(1-X)^{1/2} - \frac{(1-X)^{3/2}}{[1+(Z-1)X]^{1/2}} \right] \right]}$	۱۱
ب ۱-۷	$\frac{dX}{dt} = \frac{-2\sigma_R (1-X)^{1/2} K_s C_{AG}}{r_s^1 \left\{ 1 - \frac{r_s k_s C_R (1-X)^{1/2} C_R (1-X)^{1/2} r_s^1}{D'} \left[1 - (1-X)^{1/2} \right] \right\}}$	۳۰ و ۳۱

ب ۱-۵ Gibson [۲۸] رابطه‌ای را برای تبدیل جامد بر حسب شعاع هسته واکنش نکرده و برای دانه‌های تکی ارائه نمود (جدول ۸). رابطه این مدل برای سیستم واکنش ZnO با نیدروژن وفق می‌کند.

ب ۱-۶ Georgakis و همکاران [۱۱] رابطه تحلیلی تبدیل - زمان را در سیستم واکنش گاز - جامد و برای دانه‌های کروی بگونه‌ای که در جدول ۸ آمده است، گزارش نمودند. در این مدل فرض بر این است که دانه‌ها بخاطر افزایش در حجم مولار محصول نسبت به حجم مولار جامد اولیه، افزایش کرده ولی حجم کل پلت ثابت است و فقط حفره‌ها منقبض می‌شوند و دانه‌ها بدون هیچگونه روپهم افتادگی بطور مستقل رشد می‌کنند. کاربرد این مدل برای واکنش O_2 ، $(CaO + SO_2)$ مطلوب بوده است.

ب ۱-۷ Rande, Harison [۳۰ و ۳۱] مدلی بنام مدل دانه‌های با خواص متغیر (*Variable Property Grain Model*) ارائه نمودند. این مدل، اصلاح شده مدل دانه‌ای است که اثرات زینترشدگی در آن در نظر گرفته شده است. در این مدل یک پلت کروی با تعداد بسیار زیادی دانه با خواص متغیر (شکل ۹) در نظر گرفته می‌شود که در اثر واکنش شیمیائی و زینترشدگی تغییر می‌کنند. رابطه میزان تبدیل بر حسب زمان در این مدل در جدول ۸ آمده است.



a-حالت‌های اولیه

b-مراحل زینتر شدن

c-حالت‌های میانی

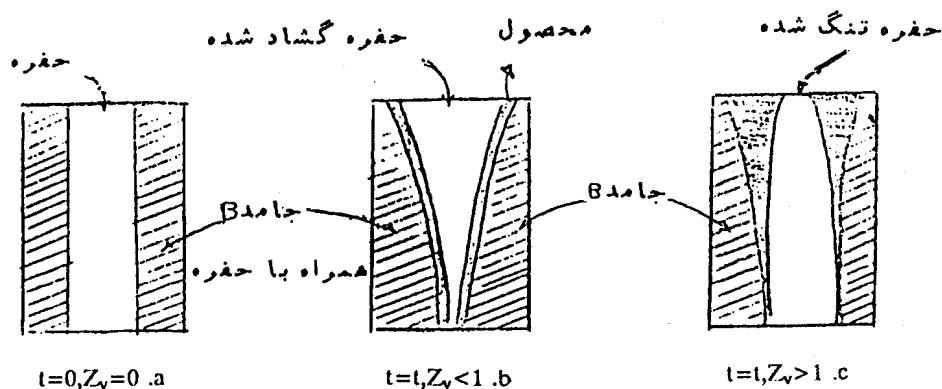
شکل (۹): طرح‌های اولیه مدل دانه‌ای با خواص متغیر

ب - ۲ - مدل حفره‌ای (Pore Models)

بطور کلی تحقیقاتی که بر اساس تجزیه و تحلیل حفره‌های موجود در جامد متخلخل استوار می‌باشد رو به تزاید است. در مدل‌های حفره‌ای جامد متخلخل جامد نیمه بی نهایت فرض می‌شود که شامل حفره‌های نسبتاً بزرگ (ماکرو) در یک فاز جامد پیوسته است /۴۱، ۲۷، ۱۴/. در این قسمت به انواع این مدل‌ها که شامل: مدل‌های تک حفره‌ای و مدل‌های چند حفره‌ای یا حفره‌های توزیع شده است، به همراه برخی از کاربردهای آنها، پرداخته می‌شود.

ب ۱-۲- مدل‌های تک حفره‌ای (Single Pore Models)

مدل‌های تک حفره‌ای از نگرشی کاملاً متفاوت نسبت به مدل‌های قبلی برخوردارند. همانگونه که از نام این مدل‌ها استنباط می‌شود جامد متخلخل دارای حفره‌های تکی مجزا است. در این مدل‌ها به تغییراتی که در یک حفره رخ می‌دهد توجه خاصی می‌شود /۷/. این تغییرات بنوبه خود می‌تواند انعکاسی باشد از آنچه که در پلت رخ می‌دهد. در مدل‌های حفره‌ای روش‌های ساده‌ای جهت بحساب آوردن تغییرات هندسه حفره در حین انجام واکنش بکار می‌رود. طرح اولیه این مدل در شکل ۱۰ آمده است. این مدل واکنش CaO با SO_2 را بخوبی توجیه می‌کند.



شکل شماره (۱۰) طرح‌های اولیه مدل تک حفره‌ای با Z_v متفاوت

پارامترهای مدل فوق عبارتند از: ۱- شعاع متوسط حفره ۲- شعاع پلت مربوطه ۳- طول مؤثر حفره ۴- نفوذ مؤثر در لایه محصول ۵- ثابت سرعت واکنش ۶- نسبت حجم محصول جامد به حجم مولی واکنش کننده جامد. در جدول ۹ نتایج برخی تحقیقات در این زمینه آمده است.

