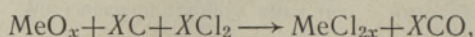


УДК 66.094.403 : 665.6.03 : 541.127

Leho RÜNDAL, Oskar KIRRET, Rudolf KOCH**DIKTÜONEEMAKILDA POOLKOKSI KLOORIMISPROTSESSI
KINEETIKA**

Diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisel tuleb keemilist protsessi seostada samaaegselt toimuvate füüsikaliste massiülekandeproutsessidega. Poolkoksi ja kloori vahelist heterogeenset reaktsiooni temperatuuril üle 850 °C võib kujutada juuresoleva võrrandiga:



kus koefitsiendi X väärtused võivad olla $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$. Teoreetiline kloori kulu g -ekvivalentides võrdub metalloksiidide g -ekvivalentide summaga. Süsiniku oksüdatsiooniaste on 2 ja tema kulu g -aatomites võrdub kloori kuluga g -molekulides. Reaktsioonimassi sisse difundeerub X mooli kloori ja samaaegselt difundeerub vastassuunas $2X$ mooli reaktsiooniprodukte gaasilises olekus. Diktüoneemakilda poolkoksis on väga mitmesuguse kiirusega klooruvaid produkte, nende hulgas ka väga aeglaselt reageerivaid, nagu ränidioksiid. Võib loota, et kloorimisel jääb järele teatud räniskelett, kuhu klooril on võimalik difundeeruda. Kui see oletus peab paika, siis võib diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisprotsessi vaadelda kui tuharikka kütuse põlemist. Diktüoneemakilda poolkoksi tüki kloorimisprotsessi makroskoopiline kiirus, analoogiliselt põlemisprotsessi kiirusega, on:

1) kloori hulgast, mis kandub ajaühikus difusiooni ja konvektsiooni teel ümbrusest tükikese pinnale;

2) kloori hulgast, mis kandub ajaühikus sisemise difusiooni teel pooride kaudu tükikese pinnalt reaktsioonifronndini;

3) kloori ja metalloksiidi vahelise reaktsiooni tõelisest kiirusest reaktsioonifrondil süsiniku manulusel.

Makroskoopilise protsessi kiiruse limiteerib kõige aeglasemalt kulgev faas. Reaktsioonifronndi olemasolu diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisel leidis kinnitust autorite tehtud katsetel. Seda oli selgesti näha osaliselt klooritud tükikese puhul, kus reageerimata poolkoksi musta südamikku võis selgepiirilisel eraldada selle peal olevast reageerinud jäägist, mis oli valge. Analooone olukord oli ka diktüoneemakilda poolkoksi põletamisel. Reaktsioonifronndi moodustumine on kvalitatiivne tõendus, et nii diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisprotsessi kui ka põlemisprotsessi puhul limiteerib üldist kiirust difusioonipoorides.

Katsed diktüoneemakilda poolkoksi kloorimiskineetika uurimiseks tehti kerakujuliste proovikehadega (orgaanilise aine sisaldus 19,7%). Need valmistati peenendatud diktüoneemakildast, seda eelnevalt nõrga CaCl_2 lahusega aglomereerides. CaCl_2 kulu oli 0,25% maagi hulgast. Kuivatatud aglomeraat (noodulid) uteti raudretordis, tõstes temperatuuri aeglaselt (3 °C minutis) kuni 600 °C-ni. Saadud poolkoks oli kloorimiseks piisava kõvadusega.

Diktüoneemakilda poolkoksi ja tuha tõeline tihedus määrati pükno-meetriselt, kusjuures vedelikuna kasutati destilleeritud vett. Ohk tõrjuti proovidest välja vaakumis toatemperatuuril keetmisega. Määrati ka pool-

koksi, tuha ja kloorimisjäägi mahukaal. Enne kloorimist määrati poolkoksi niiskussisaldus 105 °C juures, kuumutuskadu 825 °C juures ja üldväävlisisaldus Eschka segu abil. Andmed on toodud tabelis 1. Noodulitest valmistatud poolkoksi poorsus — 42,9% ületab otseselt maagist saadud poolkoksi poorsuse 50% võrra ja on lähedane diktüoneemakilda poorsusele. Kloorimisjäägi ligikaudne poorsus ületab 70%. Üldine kloorimisaste on 50%.

