

## Mehanizem zgorevanja koksa

Andrej Paulin

UDK: 669.014.72:669.162.16

ASM/SLA: C21a, RMj43

*Analizirali smo mehanizem zgorevanja koksa v temperaturnem območju 1000 do 2300 K ter izdelali primerjavo rezultatov reaktivnosti, dobljenih po Koppersovi in termogravimetrični metodi.*

### UVOD

Pri kemičnih reakcijah, kjer reagirajo porozni delci, imamo tri možne mehanizme, ki kontrolirajo hitrost procesa, ter vse kombinacije med njimi. Sem spada tudi zgorevanje koksa v plavžu, reakcije vplivanja s CO<sub>2</sub>, kot npr. pri meritvah reaktivnosti, ipd. Ti trije mehanizmi so:

1. hitrost reakcije določa kemična kinetika,
2. hitrost reakcije določa notranja difuzija plinskih reaktantov ali reakcijskih produktov v porah delcev,
3. hitrost reakcije določa prestop snovi iz plinskega toka do površine delca.

Pri dovolj veliki hitrosti plinskega toka mimo delca, npr. v nasuti plasti, je prestop mase velik, kar pomeni, da je upornost prehodu snovi zaradi zunanje difuzije skozi mejno difuzijsko plast majhna. V takem primeru lahko proces krmilita le kemična kinetika ali notranja difuzija samostojno ali v medsebojni kombinaciji. Pri nizkih temperaturah proces oksidacije (s kisikom) ali uplinjanja (s CO<sub>2</sub>) koksa krmili kemična kinetika po celotni prostornini poroznih kosov (1). Z naraščanjem temperature začne prevladovati vpliv difuzije v porah in zaradi koncentracijskega gradienta v notranjosti delcev se zmanjšuje hitrost kemične reakcije. Pri koksu, velikosti nekaj centimetrov, nastopi ta prehod pri okoli 1100° C (1). Pri nadaljnjem naraščanju temperature pa postaja hitrost kemične reakcije tako hitra, da bodo plinski reaktanti reagirali, še preden bodo lahko prodrli v notranjost delcev in reakcija bo potekala le na zunanji površini delcev (2).

### ANALIZA MEHANIZMA PROCESA PRI MERITVAH REAKTIVNOSTI

Koks v nasuti plasti v toku CO<sub>2</sub> reagira po reakciji



Stehiometrično reagira 12 g ogljika s 44 g CO<sub>2</sub>, pri čemer nastaja 56 g CO. Obenem nastaneta iz enega mo-

la CO<sub>2</sub>, ki reagira, dva mola CO, torej se pri reakciji poveča prostornina plinske faze. Spremembo mase CO<sub>2</sub>, ki reagira, lahko zapišemo:

$$\Delta m_{CO_2} = \Delta V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \quad (1)$$

pri čemer lahko spremembo prostornine CO<sub>2</sub> izrazimo s spremembo mase ogljika, ki jo pa pri meritvah reaktivnosti merimo s termotehniko (3):

$$\Delta V_{CO_2} = (\Delta m_C / M_C) \cdot (M_{CO_2} / \rho_{CO_2}) = (\Delta m_{CO_2} / M_C) \cdot V_M \quad (2)$$

kjer M predstavlja molsko maso in V<sub>M</sub> molsko prostornino (22,4 · 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/mol). Prostornina CO, ki nastane iz CO<sub>2</sub>, je:

$$\Delta V_{CO} = 2 \cdot \Delta V_{CO_2} \quad (3)$$

Parcialni tlak CO<sub>2</sub> v nastali plinski mešanici lahko izrazimo:

$$p_{CO_2} = V_{CO_2} / (V_{CO_2} + V_{CO}) = (V_{CO_2}^0 - V_{CO_2}) / (V_{CO_2}^0 + V_{CO_2}) \quad (4)$$

in

$$\Delta V_{CO_2} = V_{CO_2}^0 \cdot (1 - p_{CO_2}) / (1 + p_{CO_2}), \quad (5)$$

kjer V<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> predstavlja količino vpihanega CO<sub>2</sub>, ki jo dobimo, če tok CO<sub>2</sub> množimo s časom. Če zapišemo Y = p<sub>CO<sub>2</sub></sub> / p<sub>CO</sub>, bo enačba (5) dobila obliko:

$$\Delta V_{CO_2} = V_{CO_2}^0 \cdot 1 / (1 + 2Y) \quad (5a)$$

Za reakcijo ogljika s CO<sub>2</sub> kot reakcijo prvega reda velja:

$$dn_C/dt = (k_R \cdot A / M_C) \cdot p_{CO_2} = \frac{k_R \cdot A}{M_C} \cdot \frac{Y}{1 + Y} \quad (6)$$

kjer n predstavlja število molov in A reakcijsko površino, za katero privzamemo, da se pri manjših stopnjah pretvorbe ne spreminja. Ker je:

$$dn_C/dt = dn_{CO_2}/dt, \quad (7)$$

velja:

$$dn_C/dt = \frac{V_{CO_2}^0 \cdot p_{CO_2}}{M_{CO_2} \cdot t} \cdot \frac{1}{1 + 2Y} \quad (8)$$

in:

$$k_R = \frac{V_{CO_2}^0 \cdot p_{CO_2}}{t} \cdot \frac{M_C}{A} \cdot \frac{1 + Y}{M_{CO_2} \cdot Y (1 + 2Y)} \quad (9)$$

Privzeli smo, da se je v sistemu takoj vzpostavilo ravnotežje in da je sestava plina konstantna, kar je glede na nizko temperaturo vplivanja zaradi majhne hitrosti reakcije upravičeno. Ob popolni izrabi  $\text{CO}_2$  je  $p_{\text{CO}_2} = 0$ ,  $Y = 0$  in  $dn_C/dt$  v enačbi (8) je

$$dn_C/dt = \frac{V_{\text{CO}_2}^0 \cdot p_{\text{CO}_2}}{t \cdot M_{\text{CO}_2}} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t_{\text{maks}}} = \frac{R_{\text{maks}}}{M_C} \quad (10)$$

Za plinski tok  $V_{\text{CO}_2}^0/t = 100 \text{ l CO}_2/\text{h}$  je torej največja možna hitrost reagiranja ogljika  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h}$  oz.  $54 \text{ g/h}$ , za tok  $200 \text{ l CO}_2/\text{h}$  pa sta vrednosti  $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h}$  oz.  $108 \text{ g/h}$ .