جدول (۹): روابط تبدیل جامد متخلخل بر حسب زمان در مدل‌های تک حفره‌ای

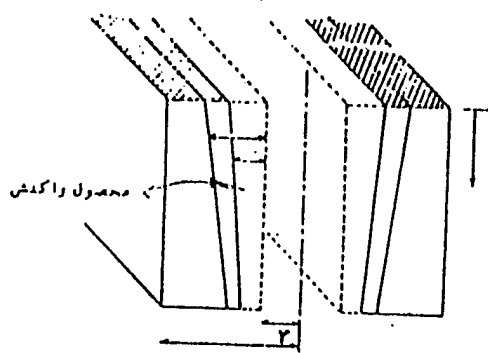
مدل	رابطه تبدیل جامد بر حسب زمان	پارامترهای قابل محاسبه	مرجع
ب ۲-۱-۱	$z + \frac{ky}{\gamma D_c} \gamma (\frac{1}{\epsilon_c} - 1) z^\tau = \frac{kgm_c C_s \eta(z)}{G(1-\epsilon_c)(\frac{1}{\epsilon_c} - 1)^\tau} t$	$\eta(z) = \tanh i \phi / \phi$ $\phi(z) = l \left[\sqrt{Dy} [(1+z)(1-\gamma)(\frac{1}{\epsilon_c} - 1)] \right]$ $\left[\frac{1}{k} + \frac{\gamma \gamma (\frac{1}{\epsilon_c} - 1)}{D_c} z \right]^{1/\tau}$	۳۲
ب ۲-۱-۲	$\bar{\eta} = \frac{\gamma}{a} \sqrt{\frac{\tau}{a\eta}} \left[\frac{1}{\tau} (\sqrt{\gamma a^2 \beta \tau + 1} + \tau)^{1/\tau} \sqrt{\gamma a^2 \beta \tau + 1} - \tau \right] + \sqrt{\tau}$ $\eta_1 \leq \eta < \infty$ $\bar{\eta} = \left[a\beta\tau + \frac{a^2 - \beta a - \tau\beta + 12\sqrt{\tau}\sqrt{a+\tau}}{\beta a} \right] \sqrt{\frac{\tau}{ad(a+\tau)}}$ $0 < \eta < \eta_1$	$\delta = D_s L / D_p L_p$ $\beta = c_s / \omega \quad \alpha = KL_s / D_s$ $\eta = \frac{\gamma}{L_s} \quad \tau = \frac{D_s t}{L_s^2}$	۳
ب ۲-۱-۳	$i^* = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{Bi_k} - \frac{1}{Bi_p} \right] (1-R^{*\tau})$ $+ \frac{1}{\tau Bi_p} (1-R^{*\tau}) + (1-R^*)$	$X_b = 1 - R^{*\tau}$ $i^* = \tau k_{AR} b c_{AR} t / R^* \tau_B$	۱۰
ب ۲-۱-۴	$\tau_p = \frac{1}{Bi_p} \left[\frac{z_v}{z_v - 1} - \frac{1}{(1-\epsilon_c)^{1/\tau}} \left(1 + \frac{z_v}{1-z_v} \epsilon_c \right)^{1/\tau} \right]$ $+ 1 - \frac{1}{(1-\epsilon_c)^{1/\tau}} \times$ $\left[1 + \frac{z_v}{1-z_v} \epsilon_c \right]^{1/\tau}$	$\beta_{IP} = \frac{D_s}{K_r}$	۱۱
ب ۲-۱-۵	$\frac{\bar{X}}{\tau} = p_1 - p_2 \tau^{1/\tau}$	$p_1 = \tau^{1/\tau} \sqrt{\tau} (aC_s)^{1/\tau} / \sqrt{c\phi\beta}$ $p_2 = \tau^{1/\tau} \sqrt{\tau} (aC_s)^{1/\tau} / \sqrt{c\phi\beta}$	۳۳

ب ۲-۱-۱- Lee [۳۴] مدل صفحه موازی را برای واکنش گاز - جامد متخلخل پیشنهاد کرد. او نیز برای تعیین نحوه ارتباط زمان و میزان تبدیل جامد واکنش کننده راه حل تحلیلی با کمک روش متوسط گیری (Averaging Technique) ارائه نمود. این مدل از لحاظ ایده اولیه، مشابه با مدل تک حفره‌ای است. روابط تحلیلی که توسط Lee توسعه داده شد برای مقادیر کم و متوسط مدول تیل (Thiele) اعتبار دارد. رابطه ساده ب ۲-۱-۱ (جدول ۹) بخوبی تبدیل جامد را نشان می‌دهد. این رابطه کلی را می‌توان برای تمام حالاتی که در آنها حفره‌ها در اثر پیشرفت واکنش منبسط یا منقبض شوند، بطور یکسان استفاده کرد. جهت بکارگیری رابطه مدل در حالت انقباض حفره‌ها، فقط کافیست δ جایگزین δ شود. یک حفره از

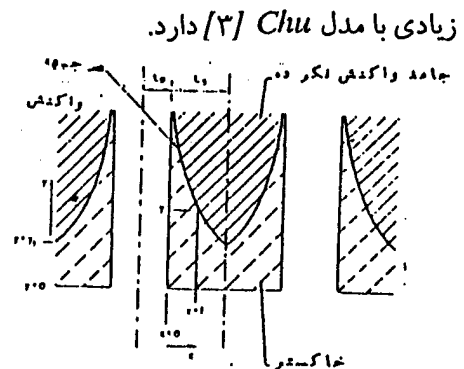
مدل صفحه موازی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. خطوط پرننگ در این شکل، قسمت جامد را نشان می دهد و خط چین هانشاندهنده عدم حضور جامد در اثر انجام واکنش است.

ب ۲-۱-۲-۳] Chu - [مدل صفحه موازی (Parallel Plate Model) را گسترش داد. وی در این مدل فرض کرد زمینه جامد از تعدادی صفحات موازی با ضخامت معین تشکیل شده است بطوریکه آنها توسط تعدادی حفره موازی با ضخامت های مشخص از همدیگر جدا شده اند. در این مدل، زمینه جامد نیمه بی نهایت فرض می شود. در شکل ۱۲، طرح اولیه ای از مدل صفحه موازی آمده است. روابط پیشرفت واکنش در حفره موجود در زمینه جامد در مدل فوق الذکر در جدول ۹ آمده است. این مدل از ویژگیهای مدل حفره استوانه ای Szekely, Evans [۱۴] برخوردار است و مزیت دیگر آن، صراحت روابط بین میزان پیشرفت واکنش و پارامترهای مختلف فیزیکی و شیمیایی آن است.