Tabel 1

Proovikehade iseloomustus

Aine	Tõeline erikaal g/cm ³	Mahu- kaal g/cm ³	Poorsus %	Niiskus %	Kuumutus- kadu %	Üld- väävel %
Utetud almaak	2,45	1,75	28,6	1,04	11,64	1,85
Utetud noodul	2,45	1,40	42,9		12,70	1,85
Almaagi tuhk	2,746	1,45	47,2			
Klooritud noodul 790 °C		0,82	70,4			

Diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisprotsessi kineetika uurimise katseandmed on esitatud tabelis 2. Poolkoksiproovikehad (noodulid) lihviti enam-vähem kerakujuliseks. Kerade läbimõõt mõõdeti kahekümnel eri kohal. Neist võetud keskmine on esitatud tabeli teises lahtris. Katsetel reageerimata jäänud proovikeha südamik puhastati reageerinud massist ja kaaluti. Tulemused on esitatud üheksandas lahtris. Reageerinud massi kaal saadi, kui pärast kloorimist kaalutud proovikeha kaalust arvati maha reageerimata südamiku kaal. Reageerinud proovikeha oli küllaldaselt kõva, et mitte puruneda reaktorist väljavõtmisel ja kaalumisel. Selle läbimõõt ei erinenud kloorimiseelsest läbimõödust. Reageerinud massi sai selgepiiriliselts kõrvaldada reageerimata südamikust. Proovikehad 1, 2 ja 3 klooriti samaaegselt üksteise peal kloorimistorus.

Järgnevas on kloorimisprotsessi kirjeldatud matemaatiliselt ja kõrvutatud tulemusi tükiliste materjalide puhul saadud andmetega. On oletatud, et tegemist on kvaasistatsionaarse olekuga, ning vaadeldud massiülekanne gaasifaasilt kera välispinnale ajaühiku kohta. Seda väljendab järgmine võrrand:

$$q = 4\pi r_0^2 (C_0 - C'), \quad (1)$$

kus q on kloori vool kera pinnale, mol/s; r poolkoksist kera raadius, m; β massiülekannekoefitsient proovikeha välispinnal, m/s; C_0 ja C' kloori kontsentratsioon gaasifaasis voolu keskel ja vastavalt kera välispinnal, mol/m³.

Difundeeruva aine vool ajaühikus läbi poorse sfäärilise pinna raadiusega r väljendub Ficki seaduse kohaselt:

$$q = 4\pi r^2 D' \frac{dc}{dr}, \quad (2)$$

kus lisaks eelnimetatuile D' tähistab kloori efektiivset difusioonikonstanti tahke aine poorides, m²/s ning c on lokaalne kloori kontsentratsioon, mol/m³.

Proovi- keha nr.	Poolkoksproovikeha						
	keskmine läbimõõt cm	maht cm ³	kaal g	mahu- kaal g/cm ³	reakt- siooni- tempe- ratuur °C	reakt- siooni- aeg min.	Cl ₂ voolu- kiirus cm/s
1	1,38	1,39	1,940	1,40	790	10	2,65
2	1,52	1,84	2,61	1,42	790	10	2,65
3	1,43	1,54	2,16	1,40	790	10	2,65
4	1,51	1,79	2,51	1,40	625	20	2,65
5	1,33	1,22	1,73	1,41	625	20	2,65
6	1,63	2,25	3,16	1,40	625	20	2,65

Kirjutades võrrandi (2) kujul

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{4\pi D'}{q} dc \quad (3)$$

ja integreerides r_0 -st kuni r_s -ni, saab võrrandi

$$\frac{r}{r_s} - \frac{1}{r_0} = \frac{4\pi D'}{q} (C' - C_s), \quad (4)$$

kus r_s on reageerimisfrondi raadius, m ja C_s kloori kontsentratsioon gaasi-faasis poolkoksi reageerimisfrondil. Ajaühikus difundeerunud kloori hulga q võib avaldada järgmiselt:

$$q = 4\pi D' \frac{C' - C_s}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0}}. \quad (5)$$

