Silikáty *30*, s. 33—39 (1986)

VYHOŘÍVÁNÍ UHLÍKATÝCH LÁTEK

1. Modelové představy a asymptotické případy řešení

MAGDALENA VÍDENSKÁ

Vysoká škola chemickotechnologická, katedra technologie silikátů
Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 19. 3. 1985

Vyhořívání uhlíkatých látek patří mezi heterogenní nekatalyzované reakce, probíhající v přítomnosti inertní pevné fáze. Je-li řídícím dějem chemická kinetika, pak doba, potřebná k vyhoření, závisí jen na velikosti zrn uhlíkatých příměsí. Je-li řídícím dějem difúze v pórech tělesa, pak doba, potřebná k vyhoření uhlíkatých příměsí, závisí na tvaru a velikosti tělesa.

ÚVOD

S vyhoříváním uhlíkatých látek se lze setkat u výrob a použití mnoha keramických a žárovzdorných materiálů. Mnohé suroviny obsahují přírodní uhlíkaté příměsi organického původu [1—13]. V takových případech ovlivňuje proces vyhořívání technologickou etapu výpalu, a tím bezprostředně i kvalitu výroby. Nedokonalým odstraněním uhlíkatých látek během výpalu vznikají ve výrobcích tzv. černá jádra, častá příčina znehodnocení výrobků. Jiným případem, kdy lze hovořit o vyhořívání uhlíkatých látek, je výroba a použití grafitových výrobků. Znalost procesu vyhořívání značnou měrou přispívá k optimalizaci výpalu.

Složení přírodních uhlíkatých látek, doprovázejících obvykle jílové suroviny, lupky i některé další součásti výrobních směsí, může být chemicky velmi rozdílné. Uhlíkaté látky, přítomné v jílech, se dělí podle povahy na humusové, bituminézní a antracitické. Jsou charakterizovány stoupajícím podílem uhlíku a také rostoucí teplotou, při které dochází k jejich oxidaci. Bituminézní látky se spalují v oblasti teplot 200—400 °C, humusové při 400—700 °C a antracitické při teplotách nad 700 °C. Z toho také vyplývají rozdílné podmínky výpalu, které je však třeba bezpodmínečně dodržet, aby výsledkem technologického procesu byl bezvadný výrobek s požadovanými vlastnostmi.

Oxidaci uhlíkatých příměsí lze přirovnat k reakcím např. zakoksovaných katalyzátorů, jejichž modelováním se zabývala již řada autorů [10—12].

TEORETICKÝ ROZBOR PROBLÉMU

Vyhořívání lze charakterizovat jako heterogenní nekatalyzovanou reakci mezi pevnou látkou (uhlíkatou substancí) a plynem (kyslíkem), která probíhá v přítomnosti inertu (keramického materiálu) v porézním tělese [14—16]. Tvar a velikost tohoto tělesa se během reakce v podstatě nemění. Při analýze takovýchto systémů je třeba vycházet ze struktury, tvaru a velikosti pevné látky před reakcí, během reakce a po ní. Obecnou stechiometrickou rovnici pro reakci mezi pevnou látkou a plynem lze psát jako:

$$A\ (\text{plyn}) + bB\ (\text{pevná látka}) \rightarrow \text{produkty}, \qquad (1)$$

kde b je stechiometrický koeficient. Produkty reakce mohou být jak pevné, tak plynné, kromě toho mohou být v pevné i plynné fázi přítomny inertní látky.

Reakce mezi pevnou látkou a plynem může zahrnovat následující jednotlivé děje:

a) transport plynného reaktantu a produktů mezi hlavním proudem plynu a vnějším povrchem pevného tělesa,

b) difúzi plynného reaktantu a produktů v pórech tělesa,

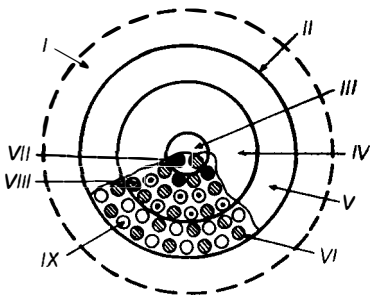
c) chemickou reakci mezi plynným a pevným reaktantem.