Če nam je hitrost zgorevanja koksa v atmosferi  $\text{CO}_2$  v  $\text{kg/h}$  merilo za reaktivnost,  $R_x$ , v odvisnosti od toka  $\text{CO}_2$ , lahko zapišemo:

$$R_x = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \left[ \left( \frac{\Delta n_C}{\Delta t} \right)_{\text{maks}} \cdot \frac{1}{1+2Y} \right]_x \quad (11)$$

kjer je  $x$  pretok  $\text{CO}_2$  v  $\text{l/h}$ .

Na osnovi definicij za  $R_x$  in  $R_{\text{maks}}$  lahko izrazimo  $k_R$ :

$$k_R = \frac{R_x}{A} \cdot \left( \frac{R_{\text{maks}} + R}{R_{\text{maks}} - R} \right)_x \quad (12)$$

Če kemična kinetika krmili proces,  $k_R$  ni odvisen od toka  $\text{CO}_2$ , torej mora biti  $k_{R, x=100} = k_{R, x=200}$ . Na osnovi meritev reaktivnosti 30 koksovih vzorcev (3) smo izračunali  $k_{R, 100}$  in  $k_{R, 200}$  in rezultate daje razpredelnica 1. Vendar je treba pri tem poudariti, da smo zaradi nepoznavanja dejanske reakcijske površine le-to skoncentrirali na zunanjo površino koksovih delcev, ki smo jo izračunali iz mase vzorca, ocenjene gostote koksa ter iz srednje velikosti koksovih delcev ( $3,5 \text{ cm}$ ) (3). Gostoto koksa smo na osnovi literaturnih podatkov (1, 4) vzeli  $1000 \text{ kg/m}^3$ :

$$A = \frac{m \cdot S_v}{\rho_K} = 0,0514 \text{ m}^2, \quad (13)$$

kjer je  $m$  masa vzorca ( $0,3 \text{ kg}$ ),  $S_v$  zunanja specifična površina koksovih delcev v vzorcu ( $171,43 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ),  $\rho_K$  gostota koksa ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ). Razmerje  $k_{R, 200}/k_{R, 100}$  v razpredelnici 1 kaže, da večina preskušanih koksovih vzorcev ustreza pogoju enačbe (12) v mejah natančnosti  $\pm 25\%$ . Odstopanja utegnejo biti posledica nehomogenosti nekaterih koksovih vzorcev, pri katerih je bila že s prostim očesom vidna dvofazna zgradba, vendar pri meritvah reaktivnosti tega pojava nismo beležili in torej neposredno tega ne moremo dokazati. Na osnovi rezultatov v razpredelnici 1 lahko torej sklepamo, da na reakcijo koksa s  $\text{CO}_2$  pri meritvah reaktivnosti vpliva kemična kinetika.

### MEHANIZEM REAGIRANJA POROZNIH KOKSOVIH DELCEV

Na osnovi literaturnih podatkov (4), da se gostote koksov brez por gibljejo med  $1720$  in  $2120 \text{ kg/m}^3$  (gostota grafita je  $2260 \text{ kg/m}^3$ ), gostote poroznih koksov pa med  $700$  in  $1230 \text{ kg/m}^3$ , lahko privzamemo za povprečno gostoto koksa  $1000 \text{ kg/m}^3$  ter da je prostornina por pri koksih  $3,4 \cdot 10^{-4}$  do  $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ . V nadaljnjih računih bomo vzeli kot povprečno vrednost  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Za porozne katalizatorje velja, da je srednja velikost por odvisna od prostornine por ter specifične površine katalizatorja (5):

*Razpredelnica 1: Reakcijske konstante, izračunane iz meritev reaktivnosti pri pretoku 100 in 200 l  $\text{CO}_2/\text{h}$  v  $10^{-3} \text{ kg/h}$  ( $k'_R = k_R \cdot A$ )*

Vzorec	$k'_{R, 100}$	$k'_{R, 200}$	$\frac{k'_{R, 100}}{k'_{R, 200}}$
K-1	16,6	16,6	1,0
K-2 <sup>a</sup>	9,9	11,9	0,83
K-3	14,5	18,2	0,8
K-4	7,5	8,0	0,94
K-5	23,8	21,6	1,10
K-6 <sup>a</sup>	12,9	14,4	0,89
K-7	12,6	13,5	0,93
K-8	26,6	27,1	0,97
K-9	9,1	15,0	0,61
K-10	12,6	23,4	0,54
K-11	18,8	27,1	0,69
K-12	29,5	25,2	1,17
K-13	52	56	0,93
K-14 <sup>a</sup>	28,6	28,0	1,02
K-15	6,0	8,0	0,75
K-16	6,0	6,7	0,89
K-17 <sup>a</sup>	10,9	18,0	0,61
K-18	7,5	15,0	0,5
K-19	12,6	18,2	0,69
K-20	14,5	16,6	0,87
K-21	12,6	16,6	0,76
K-22	7,5	15,0	0,5
K-23	12,6	16,6	0,76
K-24	12,6	16,6	0,76
K-26	16,6	18,2	0,91
K-27	10,8	12,0	0,9
K-28	18,8	25,2	0,75
K-29	26,6	31,2	0,85
K-30	21,2	33,3	0,64

<sup>a</sup> reakcijska konstanta je bila izračunana na osnovi zmanjšanja mase vzorca po 50 minutah poskusa

$$r_{sr} = \frac{2 \cdot V_p}{S_p}, \quad (14)$$

kjer je  $V_p$  prostornina por in  $S_p$  specifična površina poroznega koksa. Loison (1) daje podatek, da je glavna kanalov pri polkoksih med  $2 \cdot 10^{-4}$  in  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ . Ker je pri koksih stopnja sintranja nekoliko večja kot pri polkoksih, lahko vzamemo, da je srednja velikost por okoli  $10^{-4} \text{ m}$ . Iz enačbe (14) sledi, da je potem  $S_p = 11 \text{ m}^2/\text{kg}$  oz.  $11 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Verjetno je, da je pri temperaturi meritev reaktivnosti ( $1223 \text{ K}$ ) kemična kinetika tako počasna, da  $\text{CO}_2$  lahko difundira globoko v notranost koksa in reakcija poteka po vsej prostornini koksa ob enakomerni koncentraciji  $\text{CO}_2$ , ki je enaka koncentraciji  $\text{CO}_2$  v plinskem toku. Petersen (6) je v svojem modelu uplinjanja trdnih goriv predpostavil, da so pore okrogle in enakomerne ter se med reakcijo njihov premer povečuje, kar pomeni, da je specifična površina vzorca dejansko reakcijska površina. Če je koncentracija plina v porah enakomerna, je reakcijska hitrost na enoto prostornine porozne trdne faze pri reakciji prvega reda:

$$\frac{dn_v}{dt} = n \cdot v = k \cdot \frac{\varepsilon_0}{r_{sr}} \cdot \frac{(2G - 3\xi)\xi}{G - 1} \cdot c, \quad (15)$$

kjer je  $k$  reakcijska konstanta v  $\text{m/h}$ ,  $\varepsilon_0$  začetna poroznost trdne faze,  $r_0$  začetni (srednji) polmer por,  $\xi = r_{sr}/r$ ,  $r$  polmer por po času  $t$  reakcije,  $c$  koncentracija plinskega reaktanta v  $\text{mol/m}^3$ ,  $G$  pa je koren enačbe:

$$\xi \text{ je tudi: } \frac{4}{27} \cdot \epsilon_0 \cdot G^3 - G + 1 = 0 \quad (16)$$

$$\xi = 1 + \frac{1}{t_c} \quad (17)$$

kjer je:

$$t_c = \frac{r_{sr} \cdot \rho_s}{k \cdot c \cdot M_c} \quad (18)$$

Če vzamemo npr.  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  (vzorec K-4) oz.  $16,8 \cdot 10^{-3}$  kg/h (vzorec K-14) ( $k_R = 0,146$  oziroma  $0,556$  kg/m<sup>2</sup>·h), lahko izračunamo  $n'v$ :

$$n'v = k_R \cdot \frac{S_v}{M_c} \quad (19)$$

ki je 2086 oz. 7178 mol/h·m<sup>3</sup> koksa. Iz vzete povprečne prostornine por v koksu sledi, da je  $\epsilon_0 = 0,55$ . Če vstavimo to vrednost v enačbo (16), dobimo za  $G$  korene  $-3,92$ ,  $2,81$  in  $1,11$ . Ker mora biti  $\xi > 1$  (po definiciji), bo  $n'v$  po enačbi (15) pozitiven, če je  $2/3 G > 1$  ali  $< 0$ . Torej imata smisel le korena  $G = 2,81$  oz.  $G = -3,92$ . Szekely za stopnjo pretvorbe  $X$  navaja izraz (6):

$$X = \frac{\epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left[ \frac{(1 + t/t_c)^2 (G - 1 - t/t_c) - 1}{G - 1} \right] \quad (20)$$

Iz znane stopnje pretvorbe v našem primeru:

$$X = R_s \cdot \frac{1}{m} \quad (21)$$

pa lahko izračunamo  $t_c$ . Enačba je rešljiva le za  $G = 2,81$ .

Za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  kg/h daje rešitev enačbe (20) pozitivni vrednosti za  $t/t_c$ : 0,011 in 1,52, za  $R_{100} = 16,8 \cdot 10^{-3}$  kg/h pa 0,032 in 1,50. Le vrednosti 0,011 in 0,032 sta smiselni.

Za izračun reakcijske konstante iz enačbe (15) potrebujemo koncentracijo  $c_{CO_2}$ , ki jo iz meritev reaktivnosti izrazimo:

$$c_{CO_2} = p_{CO_2} \cdot \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \left( \frac{R_{maks} - R}{R_{maks} + R} \right) \cdot \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad (22)$$

Za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  kg/h oz.  $16,8 \cdot 10^{-3}$  kg/h je  $c_{CO_2} = 35,7$  oz.  $23,5$  mol/m<sup>3</sup> in iz enačbe (15)  $k = 0,0074$  oz.  $0,0274$  m/h. Po enačbi (18) nato izračunamo  $t_c$  in dobimo 23,32 oz. 10,24 h, kar daje  $\xi = 1,04$  oz. 1,10 za čas  $t = 1$  h.

Če razvijemo plašč por ter ga smatramo kot ravno površino in iz  $\xi$  izračunamo hitrost odgorevanja kot ravno površino in iz  $\epsilon$  izračunamo hitrost odgorevanja tako dobljene specifične površine, reagira v 300 g vzorcu naslednja količina ogljika:

$$m_c = r_{sr} \cdot (\xi - 1) \cdot S_p \cdot k \cdot V_{vz} \quad (23)$$

kjer je  $V_{vz}$  prostornina v vzorcu za merjenje reaktivnosti. V odvisnosti od  $\xi$  dobimo naslednje vrednosti:

$\xi$	$m_c$ (kg/h)
1,011	0,003
1,032	0,0085
1,04	0,0086
1,10	0,0216

Prvi dve vrednosti smo izračunali za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  kg/h na osnovi  $\xi$  iz enačb (21) in (18) in vidimo, da vrednost za  $R$  pade med vrednosti za  $m_c$ . Enako vrednost za  $R = 16,8 \cdot 10^{-3}$  kg/h pade med vrednosti 0,0086 in 0,0216 kg/h, kar potrjuje tako ustrezne ocene glede velikosti por, poroznosti koksa ter njegove

specifične površine, kakor tudi potrjuje mehanizem, da pri meritvah reaktivnosti koksa reagira le-ta po celotni prostornini delcev in plasti, ker je hitrost kemične kinetike bistveno manjša tako od notranje kot zunanje difuzije.

### VPLIV TEMPERATURE NA MEHANIZEM REAGIRANJA POROZNIH KOKSOVIH DELCEV

S povečevanjem temperature raste hitrost kemične reakcije v skladu z Arrheniusovo enačbo:

$$k_T = k_0 \cdot \exp \frac{-E}{RT} \quad (24)$$

Meritve karboksireaktivnosti in oksireaktivnosti so bile narejene pri 950°C in za to temperaturo veljajo izračunane reakcijske konstante ter model reagiranja. V plavžu pa se temperature spreminjajo. Pred pihalnicami dosežejo celo 1500° do 2000°C.

Iz različne strukturne zgradbe grafitu v trdnih gorivih izhaja izredno širok spekter vrednosti za aktivacijsko energijo, ki jih navaja literatura za reakcijo  $C + CO_2$ , saj se te gibljejo od 138 do 310 kJ/mol  $CO_2$ . Lesno oglje, polkoks in koks iz rjavih premogov imajo izrazito fino strukturo in nižjo stopnjo grafitacije, kot npr. koks in petrolejski koks (7).

Ker smo reaktivnosti ugotavljali samo pri 950°C, smo morali aktivacijsko energijo oceniti iz literaturnih podatkov. Esin (8) navaja za koks aktivacijsko energijo 195 kJ/mol, če je  $p_{CO_2} < 0,13$ , oz. 216 kJ/mol, če je  $p_{CO_2} > 0,13$ . Prvi primer se bolj približuje pogojem v plavžu, zato bomo v nadaljnjih računih vzeli vrednost 195 kJ/mol za vse vrste koksov, kar je tudi približek.