Szekely, Evans [۱۴] نیز مدلی تحت عنوان مدل حفره ای (Pore Model) ارائه نمودند که شباهت



شکل (۱۱) طرح اولیه حفره تکی در صفحه موازی



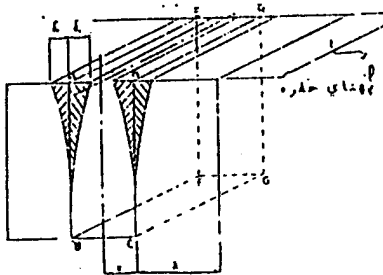
شکل (۱۲) طرح اولیه مدل صفحه موازی

ب ۳-۱-۲-۳] Calvelo, Cunnigham - [۱۰] رابطه ای برای میزان تبدیل - زمان در واکنش گاز - جامد متخلخل ارائه نمودند که آن را از راه حل تحلیلی بدست آوردند. فرضهای این مدل عبارتست از: سیستم تک دما، واکنش غیر رورسیبل و از درجه اول نسبت به واکنش کننده گازی، مدول تیله (Thiele) بزرگ و حالت شبه ثبات واکنش کننده گازی. رابطه فوق الذکر بگونه ای است که در جدول ۹ آمده است.

ب ۴-۱-۲-۳] Georgakis و همکاران [۱۱] زمان مورد نیاز برای بسته شدن حفره (Pore Closure) جامد متخلخل را به کمک رابطه جدول ۹ ارائه نمودند. ماکزیم تبدیل زمانی رخ می دهد که: $Z_v > 1$ باشد [۲۳].

ب ۵-۱-۲-۳] Dennis, Hayhurst - [۳۳]، مدل تحلیلی ساده ای را برای جامد متخلخل ارائه نمودند. در این مدل پارامترهای سرعت تبدیل بصراحت مشخص گردیده است. در این مدل جامد ترکیب شونده

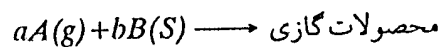
تعدادی حفره موازی دارد که هر کدام طول مشخصی دارند و بشکل گوه (Wedge) هستند (شکل ۱۳). هر حفره با یک جامد ترکیب شونده بطول l همراه است و واکنش فقط در سطوح موازی اطراف هر حفره اتفاق می افتد. این مدل برای سیستم واکنش CaO با SO_2 وفق می کند.



شکل (۱۳) طرح اولیه حفره ایده آل مدل

ب ۲-۲- مدلهای چند حفره‌ای (Distributed Pore Models)

در این مدلها، جامد متخلخل بصورت سیستمی که دارای تعداد زیادی حفره است در نظر گرفته می‌شود بطوریکه محل و اندازه و توزیع آنها از قبل تعیین شده است. بعبارت دیگر، بمنظور بررسی نحوه سیلان در محیطهای متخلخل می‌توان آنها را شامل دسته‌ای از لوله‌های موئینه موازی و بهم فشرده در زمینه جامد فرض کرد. با این مدلها می‌توان واکنش‌های گازی کردن احتراق ذغال سنگ را که فقط محصولات گازی تولید می‌کنند توجیه نمود. فرم کلی این نوع واکنش‌ها بگونه زیر است.



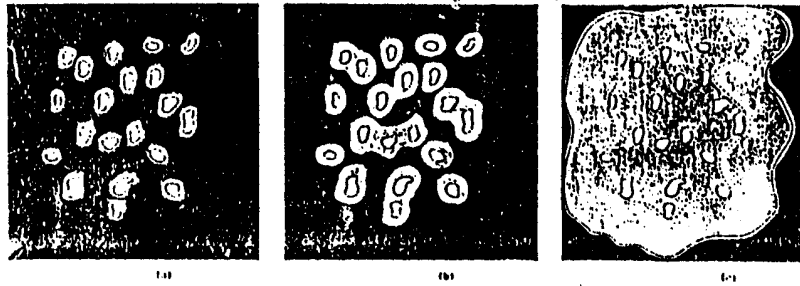
در جدول ۱۰ نتایج برخی از انواع الگوهای تبدیل جامد - زمان آمده است.

جدول (۱۰): روابط تبدیل جامد متخلخل بر حسب زمان در مدل‌های چند حفره‌ای

مدل	روابط تبدیل جامد بر حسب زمان	پارامترهای قابل محاسبه	مرجع	
ب ۲-۲-۱	کنترل سینتیکی	$\tau = \frac{K_s C_p S_i}{1 - \epsilon_s}$ $\beta = \frac{\gamma K_s a p (1 - \epsilon_s)}{M_p D_p S_i}$ $\psi = \gamma \pi L_s (1 - \epsilon_s) / S_i^2$ $c^* = \frac{c}{c_b}$	۳۴، ۳۴	
	کنترل نفوذ			$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p S_i C_i}{(1 - \epsilon_s)} (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}$ $\frac{dX}{dt} = \frac{c^* (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}}{1 + \frac{\beta Z}{\psi} [\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} - 1]}$
	کنترل شیمیایی و نفوذ			$X = 1 - \exp \left[\frac{1}{\psi} \left(\sqrt{1 + \beta Z \tau} - \left(1 - \frac{\beta Z}{\psi} \right) \right)^2 \right]$
ب ۲-۲-۲	$X = \frac{\epsilon_s}{1 - \epsilon_s} \left[\xi^2 \left(\frac{G - \xi}{G - 1} \right) - 1 \right]$	$S = \frac{\epsilon_s}{r_s} (\gamma G - \gamma \xi) \xi / (G - 1)$ $(\gamma / \gamma') r_s, G^* = G + 1 + \dots$	۸۱، ۳۱ ۲۹	
ب ۲-۲-۳	$X_c(t) = 1 - \exp \left[-\gamma \pi (B_s v^* t^* + \gamma B_s v t) \right]$	$B_s = \int_{R_s}^{R_c} \lambda(R_s) dR_s$ $B_v = \int_{R_s}^{R_c} R_s \lambda(R_s) dR_s$	۳۷	
ب ۲-۲-۴	$\frac{dR_s}{dt} = - \frac{K_s C_s M_B}{P_s} \left(\frac{1}{1 - k} \right)$	Thiele Modulus : $R_s \left[k \phi_p S_i \epsilon_s / v_p D_{r_s} \right]^{1/2}$	۳۸، ۳۶	