Je-li některý z těchto dějů mnohonásobně pomalejší než ostatní, stává se dějem řídícím. Řídící děj však může být v závislosti na podmínkách reakce rozdílný. Proto je třeba zdůraznit, že informace o rychlosti reakce, získaná za určitých podmínek, nemůže být přenesena na jiné podmínky. Často také dochází k tomu, že některé dílčí děje mají srovnatelný vliv na celkovou reakční rychlost, proto je třeba znát, jak spolu navzájem souvisejí.

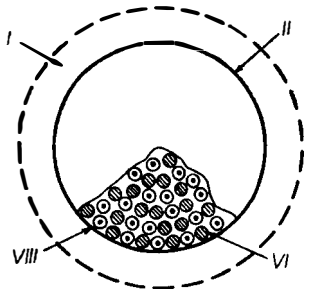
Těleso bývá obvykle v keramice aglomerátem jemných zrn. Pro účely tohoto popisu předpokládejme, že těleso, jehož tvar můžeme aproximovat tvarem koule, dlouhého válce nebo ploché desky, je vytvořeno z inertního materiálu a diskrétních zrn pevného reaktantu, která mají stejnou velikost a opět mohou mít tvar koulí, dlouhých válců nebo plochých desek. Definujme dále tzv. charakteristický rozměr tělesa R_p, který představuje nejkratší vzdálenost od středu symetrie k povrchu. U koule je to tedy její poloměr, u rotačního válce rovněž jeho poloměr, u desky polovina její tloušťky. Charakteristický rozměr zrna je definován obdobně, označujeme jej r_g.

Je-li těleso porézní, pak plynný reaktant, který je k němu transportován, z hlavního proudu, do něj difunduje a zároveň s ním na své cestě reaguje. K reakci tedy obecně dochází v difúzní reakční zóně, jejíž tloušťka může nabývat hodnot 0 až R_p (kde R_p je charakteristický rozměr tělesa), podle toho, jaký relativní vliv má difúze v pórech a chemická kinetika (obr. 1).

Je-li řídícím dějem chemická kinetika, má difúze uvnitř tělesa na rychlost reakce zanedbatelný vliv. V takovém případě probíhá reakce uvnitř celého objemu tělesa se stejnou rychlostí (obr. 2).



Obr. 1. Obecný případ reakce pevného tělesa, obsahujícího uhlíkaté látky.



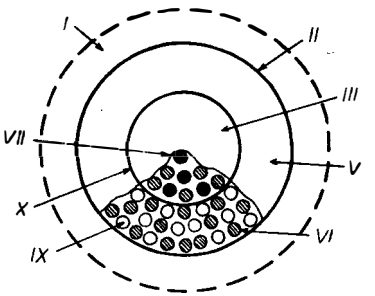
Obr. 2. Reakce pevného tělesa, obsahujícího uhlíkaté látky, v případě, že řídícím dějem je vlastní chemická reakce.

Je-li řídícím dějem difúze v pórech tělesa, probíhá reakce na ostrém rozhraní mezi úplně zreagovanou vnější slupkou a nezreagovaným jádrem (obr. 3).

Je-li vliv difúze a chemické kinetiky navzájem srovnatelný, budou zrna pevného reaktantu uvnitř tělesa přeměněna v daném okamžiku do různého stupně, zrna u povrchu více, zrna uvnitř méně.

