

# بِنامِ خدا



دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری

بررسی و مدل سازی سینتیکی اثر کاتالیستی اکسید روی بر احیای ترکیبات

معدنی با متان

نگارنده:

رضا علیزاده

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل جمشیدی

استاد مشاور:

دکتر حبیب آل ابراهیم

بهار ۱۳۸۷

بسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی ارشد و دکترا

۱- مشخصات دانشجو

معادل  بورسیه  دانشجوی آزاد

نام و نام خانوادگی: رضا علیزاده

رشته تحصیلی: مهندسی شیمی

دانشکده: مهندسی شیمی

شماره دانشجویی: ۸۱۲۲۲۹۸۷

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: آقای دکتر اسماعیل جمشیدی

عنوان به فارسی: مدل سازی و بررسی سینتیک اثر کاتالیستی اکسید روی بر احیای ترکیبات معدنی با متان

عنوان به انگلیسی: Modeling and kinetic study of the catalytic effect of zinc oxide on the reduction of inorganic compounds with methane

نوع پروژه:  کاربردی  بنیادی  توسعه ای  نظری

تعداد واحد: ۲۴

تاریخ خاتمه: ۸۷/۲/۱۷

تاریخ شروع: ۸۴/۱۱/۱۲

سازمان تأمین کننده اعتبار:

واژه های کلید به فارسی: مدل سازی، سینتیک، کاتالیست، مواد معدنی، متان

واژه های کلیدی به انگلیسی: Modeling, Kinetic, Catalyst, Inorganic compound, Methane

نظرها و پیشنهادهای منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه:

استاد راهنما:

دانشجو: حمایت مالی دانشگاه از رساله های که حمایت کننده مالی خارج دانشگاه ندارند می تواند در انجام و نتیجه بخش بودن چنین رساله هایی موثر واقع گردد.

تاریخ:

امضاء استاد راهنما:

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تقديم به روح پاك پدرم

مهر

بيپايان مادرم

حمایتبي دريغ خانوادہ ام

## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از کلیه کسانی که به نحوی در به ثمر رسیدن این پروژه سهیم بوده‌اند تشکر و قدردانی می‌شود به خصوص آقای پروفسور جمشیدی که همواره راهنمایی‌های ایشان راه‌گشای مسائل انجام این پروژه بودند.

همچنین از زحمات آقای دکتر آل ابراهیم بخاطر راهنمایی‌های ارزنده ایشان در انجام کلیه مراحل این رساله و همچنین در آموزش دستگاه TG و کلیه کمک‌های مؤثرشان در خصوص این رساله قدردانی می‌شود.

همچنین از دانشکده Materials Science and engineering دانشگاه *NewSouth Wales* استرالیا که امکانات لازم جهت انجام آزمایشات مربوط به احیای دی‌اکسید تیتانیم را مهیا ساختند سپاس و قدردانی می‌شود، خصوصاً جناب آقای پروفسور *Oleg Ostrovski* رئیس دانشکده مهندسی علم مواد دانشگاه *NewSouth Wales*، به خاطر کلیه کمک‌ها و حمایت مالی از پروژه در دانشگاه *NewSouth Wales*، جناب آقای دکتر *G.Zhang* سرپرست گروه تحقیقاتی تیتانیم، بخاطر راهنمایی‌های ارزنده ایشان و کلیه کمک‌های مؤثرشان در خصوص این رساله قدردانی می‌شود. همچنین لازم است مراتب قدردانی و سپاس خود را از جناب آقای دکتر *S.Rezan* داشته باشم که در واقع بدون کمک ایشان انجام این قسمت از رساله امکان پذیر نبود.

همچنین از زحمات کلیه دوستان عزیزم که مرا در انجام این رساله یاری دادند خصوصاً آقای دکتر هاشمی‌پور و آقای مهندس منظمی و دوستان عزیزم در دوره دکتری آقای رئیسی، آقای افصحی، آقای قجاوند و آقای افشار ابراهیمی تشکر و قدردانی می‌نمایم.