Ker hitrost kemične kinetike narašča s temperaturo hitreje kot hitrost difuzije, nastopi pri neki temperaturi meja, nad katero z difuzijo ne pride več dovolj plinskega reaktanta po vsej prostornini poroznega koksa, da bi zadovoljil porabi zaradi kemične kinetike. V koksovih delcih nastopi tedaj koncentracijski gradient  $CO_2$ . Povprečna koncentracija  $CO_2$  se začne zmanjševati in s tem vpliva na povprečno hitrost kemične reakcije. Nastopi vpliv notranje difuzije. Pri nadaljnjem povečevanju temperature je koncentracijski gradient vse večji, dokler ne nastopi druga meja, ko je hitrost kemične reakcije tako velika, da plinski reaktant ne prode več globoko v notranjost, ne da bi preje reagiral. Tedaj se reagiranje koksa s  $CO_2$  skrči na tanko lupino ob zunanji površini delcev. Za ta primer navaja Petersen (6), da je hitrost reakcije prvega reda na enoto zunanje površine:

$$\frac{dn_A}{dt} = n'_A = (k \cdot S_v \cdot D_E)^{1/2} \cdot c_{CO_2} \quad (25)$$

Model je uporabljiv, ko postane debelina lupine, v kateri poteka reakcija, mnogo manjša od polmera delcev. Pri tem mora biti izpolnjen pogoj:

$$\frac{V_d}{A_d} \cdot \left( \frac{k \cdot S_v}{De} \right)^{1/2} > 3, \quad (26)$$

kjer sta  $V_d$  in  $A_d$  prostornina in površina delca.

Koncentracijski gradient v koksu pa izračunamo iz:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dh} = - \left( \frac{k \cdot S_v \cdot c_{CO_2}^2}{De} \right)^{1/2}, \quad (27)$$

če je  $h$  globina.

Iz enačbe (24) izračunamo na osnovi meritev karboksireaktivnosti in privzete aktivacijske energije parameter  $k_0$ :

$$\frac{k_{1223}}{\exp(-E/RT)} \quad (28)$$

ki je za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/h}$   $1,67 \cdot 10^6$ , za  $R_{100} = 16,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/h}$  pa  $8,88 \cdot 10^6$ . Vidimo, da je  $k_0$  funkcija reaktivnosti.

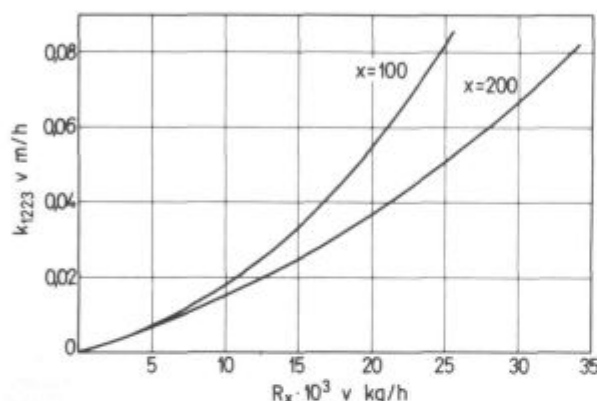
Iz enačb (15), (19), (12), (22) in (13) sledi, da je:

$$k_{1223} = \frac{r_{st} \cdot M_{CO_2} \cdot \rho_k}{\epsilon_0 \cdot M_C \cdot m} \cdot \frac{G-1}{(2G-3\xi)\xi} \left[ R_s \frac{R_{maks}+R}{R_{maks}-R} \right]_x \quad (29)$$

Čeprav je  $\xi$  tudi funkcija reaktivnosti, smo račun poenostavili in za  $\xi$  vzeli srednjo vrednost med malo in mnogo reaktivnimi koks (  $\xi = 1,04$  ). Z vstavitvijo številčnih vrednosti postane enačba (29):

$$k_{1223} = 1,227 R_s \left( \frac{R_{maks}+R}{R_{maks}-R} \right)_x \quad (29a)$$

Odvisnost  $k_{1223}$  od  $R_s$  za  $x = 100$  in  $200 \text{ l CO}_2/\text{h}$  kaže **slika 1**, medtem ko **slika 2** kaže odvisnost  $k_0$  od  $R_s$ .

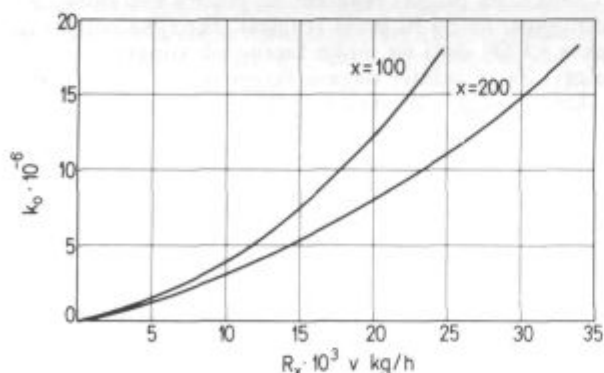


**Slika 1**

Razmerje med reakcijsko konstanto za porozni koks pri 1223 K in termogravimetrično merjeno reaktivnostjo za tok  $\text{CO}_2$  ( $x$ ) 100 in  $200 \text{ l CO}_2/\text{h}$

**Fig. 1**

Relationship between the reaction-rate constant for porous coke at 1223 K and the thermogravimetrically measured reactivity for  $\text{CO}_2$  flows ( $x$ ) 100 and  $200 \text{ l/h}$ .



**Slika 2**

Spreminjanje konstante  $k_0$  v Arrheniusovi enačbi s termogravimetrično merjeno reaktivnostjo za tok  $\text{CO}_2$  ( $x$ ) 100 in  $200 \text{ l CO}_2/\text{h}$

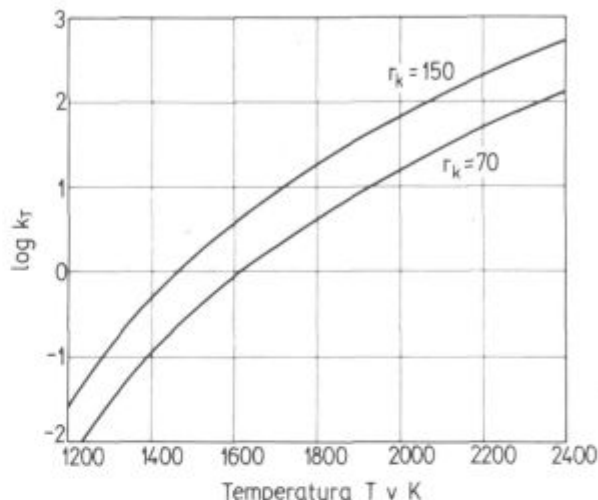
**Fig. 2**

Variation of constant  $k_0$  in the Arrhenius equation with the thermogravimetrically measured reactivity for  $\text{CO}_2$  flows ( $x$ ) 100 and  $200 \text{ l/h}$ .