Teisalt võib kloori hulga avaldada ka reaktsiooni tõelise kiiruskonstandi kaudu reageerimisfrondil:

$$q = 4\pi r_s^2 K (C_s - C_t)^n, \quad (6)$$

kus K on reaktsiooni kiiruskonstant, m/s ; C_t kloori kontsentratsioon tasa-kaalu olekus, mol/m^3 ja n reaktsiooni järk, mis praegusel juhul võrdub ühega.

Oletades, et kloorimisreaktsiooni kulg süsiniku manulusel on nihutatud reaktsioonivõrrandi järgi täielikult paremale, võib pidada kloori tasa-kaalukontsentratsiooni C_t reageerimisfrondil võrdseks ligikaudu nulliga. Kui $C_t \approx 0$ ja $n=1$, siis asendades C_s -i võrrandis (4) tema väärtusega võrrandist (6) saab

$$C = \frac{q}{4\pi} \left[\frac{1}{D'} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) + \frac{1}{r_s^2 K} \right]. \quad (7)$$

Paigutades saadud C väärtuse võrrandisse (1), saab

$$\frac{dg}{dt} = q = \frac{4\pi C_0}{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) + \frac{1}{r_0^2 \beta} + \frac{1}{r_s^2 K}}, \quad (8)$$

kus dg on ajavahemikul dt reageeriv kloori hulk moolides. Reaktsiooni-võrrandi alusel võib reageerinud kloori hulga asendada reageerinud süsiniku hulga

$$dg = -dg_c = -4r_s^2 C_c dr_s, \quad (9)$$

poolkoksi kloorimine

Osaliselt klooritud proovikeha

reageerimata südamik			reageerinud osa			
kaal g	maht cm ³	läbimõõt cm	maht cm ³	kaal g	mahukaal g/cm ³	poorsus %
0,272	0,194	0,718	1,196	0,996	0,83	70,0
0,505	0,356	0,88	1,484	1,248	0,84	69,7
0,575	0,41	0,922	1,13	0,892	0,79	71,5
1,75	1,44	1,39	1,20	0,35	0,42	
0,82	0,74	1,12	0,83	0,48	0,40	
1,86	1,67	1,46	1,08	0,58	0,63	

kus dg_c on ajavahemikus dt reageerinud süsiniku hulk moolides, dr reageerimisfrondi nihkumine ajavahemikus dt ja C_c süsiniku kontsentratsioon poolkoksis, mol/m³.

Kõrvutades võrrandit (8) ja (9) ning avaldades dt , saab

$$dt = \frac{C_c}{C_0} \left[\frac{1}{D'} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) + \frac{1}{r_0^2 \beta} + r_s^2 K \right] r_s^2 dr_s. \quad (10)$$

Integreerides võrrandit (10) algmomendist, mis loetakse nulliks, kuni ajani t , kusjuures r_s muutub reaktsioonifrondi nihkumisel kera välispinnalt, mille raadius on r_0 , kera sisemusse kerapinnale raadiusega r_s , saab

$$t = \frac{C_c}{3C_0} \left[\frac{1}{D'} \left(r_0^2 - 3r_s^2 + \frac{2r_s^3}{r_0} \right) - \frac{r_s}{r_0^2 \beta} + \frac{r_0}{\beta} + \frac{3}{K} (r_0 - r_s) \right]. \quad (11)$$

Võrrandi (11) abil saab arvutada kloorimisreaktsiooni tõelise kiiruskonstandi K juhul, kui eelnevalt on teada konstantide D' ja β arvvaartused. Neid võib arvutada kirjandusest tuntud empiiriliste valemitega [1-3]. Siinses töös on molekulaarse difusiooni koefitsiendi D' arvutamiseks kasutatud Gillilandi valemit ning efektiivse difusioonikoefitsiendi leidmiseks valemit

$$D' = D \frac{f}{\delta}, \quad (12)$$

kus f on proovikehade poorsus, m³/m³ ning δ nn. käänulisuse koefitsient, millel mitmete autorite esitatud erinevate füüsikaliste mudelite järgi on väärtused 2-3, kuid mis sõltub väga suurel määral ka tahke materjali omadustest [2, 3]. Käesoleval juhul $\delta = 3$.