ب ۲-۲-۱ - Permutter, Bahatia [۳۴ و ۴۴]، مدلی بنام حفره تصادفی RPM یا (Random Pore Model)

ارائه نمودند (جدول ۱۰). RPM روش منطقی برای دستیابی به درجه واکنش نسبت به جامد را ارائه می‌کند. در این مدل تقاطع حفره‌ها در ضمن پیشرفت واکنش در نظر گرفته شده است و نیز اشکال مختلف لایه اطراف حفره را در مراحل مختلف واکنش نشان می‌دهد. طرح‌های اولیه این مدل در اشکال a, b, c ۱۴ آمده است. این مدل برای واکنش گازی کردن زغال سنگ، واکنش Cao با Co2 و نیز Cao با (So2, O2) نتایج مطلوبی به همراه داشته است. در این مدل از پارامتر ψ برای توزیع اندازه حفره در جامد استفاده می‌شود.

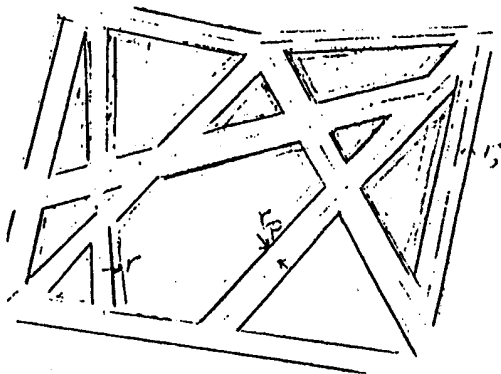


اشکال (۱۴): a مرحله شروع تشکیل لایه محصول در اطراف هر حفره b مرحله میانی رویهم قرارگیری برخی از سطوح

واکنش کرده c مرحله نهایی توسعه کامل لایه محصول و سطح واکنش.

آنالیز واکنش‌های گازی کردن برای ذرات غیرمتخلخل را می‌توان از طریق مدل هسته کاهنده انجام داد. Szekely [۲۲] Levenspiel و همکاران [۱] تحقیقاتی در این زمینه و برای جامدات فشرده انجام دادند بطوریکه در تحقیقات آنها، آنالیز واکنش‌های تبدیل جامد به گاز (گازی کردن) بر اساس مدل هسته کاهنده و بدون در نظر گرفتن لایه محصول انجام شد.

ب Peterson - ۲-۲-۲ [۳۵] جزء اولین محققین بود که تغییر اندازه حفره را در مقیاس میکروسکوپی در نظر گرفت و در مدل پیشنهادی خود شکل هندسی لوله‌های موئینه‌هایی را که همدیگر را قطع می‌کنند و رویهم قرار می‌گیرند بحساب آورد و نیز نرخ تغییر شعاع متوسط یک حفره استوانه‌ای را بدست آورد. میزان تبدیل و مساحت سطح حفره و شعاع لحظه‌ای حفره‌های یکنواخت همدیگر ربط داده شده‌اند. وی با این فرض که جامد واکنش کننده از حفره‌های استوانه‌ای نازک و دراز با شعاع یکنواخت r_p که همدیگر را بطور اتفاقی قطع می‌کنند تشکیل شده است. سرعت تغییر شعاع متوسط یک حفره استوانه‌ای را بدست آورد و آن را برای شبکه‌ای از



حفره‌های متقاطع توسعه داد (شکل ۱۵). روابط این مدل در جدول ۱۰ آمده است. در روابط فوق‌الذکر پارامترهایی نظیر: میزان تبدیل و مساحت سطح حفره و شعاع لحظه‌ای حفره‌های یکنواخت همدیگر ربط داده شده‌اند. کاربرد این مدل در واکنش گازی کردن گرافیت با CO_2 مطلوب بوده است.

شکل (۱۵) مدل حفره‌های تصادفی مرتبط با یکدیگر

ب ۳-۲-۲-۳ Gavalas [۳۷] در تحقیقات خود، بمنظور توجیه رفتار محیط متخلخل در برابر گاز واکنش کننده مدل موئینه تصادفی (Random Capillary Model) را ارائه نمود (جدول ۱۰). فرم اصلاح شده رابطه میزان تبدیل جامد بر حسب زمان در مدل فوق‌الذکر بصورت معادله خطی زیر است:

$$\left[\frac{1}{4\pi(l-x)dt} . dx \right]^2 = \frac{B_0 V^2}{2\pi} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) + (B_1 V)^2$$

این معادله بسادگی، پارامترهای کسر تبدیل جامد و زمان را بهم ربط داده است. او از این مدل برای پیرولیز ذغال سنگ (Coal) استفاده کرد که نتایج آن در مقاله Gavalas, Wilks [۳۷] گزارش شده است.