Iz enačb (24) in (29a) lahko nadalje izračunamo odvisnost reakcijske konstante,  $k$ , od temperature in reaktivnosti:

$$k_T = 1,227 R_s \left( \frac{R_{maks}+R}{R_{maks}-R} \right)_x \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT} + \frac{E}{1223 R}\right) \quad (30)$$

Odvisnost  $k_T$  od temperature za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  oz.  $16,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/h}$  kaže **slika 3**.



**Slika 3**

Spreminjanje reakcijske konstante s temperaturo za malo reaktivni ( $r_k = 70$ ) in močno reaktivni ( $r_k = 150$ ) koks

**Fig. 3**

Variation of the reaction-rate constant with the temperature for a low ( $r_k = 70$ ) and a high reactive ( $r_k = 150$ ) coke.

Toda ugotovili smo že, da se z naraščanjem temperature spremeni mehanizem reakcije. Iz enačbe (26) lahko izračunamo, pri kakšni reakcijski konstanti postane reakcija topokemična, t. j. da koks reagira samo v tanki zunanji lupini.

Če sta

$$A_d = 4 \cdot \pi \cdot (r \cdot F)^2 = 24,63 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

in

$$V_d = 4 \cdot \pi \cdot (r \cdot F)^3 / 3 = 91,95 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3,$$

kjer je  $F$  oblikovni faktor koks ( $= 0,8$ ) in  $r = 0,035 \text{ m}$  ter je efektivni difuzijski koeficient  $\text{CO}_2$  skozi porozen koks:

$$D_e = D_{AB} \left( \frac{T}{273} \right)^{1/2} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad (31)$$

kjer je  $\tau$  faktor zavitosti por, ki se giblje med 2 in 10 in ga brez poskusov ni možno zanesljivo napovedati (9), in  $D_{AB}$  difuzijski koeficient  $\text{CO}_2$  v plinski mešanici  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  pri 273 K, ki je  $0,064 \text{ m}^2/\text{h}$  (10), mora biti

$$(k \cdot D_e)^{1/2} > 3 \cdot \frac{A_d}{V_d \cdot S_v^{1/2}} = 39,28 \quad (32)$$

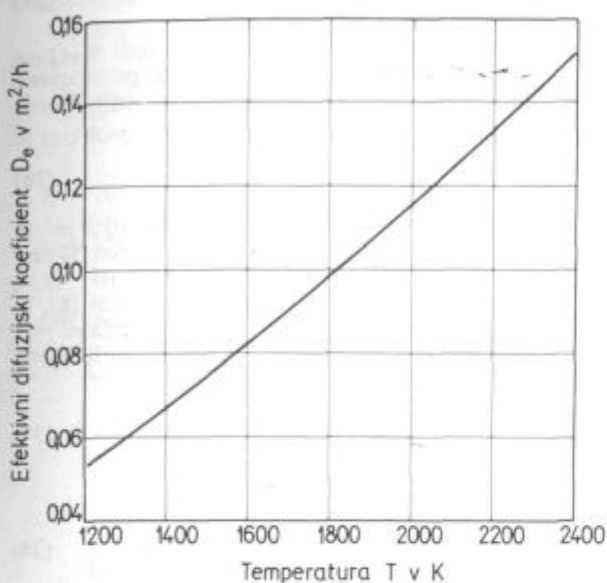
Faktor zavitosti por za koks smo zaradi pomanjkanja eksperimentalnih podatkov vzeli 6 in odvisnost  $D_e$  od temperature daje **slika 4**. Pogoj v enačbi (32) je izpolnjen pri malo reaktivnih koksih pri okoli 2373 K, pri močno reaktivnih pa že pri okoli 2023 K.

Zaradi primerjave mehanizma pri nizkih temperaturah, ko koks reagira po vsej prostornini, z mehanizmom pri visokih temperaturah, ko je reakcija topokemična,



smo hitrost reakcije na enoto prostornine (enačba 19) pri nizkih temperaturah pretvorili na navidezno hitrost na enoto zunanje površine:

$$\frac{dn_v}{dt} = S_v \cdot \left( \frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{nav} \quad (33)$$

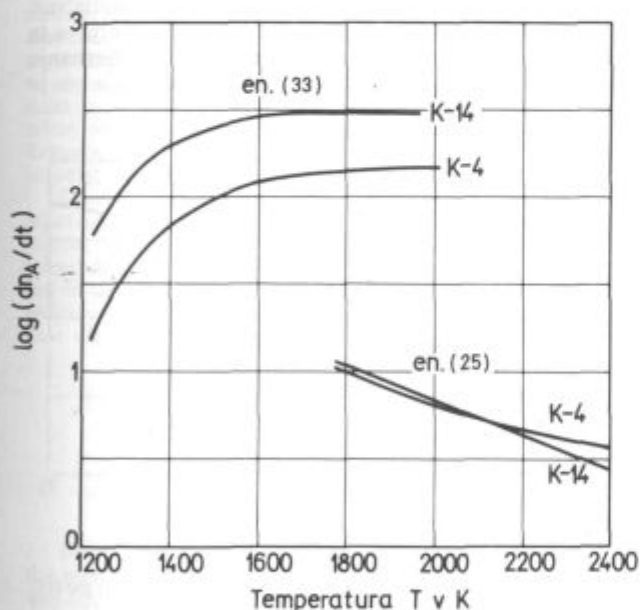


Slika 4

Efektivni difuzijski koeficient CO<sub>2</sub> skozi porozni koks v odvisnosti od temperature

Fig. 4

Effective diffusivity of CO<sub>2</sub> through porous coke as a function of temperature.