Při modelování reakce mezi pevnou látkou a plynem se vychází z několika základních předpokladů:

1. probíhající chemická reakce je nevratná a je 1. řádu;
2. struktura pevné látky je makroskopicky homogenní, monodisperzní zrna pevného reaktantu jsou rovnoměrně rozptýlena, případné strukturní změny lze zanedbat;
3. koncentrace plynného reaktantu v hlavním proudu plynu je konstantní, pro jeho koncentraci uvnitř pevného tělesa lze užít aproximaci pseudoustáleným stavem,
4. uvnitř tělesa nastává buď ekvimolární protisměrná difúze, nebo je koncentrace difundujících složek velmi nízká, D_{ef} je v celém tělese konstantní;
5. jednotlivá zrna pevného reaktantu reagují s plynným reaktantem na ostrém rozhraní, difúze případnou vrstvou produktu kolem jednotlivých zrn neovlivňuje rychlost reakce;
6. odpor způsobený vnějším transportem hmoty lze zanedbat;
7. systém je izotermní.



Obr. 3. Reakce pevného tělesa, obsahujícího uhlíkaté látky, v případě, že řídícím dějem je difúze v pórech tělesa.

Symboly označují: I — plynný film, II — těleso, III — nezreagované jádro, IV — reakční zóna, V — zreagovaná vrstva, VI — zrno inertu, VII — nezreagované zrno, VIII — částečně zreagované zrno, IX — úplně zreagované zrno, X — reakční rozhraní.

I. ŘÍDÍCÍ DĚJ: CHEMICKÁ KINETIKA

Jelikož reakce probíhá uvnitř celého objemu tělesa se stejnou rychlostí, je třeba řešit otázku doby reakce jednoho zrna pevného reaktantu.

Z předpokladu 5. vyplývá, že nezáleží na tom, zda se zrna reaktantu během reakce zmenšují, nebo zda se jejich velikost nemění. Rychlost spotřebovávání plynné látky A povrchovou reakcí (n_A) lze psát jako vztah mezi rychlostí spotřebovávání látky $B(n_B)$ a koncentrací plynné látky A na reakčním povrchu (C_A), která se podle předpokladu 6. rovná koncentraci této látky v hlavním proudu plynu ($C_A = C_{A0}$)

$$n_A = \frac{1}{b} n_B = k \,.\, C_{A0}, \tag{2}$$

kde k je chemická rychlostní konstanta.

Vyjádříme-li tyto rychlosti jako úbytek $\mathrm{d}N_B$ molů látky B, resp. $b \,.\, \mathrm{d}N_A$ molů látky A za čas, vztažený na okamžitý povrch nezreagovaného zrna, dále dosadíme-li za látkové množství složky B součin molární hustoty a okamžitého objemu zrna,

vždy pro příslušné idealizované geometrie, pak po úpravě a integraci od r_g do r (kde r_g je charakteristický rozměr zrna a r jeho okamžitý rozměr) získáme vztah:

$$t = \frac{\varrho_B \cdot r_g}{bkC_{A0}} \left(1 - \frac{r}{r_g}\right). \tag{3}$$

Dobu, potřebnou k dosažení úplné konverze, t_k, získáme, dosadíme-li do tohoto vztahu za $r = 0$.

Vyjádříme-li dále dosažený stupeň konverze X jako rozdíl původní a nezreagované hmotnosti, vztažený na původní hmotnost zrna, a to opět pro jednotlivé geometrie, zjistíme, že výsledek lze zobecnit jako:

$$X = 1 - \left(\frac{r}{r_g}\right)^{Fg}, \tag{4}$$

kde Fg je tvarový faktor zrn, nabývající hodnoty 1 pro destičky, 2 pro válce a 3 pro koule. Kombinací vztahu (3) a (4) lze získat:

$$t = \frac{\varrho_B r_g}{bkC_{A^0}} \cdot [1 - (1 - X)^{1/Fg}]. \tag{5}$$

Dosazením do tohoto vztahu za $X = 1$ se získá doba, potřebná k dosažení úplné konverze, t_k. Je zřejmé, že t_k závisí pouze na velikosti charakteristického rozměru zrn, přítomných v tělese, a ne na velikosti tělesa.

II. ŘÍDÍCÍ DĚJ: DIFÚZE V PÓRECH TĚLESA

V tomto případě probíhá reakce na ostrém rozhraní, v tělese se tvoří nezreagované jádro, které si zachovává zmenšující se geometrický tvar původního tělesa, a je obklopeno zreagovanou slupkou.