ب ۴-۲-۲ - Silveston, Hashimoto [۳۶ و ۳۸] مدلی بنام حفره تصادفی *Random Pore Model* پیشنهاد کردند. در این مدل ساختار حفره توسط لوله‌های موئینه استوانه‌ای با توزیع معین در نظر گرفته می‌شود. با کمک این مدل آنالیز واکنش گازی کردن با توجه به شروع و رشد حفره‌های جدید و نیز در هم پیچیدگی حفره‌های مجاور صورت گرفته است، هر یک از عوامل فوق‌الذکر سبب می‌شوند که در تعداد حفره‌های با اندازه یکسان و نیز در تابع توزیع دانسیته اندازه حفره تغییراتی حاصل شود. با کمک این مدل خواص قابل اندازه‌گیری جامد نظیر مساحت سطح حفره، شعاع متوسط حفره، شعاع ذره بر حسب تابعی از زمان یا پیشرفت واکنش پیش بینی می‌شود. نحوه تغییرات حفره در این مدل با معادله زیر نشان داده شده است:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} (f \cdot \frac{dr}{dt}) - B + D = 0$$

معادله سرعت فوق با معادله سرعت بفرم رابطه جدول ۹ در نظر گرفته می‌شود تا نهایتاً سرعت تشکیل حفره‌های جدید و سرعت در هم پیچیدگی (*Coalescence*) حفره‌ها که فرمولاسیون کاملی از مسئله است ارائه شود. این مدل با پارامترهای محدودی که دارد توافق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی واکنش گازی کردن ذغال سنگ نشان می‌دهد.

بحث:

با توجه به اینکه مشخصات فیزیکی جامد مانند: میزان تخلخل، میزان زینتر شدگی و توزیع اندازه ذرات نقش بسزائی در تشخیص سرعت واکنش بعهد دارند، لذا جهت مقایسه و انتخاب بهترین این مشخصات نیز بایستی در نظر گرفته شود.

از کمیتهای مهمی که تابع میزان پیشرفت واکنش است نفوذ مؤثر می‌باشد. در برخی از سیستم‌ها عمل زینتر شدگی در جامد واکنش کننده یا در محصول به میزان قابل ملاحظه‌ای رخ می‌دهد. در این حالت نفوذ مؤثر شدیداً تغییر می‌کند.

کمیت درجه واکنش نسبت به گاز کمیته ضروری است که آنرا بسادگی می‌توان از طریق تغییرات فشار جزئی گاز در محدوده وسیعی تعیین کرد این کار در حالاتی اهمیت دارد که عامل کنترل کننده سرعت با گذشت زمان تغییر کند.

سرعت واکنش شیمیائی و ثوابت سینتیکی را فقط می‌توان با رسم داده‌های سرعت بر حسب زمان بدست آورد. با توجه به اینکه غالباً تغییرات حرارتی قابل ملاحظه‌ای در حین انجام واکنش بوجود می‌آید لذا بایستی حتی الامکان در برقراری حالت تک دما دقت شود.

کاربرد سیستم میکروگراف الکترون پروب در تشخیص مدل و تخمین برخی از پارامترهای سیستم‌های گاز - جامد اهمیت زیادی دارد. با این روش پروبیل غلظت جامد واکنش کننده بر حسب موقعیت شعاعی پلت در مراحل مختلف پیشرفت واکنش بدست می‌آید و بدین طریق مقایسه پروبیل تغییرات غلظت جامد با آنچه که مدل

پیش بینی می‌کند میسر می‌شود. محاسن و معایب مدل‌هایی که در این مقاله شرح داده شد در جداول ۱۱ و ۱۲ آمده است.

جدول (۱۱): محاسن و معایب مدل‌های هسته کاهنده و هسته غیرکاهنده

مدل‌های هسته غیرکاهنده		مدل‌های هسته کاهنده	
معایب	محاسن	معایب	محاسن
- مشابه مدل‌های هسته کاهنده است. - از تغییر خواص فیزیکی در حین انجام واکنش صرف‌نظر می‌شود.	- تغییرات فیزیکی در جامد واکنش کننده به ابتدائی‌ترین فرم بیان می‌شود. - واکنش شیمیائی و نفوذ توأم در حجمی از پلت و با شیب کند، انجام می‌شود.	- کارائی این مدل‌ها در محدوده مشخصی از داده‌های آزمایشگاهی است. - این مدل‌ها مشخص نمی‌کند در کل فرآیند چه اتفاقی می‌افتد. - در این مدل‌ها تغییرات اندازه حفره با مساحت سطح در حین واکنش اندازه‌گیری نمی‌شود مگر با کمک روابط ابتدائی دیگر.	- بیشترین کاربرد را برای جامدات فشرده و غیرکاتالیستی دارد. - برای پلت جامد فشرده مناسب است. - واکنش شیمیائی در سطح مشترک نیز انجام می‌شود

مدل‌های دانه‌ای جذابیت کاربردی زیادی دارند چون ۱- نفوذ گاز در بین سطح و جبهه واکنش در داخل دانه انجام می‌شود. این مدل هر دو نفوذ یعنی نفوذ داخل پلت (تخلخل‌های ماکرو) و نفوذ داخل دانه (تخلخل‌های میکرو) را در بر می‌گیرد ۲- با پیشرفت واکنش شیمیائی جبهه واکنش (مرز واکنش) که در ماده متخلخل بوجود می‌آید براحتی مدوله می‌شود. بعلاوه سرعت واکنش پلت مستقیماً از سرعت واکنش دانه‌های تشکیل دهنده آن (که روابط ریاضی آن قابل محاسبه است) و بصورت تابعی از مشخصات هندسی، مکانیزم‌های کنترل کننده، غلظت گاز در خارج از دانه‌ها، بدست می‌آید. این مدل‌ها در هنگامی که پلتی با دانه‌ای ریز و فشرده تهیه می‌شوند، اهمیت پیدا می‌کنند. فرم اصلاح شده این مدل‌ها قادرند تغییرات فیزیکی ناشی از زینتر شدگی را بحساب آورند.