Slika 5

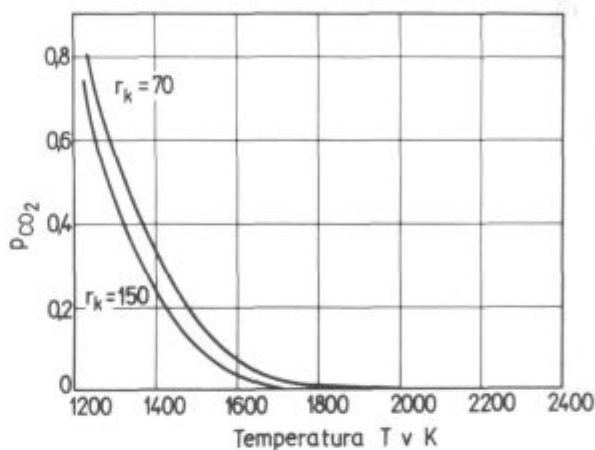
Reakcijska hitrost za reakcijo C + CO<sub>2</sub> za mehanizem, ko poteka reakcija enakomerno po vsej prostornini (po enačbi 33), in za mehanizem, ko poteka samo po zunanji površini (po enačbi 25), obakrat ekstrapolirana proti vmesnemu mešanemu področju. K-4 predstavlja malo, K-14 pa močno reaktiven koks

Fig. 5

C + CO<sub>2</sub> reaction rate for the mechanism when the reaction takes place uniformly through the whole volume (eq. 33), and for the mechanism when the reaction takes place on the external surface (eq. 25), in both cases extrapolated towards the intermediate region. Sample K-4 represents a low-reactivity coke, sample K-14 a high-reactivity one.

Odvisnost  $dn_A/dt$  od temperature kaže slika 5 za  $R_{100} = 6 \cdot 10^{-3}$  in  $16,8 \cdot 10^{-3}$  kg/h.

Pri temperaturah nad 2000 K smo  $dn_A/dt$  izračunali iz enačbe (25) in tudi vršali na **slika 5**. Vidimo, da so hitrosti bistveno manjše, kar je posledica manjše reakcijske površine ter manjših parcialnih tlakov CO<sub>2</sub>. Zaradi intenzivnosti kemične reakcije je poraba CO<sub>2</sub> iz plinskega toka namreč tako hitra, da se vzpostavi ravnotežje pri zelo majhnih parcialnih tlakih CO<sub>2</sub>. Spreminjanje parcialnih tlakov CO<sub>2</sub> s temperaturo, izračunanih po enačbah (22), (12) in (24), kaže **slika 6**.

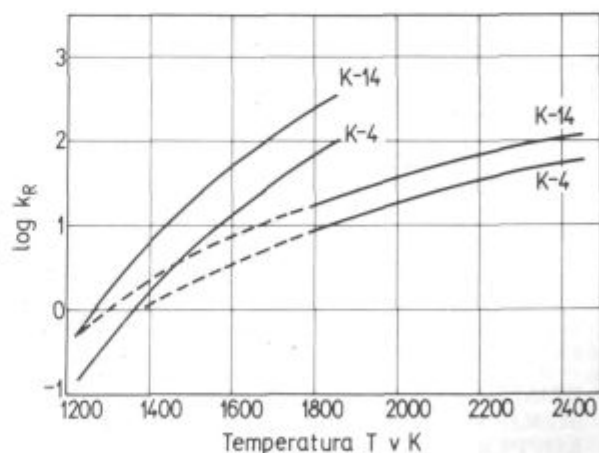


Slika 6

Spreminjanje vzpostavljenega ravnotežnega parcialnega tlaka CO<sub>2</sub> v sistemu v odvisnosti od temperature

Fig. 6

Variation of the established equilibrium CO<sub>2</sub> partial pressure in the system with the temperature.

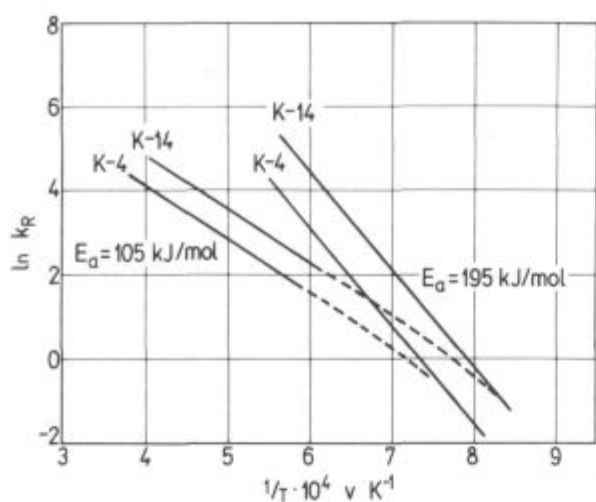


Slika 7

Spreminjanje navidezne reakcijske konstante na enoto zunanje površine za malo (K-4) in močno reaktiven (K-14) koks v odvisnosti od temperature za oba čista mehanizma kemičnega krmiljenja

Fig. 7

Variation of the apparent reaction-rate constant per unit external surface for a low (K-4) and a high reactive (K-14) coke with the temperature for both boundary controlling mechanisms.



Slika 8

Slika 7 pretvorjena v koordinatni sistem  $\ln k_R - 1/T$ , ki omogoča izračun aktivacijske energije

Fig. 8

Fig. 7 in the  $\ln k_R - 1/T$  coordinates which enables to evaluate the activation energies ( $E_a$ ).

Vendar pomembnejše kot absolutne hitrosti reagiranja koks je spreminjanje reakcijske konstante v odvisnosti od temperature. Podobno kot pri hitrostih reakcije smo zaradi možne primerjave različnih mehanizmov reakcijsko površino skoncentrirali na zunanjo površino delcev ter reakcijsko konstanto v  $\text{kg C/h} \cdot \text{m}^2$  zunanje površine izrazili:

$$k_R = \frac{n'_A \cdot M_C}{p_{\text{CO}_2}} \quad (34)$$

Odvisnost  $k_R$  od temperature kaže **slika 7**. Po pričakovanju ekstrapolacija konstante za mehanizem, ki velja pri nizkih temperaturah, k visokim temperaturam daje prevelike vrednosti. Če reakcijsko konstanto s slike 7 rijeemo v koordinatah  $\ln k_R - 1/T$ , dobimo **slika 8** in iz naklonov premic smo izračunali aktivacijske energije,  $E_a$ . Iz slike sledi, da je pri visokih temperaturah navidezna aktivacijska energija 0,54 dejanske aktivacijske energije (195 kJ/mol), kar je v skladu z mehanizmom reakcije (6). Za vzorec K-4 je predložena reakcijska konstanta:

$$\begin{aligned} \ln k_R &= 9,125 - 12500/T & T > 1373 \text{ K} \\ \ln k_R &= 17,29 - 23530/T & T < 1373 \text{ K}, \end{aligned}$$

za vzorec K-14 pa:

$$\begin{aligned} \ln k_R &= 9,775 - 12500/T & T > 1223 \text{ K} \\ \ln k_R &= 18,60 - 23530/T & T < 1223 \text{ K}. \end{aligned}$$

### PRIMERJAVA REZULTATOV REAKTIVNOSTI, MERJENIH TERMOGRAVIMETRIČNO IN PO KOPPERSU

Glede na to, da je možno uporabljati tri načine ugotavljanja reaktivnosti koks: standardno Koppersovo metodo ter merjenje manjšanja mase v toku 100 oz. 200 l  $\text{CO}_2/\text{h}$  s termotehniko, smo že skonstruirali primerjalni diagram na osnovi grobih ocen dogajanj v merilnih napravah (3). Sedanja analiza mehanizmov zgorevanja koks pa omogoča natančnejše primerjave.