Rychlost difúze plynného reaktantu zreagovanou vrstvou je dána

$$-\frac{\mathrm{d}N_A}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{S} = D_e \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}R}, \tag{6}$$

kde S je okamžitý povrch nezreagovaného jádra s okamžitou polohou reakčního rozhraní v tělese, R, jako poziční souřadnicí vzhledem k charakteristickému rozměru tělesa R_p.

Dosadíme-li za S příslušná geometrická vyjádření pro kouli, válec a desku, pak po separaci proměnných a následné integraci v mezích od R_p do R (přes vyhořelou vrstvu) a od C_{A0} do 0 (koncentrace plynného reaktantu A na reakčním rozhraní je nulová) a dále vyjádříme-li N_A pomocí R jako

$$-\mathrm{d}N_A = -\frac{1}{b}\,\mathrm{d}N_B = -\frac{\varrho_B(1-\varepsilon)}{b}\,\mathrm{d}V, \tag{7}$$

kde ε vyjadřuje objemový podíl tělesa, zaujímaný póry a inertem, pak po úpravě získaných vztahů jejich integrací s počáteční podmínkou $R = R_p$ při $t = 0$ obdržíme:

a) pro desku:

$$t = \frac{(1-\varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{2bD_eC_{A0}} \left(1 - \frac{R}{R_p}\right)^2, \tag{8}$$

b) pro válec:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{4bD_eC_{A0}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_p}\right)^2 + \left(\frac{R}{R_p}\right)^2 \ln\left(\frac{R}{R_p}\right)^2\right], \tag{9}$$

c) pro kouli:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{6bD_eC_{A0}} \left[1 - 3\left(\frac{R}{R_p}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_p}\right)^3\right]. \tag{10}$$

Po dosazení stupně konverze, vyjádřeného pomocí velikosti nezreagovaného jádra pro příslušnou geometrii, do těchto vztahů plyne:

a) pro desku:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{2bD_eC_{A0}} \cdot X^2, \tag{11}$$

b) pro válec:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{4bD_eC_{A0}} \cdot [X + (1 - X)\ln(1 - X)], \tag{12}$$

c) pro kouli:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{6bD_eC_{A0}} \,[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)]. \tag{13}$$

Vztahy (8) až (10) lze souhrnně zapsat jako:

$$t = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{2F_p bD_eC_{A0}} \cdot p_{F_p}(X), \tag{14}$$

kde $p_{F_p}(X)$ vyjadřuje příslušnou konverzní funkci pro případ, že reakce je řízena difúzí póry tělesa.

pro $F_p = 1$ (deska) $\qquad p_{F_p}(X) = X^2,$ (15)

pro $F_p = 2$ (válec) $\qquad p_{F_p}(X) = X + (1 - X)\ln(1 - X),$ (16)

pro $F_p = 3$ (koule) $\qquad p_{F_p}(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X).$ (17)

Ze vztahu (11) lze získat dobu, potřebnou k dosažení úplné přeměny ($X = 1$):

$$t_k = \frac{(1 - \varepsilon)\,\varrho_B R_p^2}{2F_p bD_eC_{A0}}. \tag{18}$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že doba, potřebná k úplnému zreagování celého tělesa, je v případě, že reakce je řízena difúzí póry tělesa, úměrná čtverci jeho charakteristického rozměru.

ZÁVĚR

Z uvedeného odvození vyplývá, že pro vyhořívání uhlíkatých látek z keramických výrobků lze za určitých zjednodušujících předpokladů získat pro asymptotické případy řešení, kdy je řídícím dějem celého procesu buď chemická kinetika, nebo difúze zreagovanou vrstvou, velmi jednoduché vztahy.

Z těchto vztahů je zřejmé, že v oblasti, kdy je řídícím dějem vlastní chemická reakce, závisí doba pro úplné vyhoření pouze na velikosti zrn uhlíkatých látek. V oblasti, kdy řídícím dějem je difúze, je doba potřebná k úplnému vyhoření přímo úměrná čtverci charakteristického rozměru tělesa.