و در پایان از زحمات بی‌دریغ خانواده عزیزم که همواره در کلیه مراحل تحصیل، مشوق و پشتیبانم بوده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

## فهرست مطالب

صفحه		عنوان
۱		چکیده (فارسی)
۲		مقدمه
۸	مقدمه‌ای بر مدل‌سازی واکنش‌های گاز- جامد غیر کاتالیستی	فصل ۱
۹	مقدمه	
۱۱	مدل‌های واکنش‌های گاز - جامد	۱-۱
۱۶	مدل قرص - ذره و یا مدل دانه‌ای	۲-۱
۱۷	مدل‌سازی ریاضی مدل دانه‌ای	۳-۱
۱۷	معادلات حاکم	۱-۳-۱
۱۷	معادلات بقاء جرم و انرژی	۱-۱-۳-۱
۲۰	معادلات کمکی	۲-۱-۳-۱
۲۱	معادله بیان‌کننده سرعت واکنش	۳-۱-۳-۱
۲۲	معادلات مربوط به پارامترهای دیگر	۴-۱-۳-۱
۲۴	احیای سولفات باریم با متان و بررسی اثر کاتالیستی اکسید روی	فصل ۲
۲۵	مقدمه	
۳۰	احیای سولفات باریم با گاز متان	۱-۲
۳۱	مطالعات ترمودینامیکی	۲-۲
۳۲	اهداف احیای سولفات باریم با متان	۳-۲
۳۳	بررسی‌های آزمایشگاهی	۴-۲
۳۵	سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده	۵-۲
۳۹	مواد اولیه مصرفی و ساخت قرصها	۶-۲
۴۱	تعیین منحنی درصد تبدیل - زمان از نتایج آزمایشها	۷-۲
۴۲	نتایج آزمایشهای سینتیکی احیاء سولفات باریم	۸-۲
۴۲	آزمایشهای مقدماتی	۱-۸-۲
۴۴	آزمایشهای سینتیکی	۲-۸-۲

۴۹	مدلسازی واکنش احیای سولفات باریم با متان	۹-۲
۴۹	انتخاب و توسعه مدل	۱-۹-۲
۵۱	تعیین تابعیت غلظتی واکنش	۲-۹-۲
۵۲	تعیین ضریب نفوذ موثر متان ( $D_{eA}$ ) در داخل قرص	۳-۹-۲
۵۴	محاسبه ثابت سرعت واکنش از شیب اولیه منحنی درصد تبدیل- زمان	۴-۹-۲
۵۹	محاسبه کل منحنی درصد تبدیل	۱۰-۲
۶۲	نتیجه گیری	۱۱-۲
۶۳	بررسی سینتیک احیای سولفات استرونسیم (سلسیت) با گاز متان	فصل ۳
۶۴	مقدمه	
۶۷	مطالعات ترمودینامیکی	۱-۳
۶۷	اهداف احیای سولفات استرونسیم با متان	۲-۳
۶۸	مواد اولیه مصرفی و ساخت قرصها	۳-۳
۶۸	نتایج آزمایشهای تعیین محصولات گازی واکنش	۴-۳
۷۰	تعیین سینتیک واکنش با استفاده از آزمایشهای سینتیکی	۵-۳
۷۳	پیش بینی کل منحنی درصد تبدیل زمان	۶-۳
۷۶	نتیجه گیری	۷-۳
۷۷	بررسی سینتیک احیای اکسید نیکل با گاز متان	فصل ۴
۷۸	مقدمه	
۷۹	عملیات استخراج از معادن سولفیدی	۱-۴
۷۹	فرآیندهای پیرومتالورژیکی	۱-۱-۴
۸۰	فرآیند هیدرومتالورژی	۲-۱-۴
۸۰	عملیات استخراج از معادن اکسیدی (Lateritic ores)	۲-۴
۸۰	فرآیند پیرومتالورژیکی	۱-۲-۴
۸۱	فرآیند هیدرومتالورژیکی	۲-۲-۴
۸۱	مروری بر تحقیقات انجام شده جهت احیای اکسید نیکل	۳-۴
۸۳	مطالعات ترمودینامیکی	۴-۴
۸۴	واکنش اکسید نیکل با گاز متان	۵-۴
۸۴	آزمایشها	۱-۵-۴
۸۶	نتایج آزمایشهای سینتیکی	۲-۵-۴