Ker smo ugotovili, da pri meritvah karboksireaktivnosti poteka reakcija po vsej prostornini vzorca in za

hitrost reakcije velja enačba (15), sledi, da mora biti za vse tri metode za vsak vzorec

$$\frac{n'_V}{c_{\text{CO}_2}} = \text{konstanta}; \quad (35)$$

$c_{\text{CO}_2}$  je premosorazmeren  $p_{\text{CO}_2}$ , in je torej tudi  $n'_V/p_{\text{CO}_2}$  konstanta. Hitrost reakcije s  $\text{CO}_2$  na enoto prostornine koks po Koppersovi metodi lahko izračunamo iz enačbe:

$$(n'_V)_{\text{Kop}} = \frac{V_{\text{CO}_2}^0 \cdot p_{\text{CO}_2}}{t \cdot M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{1 + 2Y} \cdot \frac{t}{V_K} \quad (36)$$

v  $\text{mol CO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ . Plinski tok  $V_{\text{CO}_2}^0/t = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ , prostornina koks  $V_K = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  pri vzorcu 34  $\text{cm}^3$  ob predpostavki, da je nasipna poroznost 40 %, čas = 10 minut. Enačba (36) je podobna enačbi (8), ki kaže hitrost reakcije v določenem vzorcu. Parcialni tlak  $\text{CO}_2$  izračunamo iz definicije za reaktivnost po Koppersu,  $r_k$ :

$$p_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{2r_k}{r_k - 200} \quad (37)$$

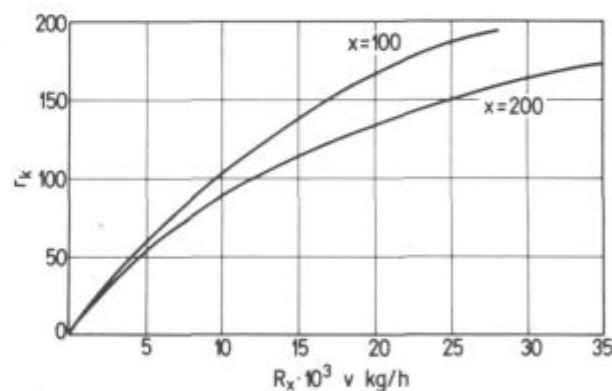
in sledi:

$$\left( \frac{n'_V}{p_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{Kop}} = \frac{V_{\text{CO}_2}^0 \cdot p_{\text{CO}_2}}{t \cdot M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{t}{V_K} \cdot \frac{r_k + 200}{200(200 - r_k)} \quad (38)$$

Iz enačb (19), (22) in (12) pa izrazimo še:

$$\left( \frac{n'_V}{p_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{ver}} = \frac{S_V}{M_C} \cdot A \cdot R_x \left( \frac{R_{\text{maks}} + R}{R_{\text{maks}} - R} \right)_x^2 \quad (39)$$

V skladu z enačbo (35) morata biti desni strani enačb (38) in (39) enaki in s tem dobimo odvisnost med  $r_k$  in  $R_x$ , kjer  $x$  predstavlja tok  $\text{CO}_2$  pri termogravimetričnih meritvah. Grafična rešitev nam da **slika 9**. Primerjava te slike z diagramom 7 v lit. (3) kaže primerno ujemanje pri toku  $\text{CO}_2$  100 l/h, nekoliko večje odstopanje pa je pri toku 200 l/h.



Slika 9

Primerjalni diagram med reaktivnostmi po Koppersu in po termogravimetrični metodi v odvisnosti od toka  $\text{CO}_2$  ( $x$ ) v l  $\text{CO}_2/\text{h}$

Fig. 9

A comparison graph for the reactivity values by Koppers and by the thermogravimetric method, depending on the  $\text{CO}_2$  flow ( $x$ ) in l/h.

### ZAKLJUČKI

Na osnovi merjenih karboksireaktivnosti s termogravimetrično metodo (3) smo ugotovili, da v temperaturnem območju meritev koks reagira s  $\text{CO}_2$  enakomer-

no po vsej prostornini plasti in delcev. Pri temperaturah nad 2000 K pa je vpliv difuzije že tolikšen, da postane reakcija topokemična. V analizah ni bil upoštevan eventualni temperaturni gradient v koksovih delcih.

Izdelan je bil primerjalni diagram reaktivnosti, izmerjenih termogravimetrično in po Koppersu (slika 9).

Temperaturna odvisnost reakcijske konstante v kg C/h in m<sup>2</sup> zunanje površine delcev je za koks reaktivnosti (po Koppersu):

- |                |                             |                      |
|----------------|-----------------------------|----------------------|
| 1. $r_k = 70$  | $\ln k_R = 9,125 - 12500/T$ | $T > 1373 \text{ K}$ |
|                | $\ln k_R = 17,29 - 23530/T$ | $T < 1373 \text{ K}$ |
| 2. $r_k = 150$ | $\ln k_R = 9,78 - 12500/T$  | $T > 1233 \text{ K}$ |
|                | $\ln k_R = 18,60 - 23530/T$ | $T < 1233 \text{ K}$ |

Pri višjih temperaturah je navidezna aktivacijska energija 54 % dejanske in tako je tudi navidezni red reakcije 0,54.