جدول (۱۲): محاسن و معایب مدل‌های حفره‌ای

چند حفره‌ای		تک حفره‌ای	
معایب	محاسن	معایب	محاسن
- مشابه با مدل‌های تک حفره‌ای است - برخورد حفره‌ها با همدیگر در نظر گرفته نمی‌شود.	- مشخصات فیزیکی جامد متخلخل بحساب می‌آید. - برای پلت‌های با شکل هندسی مختلف حفره مفید است. - ریاضیات ساده (خصوصاً مدل حفره تصادفی) دارد.	- اندازه حفره‌ها را بکنواخت فرض می‌شود. - برخورد حفره‌ها را با یکدیگر در حین واکنش بحساب نمی‌آید. این فاکتور پس از گذشت مدتی از زمان واکنش مهم می‌شود. - توزیع اندازه حفره‌ها (که معمولاً در در جامد متخلخل وجود دارد) در نظر گرفته نمی‌شود.	- ریاضیات ساده دارد - شامل تعداد محدود پارامترهای مستقل و قابل تنظیم است

جمع بندی:

در این مقاله الگوهای سیستم واکنشهای گاز - جامد که غالباً در متالورژی و صنایع شیمیایی با آنها مواجه می‌شویم گردآوری و طبقه‌بندی شده و مورد نقد و تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. مدل‌های اولیه عمدتاً بر اساس واکنش‌های گاز - جامد فشرده استوارند و مدل‌های دیگر با توجه به واکنش‌های گاز - جامد متخلخل گسترش یافته است.

بمنظور دستیابی به روابط نهائی تبدیل جامد بر حسب زمان در مدل‌های گاز - جامد فرض‌های ساده‌کننده‌ای در نظر گرفته می‌شود که برای اغلب سیستم‌های واکنش مناسبند ولی کارآئی مدل‌ها را نیز محدود می‌سازند. عمده‌ترین این فرض‌ها عبارتند از:

۱- فرض واکنش‌های درجه اول که برای تمام واکنشها صادق نیست.

۲- بحرانی‌ترین فرضی که در برخی از مدل‌ها از قبیل مدل‌های هسته‌کاهنده و غیرکاهنده، از آن صرف‌نظر شده فرض تغییرات فیزیکی در حین انجام واکنش است. در حالیکه تغییرات ناشی از زینتر شدگی می‌تواند سبب افزایش مقاومت در برابر نفوذ گاز بداخل جامد متخلخل شده و یا اینکه حفره‌های بازتری را در ساختار جامد ایجاد کند.

۳- فرض شرایط تک دما می‌تواند فرض ساده‌کننده‌ای در اکثر سیستم‌ها باشد لیکن شرایط غیر تک دما در برخی از سیستم‌ها وجود دارد. بطور کلی اکثر فرمولاسیون‌هایی که برای مدل‌ها ارائه شده بفرم بدون بعد هستند و روابط تبدیل جامد بر حسب زمان را می‌توان بصورت منحنی رسم کرد و تغییرات پارامتر مدل را بررسی نمود. بدین‌طریق ارتباط مدول کلی واکنش و زمان انجام واکنش کامل پلت مشخص می‌شود. معمولاً زمان لازم برای دستیابی به کسر مشخصی از تبدیل جامد منحصرأ از یک منحنی مشخص نمی‌شود بلکه ترجیحاً بکمک دسته‌ای از منحنی‌ها و با فاکتور شکل هندسی (بعنوان یک پارامتر) تعیین می‌شود. سیستم‌های زیادی وجود دارند که در آنها تغییرات ساختار ناشی از واکنش حائز اهمیت است لذا ضرورت دارد الگوها جامع‌تر در نظر گرفته شوند تا طیف گسترده‌تری از سیستم‌ها را دربرگیرند گرچه انجام این وظیفه با مشکلات قابل ملاحظه‌ای همراه است و به تلاش تجربی و تحلیل بیشتری نیاز دارد. معهذاً، تصور می‌شود الگوهای ذکر شده در این مقاله برای تعداد زیادی از سیستم‌های عملی کاربرد دارد و می‌توانند برای تحقیقات آینده در این زمینه مفید باشند. خوشبختانه گام‌های مؤثری در جهت تهیه نرم‌افزارهای الگوهای سینتیکی در دانشکده مهندسی متالورژی دانشگاه صنعتی شریف برداشته شده است که می‌تواند در آینده تحولی در بررسی این سیستم‌ها ایجاد بکند.

علائم اختصاری:

ضرایب استوکیومتری	a, b, d, g	فاکتور شکل پلت و دانه (مقادیر ۱ و ۲ نیز نسبت برای صفحه مسطح،
مساحت سطح خارجی دانه نکی و پلت	A_g, A_p	استوانه، کره است)
پارامتر مدل	$A_M = \frac{2}{3} \frac{\rho R}{k_g C_0}$	وابستگی تابع به غلظت متوسط
سرعت ایجاد حفره‌های جدی با اندازه r	B	فاکتور شکل دانه g و پلت p
عدد بیوت	$B_i = \frac{Rk_g}{D_e}$	عدد توزیع حفره در پلت
غلظت اولیه در مرکز پلت جامد	C	محصول تشکیل شده در واکنش
سرعت خارج شدن حفره‌ها در اثر روبهم قرارگیری	D	توابع تبدیل
نفوذ مؤثر در لایه خاکستر	$D_A, D', D_S, D'_A = L^2/t$	تابع توزیع طول حفره
نفوذ مؤثر گاز در حفره‌های جامد و متخلخل	D_e, D_p	ضریب انتقال جرم
نفوذ مؤثر در دانه	D_{eg}, D_g	سطح مشترک
نفوذ مؤثر واکنش کننده گازی A	D_{eA} یا DA_e	انتگرال واسون
ثابت رابطه	D_{r0}	ثابت رابطه
غلظت مولار نهائی اولیه جامد واکنش کننده B, A	C_A, C_B	ثوابت سرعت واکنش
غلظت‌های گاز واکنش کننده A, B, G در داخل جامد کروی (بترتیب)	C_A, C_B, C_G	ثابت تعادلی
غلظت تعادلی C	C_e	طول کل حفره‌ها در واحد حجم پلت
غلظت مولی و اولیه جامد واکنش کننده	C_{s0}	نصف ضخامت پلت جامد در حفره
غلظت اولیه جامد واکنش کننده در سطح پلت	C_s	جرم مولکولی انواع جامد مولکولی D, G, B (بترتیب)
دانسیته اولیه پلت	d_0	درجه واکنش نسبت به گاز و جامد (بترتیب)
نفوذ گاز واکنش کننده در جامد واکنش کننده	D	فشار گاز
سرعت خارج شدن حفره‌ها در اثر روی هم قرارگیری	D	فشار تعادلی
نفوذ مؤثر در لایه خاکستر	D_A, D', D_S, D'_A	تابع توزیع
نفوذ مؤثر گاز در حفره‌های جامد و متخلخل	D_e, D_p	شعاع پلت
نفوذ مؤثر در دانه	D_{eg}, D_g	شعاع اولیه و خارجی ذره
نفوذ مؤثر واکنش کننده گازی A	D_{eA} یا DA_e	موقعیت فصل مشترک واکنش در داخل دانه
ثابت رابطه	D_{r0}	موقعیت جبهه واکنش