۸۸	مدلسازی واکنش	۶-۴
۸۸	تابعیت غلظتی واکنش	۱-۶-۴
۹۰	بررسی سینتیک واکنش	۲-۶-۴
۹۴	پیش‌بینی منحنی درصد تبدیل	۷-۴
۹۸	نتیجه‌گیری	۸-۴
۹۹	احیاء و نیتريداسيون همزمان دی‌اکسیدتیتانیم (رتیل) با گازهای متان-هیدروژن- نیتروژن	فصل ۵
۱۰۰	مقدمه	
۱۰۲	مطالعات ترمودینامیکی	۱-۵
۱۰۴	سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای احیای رتیل	۴-۵
۱۰۹	روش انجام آزمایش	۳-۵
۱۱۰	آنالیز LECO	۱-۳-۵
۱۱۱	آنالیز XRD	۲-۳-۵
۱۱۱	تعیین درصد تبدیل از نتایج آنالیز گازی و آنالیز محصول جامد (LECO)	۴-۵
۱۱۱	محاسبه میزان احیاء با استفاده از آنالیز گازهای خروجی	۱-۴-۵
۱۱۱	محاسبه میزان احیاء بر اساس مقدار کربن، اکسیژن و نیتروژن نمونه	۲-۴-۵
۱۱۲	نتایج آزمایشها	۵-۵
۱۲۸	مدلسازی واکنشهای احیاء	۶-۵
۱۲۹	محاسبه ثابت سرعت واکنش از شیب اولیه منحنی درصد تبدیل-زمان	۱-۶-۵
۱۳۲	پیش‌بینی کل منحنی درصد تبدیل زمان برای قرصهای کروی	۲-۶-۵
۱۳۷	نتیجه‌گیری	۷-۵
۱۳۸	نتیجه‌گیری	فصل ۶
۱۴۱		فهرست علائم
۱۴۶		مراجع
۱۵۶		ضمیمه یک
۱۵۷		چکیده



(انگلیسی)

### فهرست جداول

شماره جدول	عنوان	صفحه
جدول ۱	دمای شروع واکنش احیای اکسیدهای فلزی با متان و کربن	۵
جدول ۱-۲	تولید معادن باریت در سال ۲۰۰۰ و ۲۰۰۱ و میزان معادن آن در جهان بر حسب هزار تن	۲۵
جدول ۲-۲	میزان مصرف باریت، برای مصارف عمده این کانه در سال ۱۹۹۸	۲۶
جدول ۳-۲	ثابتهای تعادلی احیاء سولفات باریم با احیاء کننده‌های مختلف	۳۲
جدول ۴-۲	ثابتهای سرعت واکنش $k(cm/sec)$ احیای سولفات باریم با متان در دماهای مختلف و شرایط غیرکاتالیستی و کاتالیستی (ضرب در یک میلیون)	۵۸
جدول ۱-۳	میزان تولید استرونیسیم در جهان در طی سالهای ۱۹۹۷-۲۰۰۴ (بر حسب تن)	۶۴
جدول ۲-۳	ثابتهای تعادلی احیاء سولفات استرونیسیم با احیاء کننده‌های مختلف	۶۷
جدول ۳-۳	ثابتهای سرعت احیای سلسیت با متان در دماهای مختلف	۷۲
جدول ۴-۳	- نتایج محاسبات $D_{AP}$ و $D_{eA}$ برای قرص‌های صفحه‌ای سلسیت	۷۶
جدول ۱-۴	معرفی مواد معدنی حاوی نیکل	۷۹
جدول ۲-۴	ثابتهای تعادلی احیاء اکسید نیکل با متان و کربن	۸۴
جدول ۳-۴	ثابت‌های سرعت احیای اکسید نیکل با متان در دماهای مختلف	۹۱
جدول ۴-۴	زمانهای شروع واکنش احیای اکسید نیکل با متان در دماهای مختلف	۹۳
جدول ۵-۴	مدت زمان نیمه عمر واقعی و مدل و ثابتهای سرعت در دماهای مختلف با استفاده از معادلات Prout Tompkins	۹۵
جدول ۱-۵	ثابتهای تعادلی واکنشهای احیا رتیل با هیدروژن، کربن و متان	۱۰۳
جدول ۲-۵	ثابتهای تعادلی واکنشهای شماره (۵-۶)، (۵-۷)، (۵-۸) و (۵-۹) در محدوده دمایی ۱۱۰۰ تا ۱۵۰۰ K	۱۰۳
جدول ۳-۵	میزان احیاء نهایی رتیل با درصد‌های مختلف گاز متان همچنین درصد‌های نهایی کربن، اکسیژن و نیتروژن نمونه در دمای $1300^{\circ}C$	۱۱۴

۱۱۷	میزان احیای نهایی رتیل با مخلوط گازی ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ آرگون در دماهای مختلف	جدول ۴-۵
۱۱۹	میزان احیاء و نیتريداسيون نهایی رتیل با مخلوط گازی ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ نیتروژن در دماهای مختلف	جدول ۵-۵
۱۳۱	نتایج ثابتهای سرعت واکنش احیای $TiO_2$ با متان	جدول ۶-۵
۱۳۴	نتایج محاسبات $D_{eA}$ و $D_{AP}$ برای قرص های کروی با شعاع تقریبی $R = 0.52\text{ cm}$	جدول ۷-۵