## Literatura

1. R. Loison, P. Foch, A. Boyer: *Le coke*. Dunod, Paris 1970, str. 192—5.
2. H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth: *Rate processes of extractive metallurgy*. Plenum Press, New York 1979, str. 24.
3. A. Paulin, J. Lamut, D. Dretnik: Reaktivnost koka in njen vpliv na delo plavža. *Železarski zbornik*, 21, 1987, 2, str. 65-71
4. Hütte. *Taschenbuch für Eisenhüttenleute*, 4. Aufl. Berlin 1930, str. 383.
5. J. H. Perry: *Chemical Engineers' Handbook*, 4th, ed. McGraw Hill, New York 1963, str. 14—20.
6. Lit. 2, str. 25—27.
7. B. Dobovišek: Direktna redukcija železovih oksidov in reaktivnost trdnih goriv I. *Rudarsko-metalurški zbornik* 1971, 1, 87—100.
8. O. A. Esin, P. V. Geljd: *Fizičeskaja himija pirometallurģičeskych processov*, častj 1, Sverdlovsk 1961, str. 193.
9. Lit. 2, str. 5.
10. Lit. 5, str.14—22.

## ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Reaktionsfähigkeitsmessungen von verschiedenen Kokssorten (3), ist der Mechanismus der Reaktion von Kohlenstoff mit CO<sub>2</sub> analysiert worden. Es ist festgestellt worden, dass bei 950°C, das heisst im Temperaturbereich der Messungen, die Reaktion durch die chemische Kinetik gesteuert wird. Mathematisch kann auch das Verhältnis der chemischen Reaktionskonstante und den durch die thermogravimetrische Methode erhaltenen Reaktionswerte ausgedrückt werden. Weiter ist auch ein Vergleichsdiagramm zwischen der Reaktionsfähigkeit nach Koppers und der thermogravimetrischen Methode (Bild 9) ausgearbeitet worden. Dieser ist im Bezug auf die schon veröffentlichte Vergleichung (3) verollständig worden.

Da der Koks porös ist, kann die Reaktion durch die chemische Kinetik auf zwei Arten gesteuert werden. Falls die chemische Kinetik langsam genug ist so, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die innere Diffusion der Gasreagenzen in den Poren bestimmt wird, dann verläuft die Reaktion gleichmässig im ganzen Koksraum. Es ist festgestellt worden, dass dieser Mechanismus für die Reaktion von Kohlenstoff

mit CO<sub>2</sub> bei der Temperatur der Reaktionsfähigkeitsmessung gilt. Nachdem die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion so schnell wird, dass die Gasreagenzen reagieren ehe diese in das Innere der Teilchen eindringen können, verläuft die Reaktion nur auf der äusseren Fläche der Teilchen. Ein solcher Mechanismus gilt für Koks bei Temperaturen über 2000°C. Im Zwischenbereich wird der Prozess durch einen gemischten Mechanismus der chemischen Kinetik und innerer Diffusion gesteuert. Die scheinbare Aktivationsenergie beträgt in diesem Bereich 54 % der Werte der Aktivationsenergie für den reinen kinetischen Mechanismus. Die Reaktionsfähigkeit von Koks hat keinen Einfluss auf den Mechanismus der Reaktion durch CO<sub>2</sub>, beeinflusst nur die Übergangstemperatur von einem zum anderen Mechanismus und zwar bei grösserer Reaktionsfähigkeit sinkt die Übergangstemperatur.

Wegen der einfacheren Anwendbarkeit ist die scheinbare Reaktionskonstante für die Einheit der äusseren Teilchenoberfläche und für zwei verschiedene Kokssorten (mit der Reaktionsfähigkeit nach Koppers  $r_k = 70$  und 150) von der Temperaturabhängigkeit ausgerechnet worden.

## SUMMARY

Based on the reactivity measurements of various cokes (3) the mechanism of carbon reaction with CO<sub>2</sub> was analyzed. It was found that the reaction is controlled by chemical kinetics which is valid for the temperature region of reactivity measurements, i. e. around 950°C. Mathematically the relationship between the reactivity values obtained by thermogravimetric method and the chemical reaction-rate constant was expressed. Further, the comparison diagram between the reactivity values obtained by the Koppers method and by the thermogravimetric method was constructed. It is more exact than the previously published one (3) since it was completed with the new findings on the reaction mechanisms.

Since coke is porous the chemical kinetics can control the reaction in a double way. If the kinetics is slow enough that reaction rate is not determined by the internal diffusion of gaseous reactants in the pores, the reaction is uniform throughout the whole volume. Such a mechanism was found

for the reaction of carbon with CO<sub>2</sub> at the temperature of the reactivity measurements. When the chemical reaction rate becomes so high that gaseous reactants react before they can penetrate into the interior the reaction takes place on the external surface. Such a mechanism is valid for coke above 2000°C. In the intermediate region the reaction is controlled by a mixed chemical-kinetics and internal-diffusion control. The apparent activation energy for this region was found to be 54 % of the value for the intrinsic activation energy. The coke reactivity does not influence the reaction mechanism. It only shifts the transition temperature, i. e. the higher reactivity the lower transition temperature.

Due to easier applicability the apparent reaction-rate constant per unit external surface was calculated for two various cokes (reactivity by Koppers were  $r_k = 70$ , and 150) and its variation with the temperature was determined.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании измерения реактивности различных видов кокса проанализирован механизм реакции углерода с  $\text{CO}_2$ . Определили, что реакцией управляет химическая кинетика, что относится на температурную область измерений т. е. в нашем случае на  $950^\circ\text{C}$ . Математическим путём можно выразить также отношение между химической реакционной константой скорости реакции и значениями для реактивности, полученные термогравиметрическим методом. Мы сделали также сравнительную диаграмму между реактивностью по Копперсу и реактивностью по термогравиметрическому способу (рис. 9) который усовершенствован, что касается уже объявленного сравнения (3).

Так как кокс пористый может химическая кинетика выполнять управление реакцией двойным способом. Если химическая кинетика довольно медленная и быстрота реакции не определяет внутренняя диффузия газовых реагентов в порах, то протекает реакция равномерно по всему объёму кокса. Мы определили, что такой механизм имеет место для реакции углерода с  $\text{CO}_2$  при температуре

измерения реактивности. Как только быстрота химической реакции увеличится так быстро, что газовые реагенты вступают в реакцию прежде чем проникнут во внутренность частиц, то реакция протекает только на внешней поверхности частиц. Такой механизм действителен только для кокса при температуре свыше  $2000^\circ\text{C}$ . В промежуточной области процессом управляет смешанный механизм химической кинетики и внутренней диффузии.

Кажущаяся активизационная энергия в этой области представляет 54 % значения активизации для чистый кинетический механизм. Реактивность не влияет на механизм реакции с  $\text{CO}_2$ , но влияет только на температурный режим при переходе из одного механизма в другой, относительно увеличенная реактивность снижает температуру перехода.

Мы подсчитали константу реакции на единицу внешней поверхности частиц, а также для двух различных видов кокса (с реактивностью по Копперсу для 70 и 150) мы высчитали её зависимость от температуры.