Literatura

[1] Srbek F.: Reakce probíhající při zahřívání nadložního jílu ze Severočeského hnědouhelného revíru. Kandidátská práce. VŠCHT, FCHT, KTS, Praha 1961.
[2] Srbek F.: Stavivo *35*, 223—227 (1957).
[3] Srbek F.: Stavivo *35*, 303—307 (1957).
[4] Srbek F., Jakubcová H.: Stavivo *35*, 348 (1957).
[5] Srbek F., Mareš I.: Stavivo *35*, 440 (1957).
[6] Růžek J., Kutzendörfer J., Beneš Z., Kunc J.: Stavivo *45*, 385 (1967).
[7] Kunc J., Růžek J., Kutzendörfer J.: Stavivo *53*, 209 (1975).
[8] Macháčková M.: Příčiny vzniku černých jader při pálení keramických výrobků. Diplomová práce, VŠCHT, FCHT, KTS, Praha 1975.
[9] Nacamu R., Batchelor J. D.: Ceram. Bull. *54*, 647 (1975).
[10] Osman M. A., Ehmke S. M., Skelly J. F.: Ceram. Bull. *49*, 193 (1970).
[11] Nicholson P. S., Ross W. A.: Jour. Amer. Ceram. Soc. *53*, 154 (1970).
[12] Strijbos S.: Chem. Eng. Sci. *28*, 205 (1973).
[13] Dutta S., Wen C. Y., Belt R. J.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. *16*, 20 (1977).
[14] Levenspiel O.: *Teorie a výpočty chemických reaktorů*, SNTL, Praha 1967.
[15] Szekely J., Evans J. W., Sohn H. Y.: *Gas — Solid Reactions*, Academic Press, New York 1976.
[16] Vídenská M.: Studium kinetiky vyhořívání uhlíkatých látek při pálení keramických výrobků s přísadou úletových popílků. Kandidátská disertační práce, VŠCHT, KTS, Praha 1980.

ВЫГОРАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

1. Модельные представления — асимптотические представления решения

Магдалена Виденска

кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт, 166 28 Прага

Приводимое модельное представление, когда керамическое тело апроксимируется шаром, бесконечным цилиндром или бесконечной плитой, представляет возможность при упределенных опрощающих представлениях выводить отношения, описывающие скорость выгорания. Все величины, встречающиеся в приводимых отношениях, имеют физическое значение. На рисунках схематически изображается реагирующее твердое тело в общем случае (рис. 1) и во двух асимптотических случаях, когда управляющим действием всего процесса является химическая реакция (рис. 2), или диффузия в порах тела (рис. 3). В обоих случаях можно получать несложные отношения для расчета времени, необходимого для полного выгорания углеродистых веществ, находящихся в теле. Можно доказать, что в случае, когда управляющим действием является только химическая реакция, время, необходимое для полного выгорания, зависит только от размера зерен углеродистых веществ, распределенных в теле. В случае, когда управляющим действием является диффузия в порах тела, данное время пропорционально квадрату характерного размера тела.

Модельное представление, приводимое в данной работе ,можно использовать даже для других систем реакций между твердым телом и газом.

Рис. 1. Общий случай взаимодействия тела, содержащего углеродистые вещества.
Рис. 2. Взаимодействие твердого тела, содержащего углеродистые вещества, в случае когда управляющим действием является только химическая реакция.
Рис. 3. Взаимодействие твердого тела, содержащего углеродистые вещества, в случае, когда управляющим действием является диффузия в порах тела.

Применяемые символы:

I — *газовая пленка*, II — *тело*, III — *непрореагировавшее ядро*, IV — *зона реакции*, V — *прореагировавший слой*, VI — *зерно инерта*, VII — *непрореагировавшее зерно*, VIII — *частично прореагировавшее зерно*, IX — *вполне прореагировавшее зерно*, X — — *пределы реакции*.