$\beta = 2k_g 2p(1-s_0)/MbDS_0$	پارامتر ساختاری فاکتور شکل ذره	r'_{01}, r'_{02}	موقعیت هسته واکنش نکرده
γ	انقباض دانه	r_0	فاصله مرکز نا سطح مشترک واکنش
ϵ_G	تخلخل در لایه محصول	r_G	شعاع دانه
$\epsilon_{p1}, \epsilon_{o1}, \epsilon$	تخلخل پلت ، تخلخل اولیه در پلت	r_{G0}	شعاع اولیه دانه
	کسری از سطح جامد B که در بین لایه خاکستر و منطقه واکنش قرار دارد	r'_0	سرعت واکنش
ϵ'_B		R	شعاع بدون بعد پلت R/R ₀ و ثابت جهانی گاز
$\eta = \frac{AR}{I_p A_p}$	فاصله بدون بعد در پلت	R _C	شعاع پلت در سطح مشترک گاز - جامد
θ	زمان بدون بعد	R _{p}, R_g}	شعاع دانه ، شعاع پلت
ξ	شعاع هسته واکنش نکرده r/r ₀	R _{min}, R_{max}}	حداکثر و حداقل شعاع لوله مویینه
ϕ, ϕ_g^2	مدول تپله ، مدول واکنش در مدل دانه ای	R _s	شعاع لحظه ذره کروی (L)
ϕ_{v0}	مدول اولیه تپله	S	شیب پروفیل خطی واکنش کننده جامد
τ_{ip}	زمان بسته شده حفره	S ₀	مساحت سطح واکنش بر واحد حجم در لحظه صفر
τ	زمان بدون بعد در مدل واکنش حجمی	S _g	مساحت سطح پلت در واحد حجم
$\rho_B, \rho_G, D_i, (\rho_s)$	دانشیه جامدات G, B (بترتیب)	Sh*	عدد شرود
$\rho(s), \rho_m$	تابع احتمالات دانشیه در مدل حفره مویینه ، دانشیه مولی	S _y	مساحت سطح خارجی یک ذره
$\sigma_N, \sigma_s, \sigma, \sigma_g$	مدول واکنش گاز جامد برای مدل	$t, t_s, t_g, t(X)$	زمان تبدیل جامد (بدون بعد)
σ_R	ضریب استوکیومتری جامد واکنش کننده	T	درجه حرارت
λ	موقعیت منطقه کاملاً واکنش کرده، فاصله بین حفره های مجاور		مقدار موضعی کسر تبدیل در جامد واکنش کننده، غلظت واکنش کننده در
ν_g, ν_p	حجم دانه و پلت (بترتیب)	W	جامد
ν	عدد ثابت	X, y	کسر تبدیل جامد واکنش کننده B
∂_A	ضریب استوکیومتری گاز	$y = \frac{r}{R}$	موقعیت (بدون بعد) در پلت
∂_s	ضریب استوکیومتری جامد	Z	نسبت حجم مولال محصول واکنش کننده
		α	ضریب استوکیومتری گاز واکنش کننده

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر تامین اعتبار مالی این طرح تحت شماره ۲۲۰ قدردانی می شود.

مراجع:

1. Szekely, J. and Evans J.W. and Sohn, H.Y. "Gas- Solid Reactions ".
Academic press, New York , 1976.
2. Goest, U. and Marty ,A. "A Model for Reversible Solid - Gas Reactions Submitted to Temperature and Pressure constraints ": Simulations of the Rate of Reaction in Solid - Gas Reactor used as Chemical Heat Pump Chem.Eng- Sci. "Vol.47, No. 17/18, PP4145-4454 (1992).
3. Chieh Chu "parallel Plate Model for Non-Catalytic Gas- Solid Reactions, "Chem Eng.Sci 1972, Vol.27,PP:367-373.
4. N.Mazet, B.Spinner. "Modeling of Gas - Solid Reactions 2. Porous Solids Int.Chem Eng. Vol.32.No3.1992,P:395.
5. Wen, C.Y. and Wu, N.T. "Analysis of Slow Reaction in a Porous particle AIChE . Nov.1976.PP:1012-1021.
6. Ramachandran, P.A. and Dudukovic, M.P. "Reaction of Solid Particles with Nonuniform Distribution of Solid Reactant" The Volume Reaction Model. Chem . Eng. Sci. Vol.39.No.4.PP:669-680, 1984.
7. Rande. M.G. and J.W.Evans , " The Reaction between a Gas and a Solid in a Non - Isothermal Packed bed. " Simulation and Experiment " Ind.En.Chem. Proce. Des. Dev. 19,118,1980.
8. Ramachandran.P.A and Smith.J.M., "A Single Pore Model for Gas- Solid Non-Catalytic Reactions "AIChE , Vol.23, No 3. May 1977 PP:353-361.
9. H.Y.Sohn. "The effect of Intragrain Diffusion in the Reaction between a Porous Solid and a Gas. " Chem. Eng.Sci. 1974 Vol.29, PP:630-634.
10. Calvelo.A. and R.E.Cunningham "Kinetics of Gas - Solid Reactions "J.Catalysts, 17,1(1970).
11. Georgakis, C.C. and W. Chang and J.Szekely ."A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions. Chem.Eng.Sci. .34.1072(1979).
12. Sohn, H.,Y. "The Law of Additive Reaction Times in Fluid- Solid Reactions "Met. Trans. B. 9B, PP:89-96, 1978.