## فهرست اشکال

شماره شکل	عنوان	صفحه
شکل ۱	انرژی گیس آزاد واکنش (۵) بر حسب دما برای اکسیدهای فلزی مختلف	۶
شکل ۲	چرخه ترموشیمیایی تولید گاز سنتز و هیدروژن توسط احیای اکسید آهن با متان	۶
شکل ۳	چرخه ترموشیمیایی تولید گاز سنتز و هیدروژن توسط احیای اکسید روی با متان	۷
شکل ۱-۱	شماتیک واکنش گرماگیر یک قرص منفرد با واکنش گرگازی	۱۱
شکل ۲-۱	شماتیک مدل هسته ترکیب نشده کوچک شونده	۱۲
شکل ۳-۱	شماتیک مدل واکنش حجمی	۱۳
شکل ۴-۱	شماتیک مدل دانه‌ای	۱۳
شکل ۵-۱	شماتیک مدل حفره منفرد	۱۴
شکل ۶-۱	مراحل مدل هسته زائی	۱۵
شکل ۷-۱	شماتیک هندسه‌های متفاوت قرص	۱۷
شکل ۱-۲	مسیر تولید ترکیبات مختلف باریم از باریت با استفاده از فرآیند Black Ash	۲۷
شکل ۲-۲	فلوئیدیاگرام سیستم آزمایشگاهی استفاده شده (دانشگاه امیرکبیر)	۳۷
شکل ۳-۲	منحنی ترموگراویمتری تجزیه اکسالات کلسیم	۳۸
شکل ۴-۲	منحنی ترموگراویمتری افتادن بلور نمک طعام جهت کالیبراسیون دمایی	۳۸
شکل ۵-۲	منحنی ترموگراویمتری تغییر خاصیت نمونه ( <i>Trafoperm</i> ) جهت کالیبراسیون دمایی	۳۹
شکل ۶-۲	الگوی XRD سولفات باریم خالص استفاده شده	۳۹
شکل ۷-۲	عکس SEM سولفات باریم ( $BaSO_4$ )	۴۰
شکل ۸-۲	عکس SEM اکسید روی ( $ZnO$ ) با بزرگنمایی حدود ۱۶۰۰۰	۴۰
شکل ۹-۲	مشخصات و آنالیز گازهای مورد استفاده	۴۱
شکل ۱۰-۲	منحنی ترموگراویمتری رفتار سولفات باریم تحت گاز خنثی و دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد	۴۳
شکل ۱۱-۲	منحنی ترموگراویمتری رفتار سولفات باریم خالص در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد	۴۳

۴۴	منحنی‌های $MS$ آزمایش احیاء سولفات باریم خالص در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد	شکل ۲-۱۲
۴۵	منحنی‌های ترموگراویمتری رفتار سولفات باریم در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و با غلظت‌های مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۳
۴۶	منحنی‌های ترموگراویمتری رفتار سولفات باریم در دمای ۹۷۵ درجه سانتی‌گراد و با غلظت‌های مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۴
۴۶	الگوی $XRD$ احیای سولفات باریم در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و با ۲ درصد اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۵
۴۷	- منحنی‌های درصد تبدیل - زمان احیای سولفات باریم در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و با درصدهای مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۶
۴۸	منحنی‌های درصد تبدیل - زمان احیای سولفات باریم در دمای ۹۲۵ درجه سانتی‌گراد و با درصدهای مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۷
۴۸	منحنی‌های درصد تبدیل - زمان احیای سولفات باریم در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و با درصدهای مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۸
۴۹	منحنی‌های درصد تبدیل - زمان احیای سولفات باریم در دمای ۹۷۵ درجه سانتی‌گراد و با درصدهای مختلف اکسید روی بعنوان کاتالیست واکنش	شکل ۲-۱۹
۵۱	شماتیک مدل دانه ای ساده برای یک قرص صفحه‌ای	شکل ۲-۲۰
۵۲	بررسی تابعیت غلظتی احیاء سولفات باریم با متان	شکل ۲-۲۱
۵۶	رسم تابع $F(k)$ بر حسب $k$ برای دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در حالت بدون کاتالیست	شکل ۲-۲۲
۵۸	رسم منحنی‌های آرنیوس برای ثوابت سرعت در حالات مختلف	شکل ۲-۲۳
۶۱	مقایسه نتایج مدل دانه‌ای (خطوط) با نتایج آزمایشگاهی (علائم) در دماهای مختلف برای حالت بدون کاتالیست.	شکل ۲-۲۴
۶۱	مقایسه نتایج مدل دانه‌ای (خطوط) با نتایج آزمایشگاهی (علائم) در دماهای مختلف برای حالت ۱ درصد کاتالیست	شکل ۲-۲۵
۶۲	مقایسه نتایج مدل دانه‌ای (خطوط) با نتایج آزمایشگاهی (علائم) در دماهای مختلف برای حالت ۲ درصد کاتالیست	شکل ۲-۲۶