THE BURNING OUT OF CARBONACEOUS SUBSTANCES

1. Model conceptions — asymptotic cases of solutions

Magdalena Vídenská

Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6

Under certain simplifying assumptions, the model conception according to which the ceramic body is represented by a sphere, an infinite cylinder or an infinite plate, allows the relationship describing the rate of burning out to be described. All the quantities occurring in these relationships have a physical significance. Schematically represented in the drawings is the reacting solid body in the general case (cf. Fig. 1) and in two asymptotic cases where the chemical reaction proper (cf. Fig. 2) or diffusion through the pores of the body (cf. Fig. 3) control the entire process. In both instances it is possible to obtain simple relationships for calculating the entire time of burning out of the carbonaceous substances contained in the body. It can be proved that when the chemical reaction proper is the controlling process, the time of burning out depends solely on the grain size of the carbonaceous substances dispersed throughout the body. If diffusion through the body pores is the controlling process, the time of complete burning out is directly proportional to the characteristic dimension of the body squared.

The model conception described in the present paper can likewise be applied to other systems of reactions between a solid and a gas.

Fig. 1. General case of the reaction of a solid body containing carbonaceous substances.
Fig. 2. The reaction of a solid body containing carbonaceous substances in the case when the chemical reaction proper is the controlling process.
Fig. 3. The reaction of a solid body containing carbonaceous substances in the case when diffusion in the body pores is the controlling process.
List of the symbols used: I — gaseous film, II — body, III — unreacted core, IV — reaction zone, V — reacted zone, VI — inert grain, VII — unreacted grain, VIII — partially reacted grain, I — completely reacted grain, X — reaction boundary.

ADDITIVES AND INTERFACES IN ELECTRONIC CERAMICS (Příměsi a fázová, rozhraní v keramice pro elektroniku) Advances in Ceramics. Volume 7 (Pokroky v keramice. Díl 7). Editoři M. F. Yan a A. H. Heuer, vydavatel The Americal Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1983, 312 str.

Kniha je druhým sborníkem z mezinárodního sympozia věnovaného problematice „Hranic zrn a fázová rozhraní v keramice", které se konalo při výroční schůzi Americké keramické společnosti v Cincinnati v roce 1982. Problematika je opravdu velmi aktuální a tak ze 76 sdělení bylo rozhodnuto o publikování 57 prací. V šestém dílu jich bylo 28 a tento sedmý jich představuje 29. Důkazem aktuálnosti je skutečnost, že první díl knižnice Pokroky v keramice byl věnován „Jevům na hranicích zrn v keramice pro elektroniku".

Sedmý díl zmíněné knižnice shromažďuje devět prací z oblasti ZnO varistorů, osm o materiálech pro $BaTiO_3$ PTC kondenzátory a PTCR materiály, pět o ZrO_2 a dalších pevných elektrolytech, čtyři o křemíku a keramice obsahující křemík a tři o fotoelektrické keramice a problematice senzorů.

První skupina prací po přehledném referátu o degradačních jevech ZnO varistorů je věnována studiu jejich degradace tepelně simulovanými nosiči (TSC) a migrací intersticiálního Zn Schottkyho bariérou. Jsou studovány dielektrické vlastnosti a další charakteristiky ZnO varistorů dopovaných Al, dále je hodnocen vliv chemisorbovaného kyslíku na elektrické vlastnosti polykrystalického ZnO, bez dopantů a dopovaný indiem. Kriticky jsou posouzeny poznatky o rovnováze defektů nedopovaného a donoricky dopovaného ZnO. Dva poslední referáty se zabývají mechanismem vzniku neohmické ZnO keramiky ze soustavy $ZnO—Bi_2O_3—Sb_2O_3$ (ZBS) s přísadami a vlivem přídavků TiO_2 na mikrostrukturu neohmické keramiky založené na ZnO s obsahem 0,5 % mol Bi_2O_3, Cr_3O_4, Mn_2O_3.

Další tematický celek je uveden pracemi Fyzika a technologie keramiky typu PTC (kladný teplotní součinitel kapacity) z $BaTiO_3$ a Vysvětlení jejího PTCR efektu (kladný teplotní sou-