Massiülekanne koefitsiendi β arvutamiseks on kasutatud valemit

$$Nu = \frac{Bd}{D} = ARe^{0,6}, \quad (13)$$

kus Nu ja Re on vastavalt Nusselti ja Reynoldsi kriteeriumid,

$Re = \frac{Vd}{\nu}$ $d = 2r_0$; V on gaasi kiirus arvatuna kloraatori täidisevabale põiklõikele, m/s; ν — gaasi kinemaatiline viskoossus, m²/s. Koefitsiendi A väärtus on praegusel juhul 1,5 [2].

Süsiniku kontsentratsiooni arvutamisel lähtuti utmise bilansist; selle kohaselt sisaldab diktüoneemakilda poolkoks 11,9% orgaanilist ainet, mil-

les on veel 0,49% vesinikku. Oletades, et poolkoksi kuumutamisel lahkuv vesinik CH₄-na, siis oleks kogu orgaanilise aine kadu 1,9% ja puhta süsiniku sisaldus klooritavas poolkoksis 10%. Kuna poolkoksi mahukaal on 1400 kg/m³ (tab. 2), siis C_c = 11700 mol/m³.

Eeltoodud meetodikat kasutades on katseandmete põhjal leitud D', β ja C_c väärtused ning seejärel valemist (11) kloorimisreaktsiooni kiiruskonstandi K väärtused erinevate proovikehade ja temperatuuride puhul. Arvutuse tulemused on esitatud tabelis 3. Need on väga ligikaudsed, kuid võimaldavad teha mõningaid üldistavaid järeldusi.

Tabel 3

Massiülekanne ja keemilise reaktsiooni kiiruskonstantide arvutus

Proovikeha nr.	D' · 10 ⁵ m ² /s	Re	Nu	β · 10 ² m/s	K · 10 ³ m/s
1	1,10	28,0	11,0	6,13	16,2
2	1,10	30,9	11,8	5,98	15,5
3	1,10	29,1	11,3	6,08	7,8
4	0,86	34,3	12,5	4,95	0,83
5	0,86	30,2	11,6	5,21	1,61
6	0,86	37,0	13,1	4,80	1,39

Vaadeldes kloorimisprotsessi kiirust kirjeldava võrrandi (8) joonealuseid liikmeid selgub, et massiülekanne gaasilt noodulite välispinnale arvestav liige on võrreldes teistega alati väike. Seega ei sõltu protsessi üldkiirus praktiliselt välise massiülekanne kiirusest. Mis puutub võrrandi (8) teistesse liikmetesse, siis pooride difusioonset takistust väljendav $\frac{1}{D'} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right)$ võrdub protsessi algmomendil nulliga (r_s = r₀), reaktsioonifrondi nihkumisel materjali sisemusse hakkab aga kiiresti kasvama. Keemilise reaktsiooni kiirust arvestaval liikmel $\frac{1}{r_s^2 K}$ on minimaalne väärtus protsessi algul ning see läheneb lõpmatusele protsessi lõpul, kui r_s → 0. Seega võib praktilistel arvutustel ära jätta liikme $\frac{1}{r_0^2 \beta}$ ning reaktsiooni kiiruse võrrand (8) omandab kuju

$$\frac{dg}{dt} = \frac{4\pi C_0}{\frac{1}{D'} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) + r_s^2 K} \quad (14)$$

ning pärast integreerimist eeltoodud piirides

$$t = \frac{C_c}{3C_0} \left[\frac{1}{2D'} \left(r_0^2 - 3r_s^2 + \frac{2r_s^3}{r_0} \right) + \frac{3}{K} (r_0 - r_s) \right]. \quad (15)$$

Kloorimisprotsessi üldist kiirust limiteerib protsessi algul keemiline reaktsioon, lõpul aga ka difusioon reageerinud aine poorides.