۶۹	منحنی MS آزمایش احیاء قرص متخلخل سلسیت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد	شکل ۳-۱
۷۰	منحنی ترموگراویمتری آزمایش احیاء سلسیت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با گاز متان	شکل ۳-۲
۷۲	منحنی های درصد تبدیل احیای سلسیت با متان در دماهای مختلف	شکل ۳-۳
۷۳	منحنی آرنیوس احیای سلسیت با متان	شکل ۳-۴
۷۵	مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدل سازی در دماهای مختلف	شکل ۳-۵
۸۲	احیای اکسید نیکل با کربن در دماهای مختلف	شکل ۴-۱
۸۳	مقایسه میزان گازهای $CO_2$ و $CO$ آزاد شده در احیای اکسید نیکل با کربن	شکل ۴-۲
۸۵	عکسهای SEM اکسید نیکل ( $NiO$ ) تهیه شده از تجزیه حرارتی نترات نیکل	شکل ۴-۳
۸۷	منحنی های ترموگراویمتری احیای همدمای اکسید نیکل با گاز متان در دماهای مختلف ( $CH_4\% = 20$ )	شکل ۴-۴
۸۸	منحنی های درصد تبدیل - زمان احیای همدمای اکسید نیکل با متان در دماهای مختلف	شکل ۴-۵
۸۹	منحنی های درصد تبدیل با زمان برای غلظت های مختلف متان در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد	شکل ۴-۶
۹۰	بررسی تابعیت غلظتی احیای اکسید نیکل با متان	شکل ۴-۷
۹۲	منحنی آرنیوس $Lnk = -32156(1/T) + 24.45$ ، $k$ بر حسب $cm/sec$	شکل ۴-۸
۹۳	وابستگی زمان شروع ( $Induction\ time\ period$ ) به دمای واکنش	شکل ۴-۹
۹۶	منحنی های مدل Prout Tompkins در دماهای مختلف برای احیای اکسید نیکل با متان	شکل ۴-۱۰
۹۸	منحنی آرنیوس $Ln[k_{app}] = -15520(1/T) + 15.6$ ، $k_{app}$ بر حسب $1/min$	شکل ۴-۱۱
۱۰۱	فلودیاگرام احیای تتراکلرید تیتانیم به تیتانیم اسفنجی با فرآیند کرول (احیاء با منیزیم)	شکل ۵-۱
۱۰۵	شماتیک راکتور آزمایشگاهی	شکل ۵-۲
۱۰۵	لوله واکنش به همراه ورودی و خروجی های گاز	شکل ۵-۳

۱۰۶	شمایی از لوله داخلی راکتور	شکل ۴-۵
۱۰۶	شمایی از دستگاه آنالیز کننده نقطه شبنم	شکل ۵-۵
۱۰۷	دستگاه کالیبره کننده دبی های حجمی گاز	شکل ۶-۵
۱۰۸	دستگاه آنالیز کننده گاز	شکل ۷-۵
۱۰۸	شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در UNSW	شکل ۸-۵
۱۰۹	منحنی های کالیبراسیون گازهای مختلف مورد استفاده بر حسب دبی های حجمی	شکل ۹-۵
۱۱۳	منحنی های احیاء و نیتريداسیون ایزوترمال $TiO_2$ در دمای $1300^\circ C$ برای غلظتهای متفاوت گاز متان	شکل ۱۰-۵
۱۱۵	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسیون دی اکسیدتیتانیم ( $TiO_2$ ) در دمای $1300^\circ C$ و در غلظتهای مختلف متان برای مدت زمان ۳۰۰ دقیقه	شکل ۱۱-۵
۱۱۶	منحنی های احیاء ایزوترمال $TiO_2$ در دمای $1300^\circ C$ برای سرعتهای مختلف جریان در غلظت گاز ثابت ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ نیتروژن	شکل ۱۲-۵
۱۱۶	منحنی های احیاء ایزوترمال دی اکسیدتیتانیم در فاصله دمایی ۱۱۵۰-۱۴۵۰ درجه سانتی گراد و در غلظت گاز ثابت ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ آرگون	شکل ۱۳-۵
۱۱۸	الگوهای XRD احیاء دی اکسیدتیتانیم ( $TiO_2$ ) در فاصله دمایی $1150^\circ C$ تا $1450^\circ C$ با غلظت ثابت گاز $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%Ar$	شکل ۱۴-۵
۱۲۱	منحنی های احیاء و نیتريداسیون ایزوترمال دی اکسیدتیتانیم در فاصله دمایی ۱۱۵۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و در غلظت گاز ثابت ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ نیتروژن	شکل ۱۵-۵
۱۲۱	منحنی های نیتريداسیون ایزوترمال دی اکسیدتیتانیم در فاصله دمایی ۱۱۵۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و در غلظت گاز ثابت ۵٪ متان، ۷۵٪ هیدروژن و ۲۰٪ نیتروژن	شکل ۱۶-۵
۱۲۲	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسیون همزمان دی اکسیدتیتانیم ( $TiO_2$ ) در دمای $1300^\circ C$ و در زمانهای مختلف با غلظت ثابت $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%N_2$	شکل ۱۷-۵
۱۲۳	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسیون همزمان دی اکسیدتیتانیم ( $TiO_2$ ) در دمای $1350^\circ C$ و در زمانهای مختلف با غلظت ثابت $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%N_2$	شکل ۱۸-۵
۱۲۴	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسیون همزمان دی اکسیدتیتانیم ( $TiO_2$ ) در دمای $1400^\circ C$ و در زمانهای مختلف با غلظت ثابت $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%N_2$	شکل ۱۹-۵