13. H.Y.Sohn , "Gas- Solid Reactions in Extractive Metallurgy ". Metallurgical Society of AIME, 1981.
14. Szekely ,J. and Evans , "A Structural model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundery" Chem Eng. Sci. .1970. Vol.25 . PP:1091-1107
15. H.Y. Sohn and j,Szekely, "A Structural Model for Gas - Solid Reactions with Moving Boundry III." Chem Eng. Sci. 1973 Vol.27 , PP:763-778.
16. W.M.Mckewans . "Kinetics of Iron ore Reduction" Transactions of the Metallurgical Society of AIME , Vol 212, Dec. 1958 p.791.
17. Hartman and Couglin , R.W., Ind,Eng. Chem.Proce. Des.Dev. .1974,13,P:248.
18. A.N. Gokarn, Doraiswamy."A Model for Solid-Gas Reactions " Chem Eng.Sci. 26.1521 (1971).
19. Manolis, M. Tomadakis and Stratisv, V. Soirchos ."Ordinary Transition and Kundsens Regime Diffusion in Random Capillary Strucures." Chem.Eng.Sci. Vol.48.No. 19,PP:1123-133,1993.
- 20.M.Mayamoto.K.Kyamji,Y.Nakata."ReactionKineticsofIron" j.of Less Common Metals ,89(1983) PP:111-116.
21. E.T.Turkdogan and J.V. Vinters, Metallurgical Transactions. 1971, Vol 2. P:3175-3188.
22. Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering ."John Wiely and Sons , New York .(1973).
23. N. Mazet."Modeling of Gas- Solid Reactions , I. Non -porous Solids " International - Chemical Engineering , Vol .32, No.2 April 1992, PP:271-284.
- 24.Dudukovic and H.S. Lamba. " Solution of Moving Boundry Problems for Gas- Solid Non Catalytic . Reactions by Orthogonal Collocation. " Chem Eng. Sci.. 1978.
25. Sohn.H.Y. and Szekely ,j."The Effects of Reaction order in Non-Catalytic Gas,Reactions, The Canadian journal of Chemical Eng .,Vol.50,Oct. 1972
26. Dudukovic, M.P. and Lamba,H.S."A Zone Model for Reactions of Solid Patrticle With Strong Adsorbing Species". Chem .Eng. Sci. 1978. Vol.33,PP:471-478.

27. Hartman ,M.and R.W.Conghin, "reaction of Sulphur Dioxide with Lime and the Grain Model/ "AIChE. J.,22,490(1976).
28. H.Gibson. J.B. and D.P. Harrison. "The Reaction between Hydrogen Sulfide and spherical Pellets of Zinc Oxide. "I.E.Proc.Des.Dev. . 19,231 (1980).
29. Bahatia,S.K and D.D. Permulter "A Random Pore Model for Fluid- Solid Reactions .I.Isothermal, Kinetic Control, AIChE,J. 29,369(1980).
30. Rande,P.U. and D.P.Harison, "The Variable Property Grain Model applied to Zinc Oxide- Hydrogen Sulfide Reaction. "Chem.Eng.Sci. .39,1079(1988).
31. Rande,U.Harrison,P. "The Grain Model applied to Porous Solid with varying structural properties . " Chem.Eng.Sci. 1970, Vol.34 PP:427-432.
32. Hong.H.Lee. "Simple conversion relationships for Non- Catalytic Gas-Solid Reactions ." Ind.Eng.Chem.Process,Des.Dev. 1980,19,240-242.
33. Dennis,j,S,Hayhurst,A.N"A Simplified Analytical Model for the Rate of Reaction of So2 with Limestone Particle "Chem.Eng.Sci. Vol.41m,No.1,PP;25-36,1989.
34. Bahatia, S.K and D.D.Permulter : "A Random Pore Model for Fluid- Solid Reactions :II. Diffusion and Transport effects ." AIChE"j. .Vol .27.No2.1981.
35. Petersen, E.E. "Reaction of Porous Solid ." AIChE J. Vol .3, No.Y.PP:443-448, Dec.1957.
36. Hashimoto K.nad P.I. Silverston , "Approximate Rate expressions involving pore size disterbution . "AIChE.J. . 19,368 (1973b).
- 37.Gavalas,G.R.andK.A.Wilks."IntraparticleMassTransformationCoalPyrolysis"AIChE. J. 26,20,(1980).
- 38.Hashimoto K. and P. Silveston , "Gasification :Part I. Isothermal Kinetics control Model for a Solid with a Pore size distribution. AIChE.J 19,259(1973a).
- 39.B.B.L. Seth and H.U.Ross, The Mechenism of Iron Oxide Reduction "Transaction of the Metallurgical Society of AIME . Vol 233. Jan. 1969. p:180-185
40. Gavalas, G.R. "A Random Capillary Model with application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates ." AIChE J. ,1980,26,517.

41. Ramachandaran, P.A. and J.M.Smith "Effect of Sintering and porosity changes in the rate of Gas- Solid Reactions " Chem.Eng.J. 14.137(1977).
42. M.Ishida. and C.Y.Wen . "Comparison of Kinetic and Diffusion Models for Gas Solid Reactions . AIChE. Vol.14. No 2 .PP :311-317 , 1968.
43. H.Y.Sohn. Ind Eng. Chem. Process, Des Dev. 19(1980) p.237-424 (Citeld in 3).
44. Bhatia,S.K, Permuter, D.D. "Unified Treatment of Structural Effects in Fluid-Solid Reactions. " AIChE.J March 1983, Vol.29, No.2. PP:281-288.
45. H.Y. Sohn and Szekely. Can.j.Chem Eng. 50(1979) P:674-676.