Tabelis 3 toodud andmete alusel on võimalik ligikaudselt hinnata dik-tüoneemakilda poolkoksi kloorimise aktiveerimisenergiat, arvestades, et reaktsiooni kiiruskonstandi temperatuurisõltuvuse kohta kehtib Arrheniuse valem:

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (16)$$

kus K on reaktsiooni kiiruskonstant, Z proportsionaalsustegur, E aktiveerimisenergia, J/mol, R universaalne gaasikonstant — 8,314 J/(mol · K) ja T temperatuur, K.

Et kloorimiskatsed on tehtud põhiliselt kahel temperatuuril: $T_1=963$ K ja $T_2=898$ K, siis võib nendel temperatuuridel leitud kiiruskonstantide keskmiste väärtuste (vastavalt $K_1=13,2$ ja $K_2=1,28$) alusel leida aktivatsioonienergia, kasutades valemit

$$E = \frac{2,3R \lg \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (17)$$

Arvutuse tulemusel saab diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisreaktsiooni aktivatsioonienergia ligikaudseks väärtuseks $1,0 \cdot 10^5$ J/mol.

Järeldused

1. Diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisel moodustub reaktsiooni-
front, mis nihkub protsessi vältel tahke aine osakeste sisemusse.
2. Kloorimisprotsessi üldkiirus sõltub keemilise reaktsiooni kiirusest
reaktsioonifrondil ning gaasi difusiooni kiirusest reageerinud tahke aine
poorides. Väline massiülekanne on küllaldaselt intensiivne selleks, et mitte
avaldada olulist mõju protsessi üldkiirusele.
3. Kloorimisprotsessi üldkiirust limiteerib protsessi algul keemiline
reaktsioon, hiljem aga ka difusioon reageerinud aine poorides.
4. Diktüoneemakilda poolkoksi kloorimisreaktsiooni aktivatsiooni-
energia on suurusjärgus $1,0 \cdot 10^5$ J/mol.

Artikli autorid tänavad tehnikadoktor G. Rajalot väärtuslike nõuannete eest artikli koostamisel.

KIRJANDUS

1. Reid, R. C., Sherwood, T. K. The Properties of Gases and Liquids. New York, 1977.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1987.
3. Саттерфильд Ч. Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М., 1976.

Eesti Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Toimetusse saabunud
25. V 1990

Лехо РЮНДАЛ, Оскар КИРРЕТ, Рудольф КОХ

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛУКОКСА ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА

Рассмотрена кинетика процесса хлорирования полукокса кускового диктионемового сланца. Исходя из аналогии процессов хлорирования диктионемового сланца и его горения выведены формулы для вычисления теоретической продолжительности реакции хлорирования. Рассчитаны константа скорости процесса, энергия активации и теоретическая продолжительность процесса при температуре 790°C . Энергия активации составляет порядка $1,0 \cdot 10^5$ Дж/моль хлора, продолжительность хлорирования сланца размером $0,75$ см — $7,6$ мин. В случае содержания в полукоксе диктионемового сланца нужного количества углерода ($25,4\%$) и при допущении, что в процессе участвует 100% -ный хлор, реально применяемый при хлорировании, то для полного хлорирования подобного кокса потребовалось бы времени в $8-9$ раз больше, т. е. около 68 мин.

Leho RÜNDAL, Oskar KIRRET, Rudolf KOCH

DIE KINETIK DES CHLORIERUNGSPROZESSES DES ALAUNSCHIEFERSCHWELKOKSES

Es wurde die Reaktionskinetik des Chlorierungsprozesses des Alaunschieferschwelkokeses untersucht. Neben der theoretischen Dauer der Chlorierungsreaktion wurden auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie der Chlorierungsreaktion berechnet.