۱۲۵	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسيون همزمان دی‌اکسیدتیتانيم ( $TiO_2$ ) در دمای $^{\circ}C$ ۱۴۵۰ و در زمانهای مختلف با غلظت ثابت $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%N_2$	شکل ۵-۲۰
۱۲۶	الگوهای XRD احیاء و نیتريداسيون دی‌اکسیدتیتانيم ( $TiO_2$ ) در فاصله دمایی $1150^{\circ}C$ تا $1500^{\circ}C$ و با غلظت ثابت $5\%CH_4$ ، $75\%H_2$ و $20\%N_2$	شکل ۵-۲۱
۱۲۷	عکسهای SEM از قرص محصول برش داده شده در دمای $1300^{\circ}C$ پس از ۳۰۰ دقیقه	شکل ۵-۲۲
۱۲۷	عکسهای SEM از قرص محصول برش داده شده در دمای $1400^{\circ}C$ پس از ۱۸۰ دقیقه	شکل ۵-۲۳
۱۲۸	عکسهای SEM از قرص محصول برش داده شده در دمای $1500^{\circ}C$ پس از ۱۲۰ دقیقه	شکل ۵-۲۴
۱۲۹	نتایج آزمایشهای سیستیکی انجام شده با قرصهای سینتر شده کوچک (با قطر تقریبی ۰/۵ میلی متر)	شکل ۵-۲۵
۱۳۱	منحنی آرنیوس احیای دی‌اکسیدتیتانيم ( $TiO_2$ ) به TiC با گاز متان	شکل ۵-۲۶
۱۳۵	مقایسه نتایج آزمایشگاهی احیای $TiO_2$ با نتایج مدل سازی در دماهای مختلف	شکل ۵-۲۷

## چکیده

کلمات کلیدی: مدل سازی، سینتیک، کاتالیست، مواد معدنی، متان

در این رساله، واکنش شیمیایی بین گاز متان و ترکیبات سولفات باریم، سولفات استرونیسیم، اکسید نیکل و دی اکسید تیتانیم مورد مطالعه قرار گرفته است. کارهای آزمایشگاهی و محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهند که سولفات باریم ( $BaSO_4$ ) در واکنش شیمیایی با گاز متان به سولفید باریم ( $BaS$ ) احیاء می گردد که این ترکیب خوراک اصلی در تولید تمام ترکیبات مربوط به باریم می باشد. همچنین مشخص گردید که در این مورد اکسید روی اثر کاتالیستی قابل ملاحظه ای بر واکنش دارد برای مثال در دمای  $950$  درجه سانتی گراد اضافه کردن  $2$  درصد اکسید روی سرعت واکنش را بیش از  $8/5$  برابر زیاد می کند؛ با کاربرد کاتالیست اکسید روی دمای واکنش احیاء با متان در حدود  $200^\circ C$  نسبت به روش احیاء با کک (روش *Black ash*) کاهش می یابد. همچنین در واکنش شیمیایی بین گاز متان و سلسیت (سولفات استرونیسیم ( $SrSO_4$ ))، محصول جامد سولفید استرونیسیم ( $SrS$ ) می باشد که این ترکیب نیز خوراک اصلی در تولید تمام ترکیبات وابسته به استرونیسیم می باشد. با کاربرد متان دمای واکنش احیاء ترکیب سلسیت حدود  $300^\circ C$  نسبت به روش معمول *Black ash* کاهش می یابد. همچنین محصول واکنش بین گاز متان و اکسید نیکل ( $NiO$ )، نیکل فلزی است. دمای واکنش احیاء اکسید نیکل با متان، در حدود  $350^\circ C$  کمتر از روش احیاء با کک می باشد. واکنش شیمیایی بین گاز متان و هیدروژن و دی اکسید تیتانیم (رتیل) ( $TiO_2$ ) سبب تولید کاربید تیتانیم ( $TiC$ ) گردیده در صورتیکه واکنش شیمیایی بین گاز متان، هیدروژن و نیتروژن سبب تولید نیتريد تیتانیم ( $TiN$ ) می گردد؛ در واکنش احیاء و نیتريداسیون دی اکسید تیتانیم نقش اصلی و خیلی مهم هیدروژن جلوگیری از شکست حرارتی متان و نشست کربن روی سطح اکسیدی در دماهای بالا می باشد.

به کمک روشهای ترموگراویمتری و آنالیز گازی کلیه پارامترهای سینتیکی واکنشها محاسبه شدند و با کاربرد مدل های مناسب مربوطه، نتایج آزمایشگاهی مورد تجزیه - تحلیل قرار گرفت. مدلسازی ریاضی واکنشها توافق خوبی را بین داده های آزمایشگاهی و نتایج مدل نشان دادند.





اکثر فلزات در طبیعت بصورت آزاد وجود ندارند بلکه بصورت ترکیباتی مانند اکسیدها، سولفیدها، سولفاتها، کربناتها و ... یافت می‌شوند. بنابراین می‌بایست بر روی معادن مورد نظر فرآیندهای آماده سازی نظیر تغلیظ (پرعیارسازی)، تکلیس، تشویه و در نهایت احیاء جهت بدست آوردن ترکیب مناسب انجام گیرد. احیاء ترکیبات فلزی به چند روش انجام می‌گیرد:

الف- احیاء به روش هیدرومتالورژی که در این نوع فرآیندها با استفاده از حلالهای مختلف فلز مورد نظر را از کانی آن جدا نموده و در نهایت با روش الکترولیز (روش الکترومتالورژیکی) آنرا احیاء می‌کنند این روش، فرآیندی چند مرحله‌ای و پر دردسر بوده و انرژی خیلی زیادی را مصرف می‌نماید و از نظر اقتصادی نیز گران بوده ولی محصولات خالص‌تری را تولید می‌نماید.

ب- احیاء با کک (روش پیرومتالورژیکی) که یک روش بسیار مرسوم بوده و انرژی کمتری را نسبت به روش هیدرومتالورژی مصرف می‌کند بنابراین نسبت به آن ارزان می‌باشد. واکنش اولیه احیاء اکسیدهای فلزی با کربن به فرم عمومی زیر نوشته می‌شود [۱]:



که دو واکنش گر جامد در تماس خیلی نزدیکی با هم قرار دارند. مونواکسیدکربن تولید شده در واکنش فوق در جامد نفوذ کرده و با اکسید فلزی بصورت زیر واکنش می‌دهد:



دی‌اکسیدکربن تولیدشده در واکنش فوق با کک موجود در جامد طبق واکنش (۳) ترکیب شده و مونواکسیدکربن زیادتری را تولید می‌نماید که البته در فرآیندهای پیرومتالورژی این گاز عامل اصلی احیاءکننده می‌باشد:



احیاء ترکیبات معدنی با کک، بدلیل تولید گازهای آلاینده‌ای نظیر  $SO_x$ ،  $CO$  و مقدار زیادی دی‌اکسیدکربن با محیط زیست سازگار نبوده و صدمات جبران ناپذیری را بر آن وارد می‌نماید. بدین خاطر در صورتی که بتوان از یک آلترناتیو دیگری به نحوی بهره جست که کمترین زیان را متوجه محیط زیست نموده و گازهای گلخانه‌ای کمتری را تولید نماید این روش بسیار مفید خواهد بود. گاز طبیعی که جزء اصلی آن متان می‌باشد جانشین خیلی مناسبی بجای کک در فرآیندهای پیرومتالورژی محسوب می‌شود. در واحدهای صنعتی که از متان برای احیاء ترکیبات استفاده می‌شود معمولاً ابتدا آنرا در

دستگاه تبدیل کننده<sup>۱</sup> بصورت واکنش زیر در مجاورت کاتالیست نیکل بر روی آلومینا و دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به گاز سنتز تبدیل می‌کند [۲-۴]:



سپس از گاز سنتز برای احیای ترکیبات معدنی استفاده می‌کنند که از جمله این فرآیندها می‌توان به فرآیند *Midrex* در احیای مستقیم اکسید آهن اشاره کرد. گاز سنتز همچنین می‌تواند در تولید بسیاری از ترکیبات پتروشیمی مانند متانول، اسید استیک، اتیلن گلیکول، آمونیاک، هیدروژن و ... بصورت مستقیم مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در سالهای اخیر توجه خیلی زیادی به موضوع گرم شدن زمین<sup>۲</sup> شده است که علت گرم شدن زمین تولید گازهای گلخانه‌ای می‌باشد و این معضل به مهمترین موضوع عصر حاضر تبدیل شده است. تلاشهای زیادی برای ممانعت از گرم شدن زمین انجام می‌شود که از آن جمله می‌توان به پروتوکل کیوتو<sup>۳</sup> اشاره کرد که یک معاهده بین‌المللی بوده و نزدیک به ۱۸۰ کشور جهان تا بحال آنرا امضاء کرده‌اند تا در جهت کاهش گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه کاهش اثر گرم شدن زمین تلاش کنند [۵].

قریب به ۸۰ درصد از گازهای گلخانه‌ای را دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌دهد [۶]. بنابراین در سالهای اخیر تلاش می‌شود تا حد امکان فرآیندهایی را که دی‌اکسیدکربن بیشتری تولید می‌نمایند کنار گذاشته شوند، در حال حاضر صنایع تولید و فرآوری فلزات که از کک به عنوان احیاء کننده استفاده می‌کنند از منابع عمده این گاز گلخانه‌ای به شمار می‌آیند. بهمین دلیل کاهش گازهای گلخانه‌ای ناشی از متالورژی استخراجی از اهمیت بالایی برخوردار است. شاید به این دلیل باشد که استفاده از گاز طبیعی در این صنایع در احیای اکسیدهای فلزی اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از متان بجای کک برای احیای ترکیبات معدنی، دی‌اکسیدکربن کمتری تولید می‌نماید و آلودگیهای دیگری که در روش احیاء با کک وجود دارد در این روش کمتر است. واکنش احیای اکسیدهای فلزی با متان در حالت کلی بصورت زیر می‌باشد [۷]:



مطالعات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که گاز متان در احیای اکسیدهای فلزی قابلیت احیاء کنندگی بالاتری نسبت به کک دارد [۸]. جدول (۱) دماهای شروع (ترمودینامیکی) واکنش احیاء با کک و متان را برای چند اکسید فلزی نشان می‌دهد همان‌طور که ملاحظه می‌گردد گاز متان می‌تواند دمای عملیاتی را

<sup>۱</sup> -Catalytic reformer

<sup>۲</sup> -Global warming

<sup>۳</sup> -Kyoto Protocol

به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد که مؤید این است که این روش از نظر مصرف انرژی نیز روش اقتصادی‌تری می‌باشد.

نمودارهای تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس واکنش متان با اکسیدهای فلزی مختلف (طبق واکنش (۵)) در شکل (۱) نشان داده شده است. استفاده مستقیم از متان در احیای ترکیبات معدنی در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. از این روش برای احیای اکسید آهن [۹-۱۵]، احیای اکسید روی [۱۶-۱۹]، احیای مخلوط اکسید روی-اکسید سرب [۲۰]، اکسید کبالت [۲۱ و ۲۲]، اکسید کروم [۲۳] و اکسید منگنز [۲۴] استفاده شده است.

استفاده از گاز طبیعی در فرآیندهای فرآوری معادن، در ایران نیز که دارای مقام دوم جهان از لحاظ ذخائر گاز طبیعی می‌باشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است چون علاوه بر کاهش هزینه‌های عملیاتی در اکثر مواقع باعث تولید گاز سنتز می‌گردد که این گاز می‌تواند یا بعنوان خوراک واحدهای پتروشیمی به مصرف برسد یا در کارخانجات تولید آهن اسفنجی بعنوان عامل احیاء کننده بکار رود.

#### جدول ۱- دمای شروع واکنش احیای اکسیدهای فلزی با متان و کربن

اکسید فلز	احیاء با متان ( برحسب کلوین)	احیاء با کک ( برحسب کلوین)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۸۹۰	۹۲۰
ZnO	۱۱۱۰	۱۲۲۰
TiO <sub>2</sub>	۱۵۷۰	۲۰۴۰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۷۷۰	۲۳۲۰
MnO	۱۳۳۷	۱۶۷۵
MgO	۱۷۷۰	۲۱۳۰
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۲۵۶	۱۵۴۰
CaO	۱۹۷۰	۲۴۴۰
SiO <sub>2</sub>	۱۵۲۰	۱۹۵۰