

TEKST NR 235

1992

**OVERFLADESTRUKTUR
OG
POREUDVIKLING
AF KOKS**

af Thomas Jessen

— Modul 3 fysik projekt —
Roskilde Universitetscenter 1992

TEKSTER fra

IMFUFA

ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postbox 260, 4000 Roskilde

IMFUFA Tekst nr. 235/92, 85 sider, ISSN 0106-6242

OVERFLADESTRUKTUR OG POREUDVIKLING AF KOKS

af Thomas Jessen

Abstract:

På baggrund af teoretiske betragtninger om poreudvikling under forbrænding af pulveriseret kul og koks, udvikles en model til beregning af reaktionsrate og arealudvikling. Porøse koksoverflader er studeret med scanning elektron mikroskopi, og zone 1-2 forbrændingsforløb er udført i termogravimetrisk analyseapparat. Den teoretiske model er moderat succesrig i forudsigelse af reaktionsrater. Udfra eksperimentelt iagttagne reaktionsrater estimeres den fraktale dimension af en særlig type Svalbard koks til $D_f = 2.6$. Aktiveringsenergien for forbrændingsprocessen måles til $E = 42.6$ Kcal/mol, i overensstemmelse med tidligere målinger.

Forord

I en tid med svindende energiressourcer og voksende miljøproblemer, stilles der øgede krav til effektiv udnyttelse af de tilgængelige energikilder. De idag kendte kulreserver overstiger langt både forekomsterne af olie og naturgas, og i en ikke alt for fjern fremtid kan afhængigheden af kulforbrænding som energikilde øges betragteligt. Det er derfor nødvendigt med en fortsat massiv forskningsindsats, til belysning af alle aspekter ved forbrændingsprocesser.

Denne rapport indeholde et studie af pulveriserede koks partikler, udvundet af kul fra Svalbard. Det meste af det praktiske arbejde er foregået på afdeling for forbrændingsteknik, Risø, under vejledning af Lasse Holst Sørensen. Jeg vil gerne benytte lejligheden til at takke Lasse Holst Sørensen for hans store hjælp og vejledning, og for de ressourcer han har stillet til rådighed for dette arbejde. Transmissions- og scanning elektron er blandt andet udført på Risø, under vejledning af Jørgen B. Bilde-Sørensen, som jeg ønsker at takke for den hjælp og assistance han har ydet. Yderligere scanning elektron mikroskopi studier er udført på Panum Institutet, med venlig assistance af Harry Jessen. Ligeledes vil jeg takke Johan Einar Hustad, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, der har været så venlig at stille baggrundsmateriale og rådata fra tidligere studier af kokspartikler, til rådighed for denne rapport. Endelig vil jeg takke min vejleder Peder Voetmann Christiansen, og konsulent Dorthé Posselt, der etablerede kontakt til Risø og dermed igangsatte det arbejde, der har ført til denne rapport.

Roskilde, juni 1992

Thomas Jessen

Dette er en revideret udgave af original teksten. Der er foretaget en række mindre rettelser og korrektioner. Desuden er diskussionen om 3 dimensionelle perkolationsmodeller udvidet.

T.J., Roskilde, oktober 92

INDHOLD

1	INTRODUKTION	3
1.1	KUL OG KOKS	3
1.1.1	Oprindelse, komposition og klassificering af kul	3
1.1.2	Sintef koks	3
1.2	PARTIKEL GEOMETRI	4
1.3	EKSPERIMENTELLE TEKNIKKER	7
1.3.1	Scanning elektron mikroskopi	7
1.3.2	Adsorption	8
1.3.3	Kviksølv porøsimetrik	9
1.3.4	Termogravimetrik	9
1.4	RAPPORTENS SIGTE	9
2	GRUNDLÆGGENDE FORBRÆNDINGSTEORI	11
2.1	ELEMENTÆRE KEMISKE REAKTIONER	11
2.1.1	Carbon reaktioner	11
2.1.2	Overflade reaktioner	12
2.1.3	Langmuir-Hinshelwood kinetik	14
2.2	MASSETRANSPORT	16
2.2.1	De 3 zoner	16
2.2.2	Ilt transport i grænselaget	20
2.2.3	Ilt transport i partiklens indre	21
2.3	OPSUMMERING	24

3 POREUDVIKLING UNDER FORBRÆNDING	25
3.1 PORESTRUKTUR	25
3.1.1 Porer i mikroskop	25
3.1.2 Arealudvikling og porefordeling	25
3.2 POREMODELLER	28
3.2.1 Model antagelser	29
3.3 BHATIA-PERLMUTTER MODELLEN	31
3.3.1 Modellen	31
3.3.2 Diskussion af Bhatia-Perlmutter modellen	34
3.4 KUGLE MODELLER	37
3.4.1 Kugleformede porer	37
3.4.2 Inverteret kuglemodel	39
3.5 PERKOLATIONSMODELLER	39
3.5.1 Kort om perkolation	39
3.5.2 En zone 1 perkolationsmodel	41
3.6 GENERALISERING TIL ZONE 2 REAKTIONER	43
3.6.1 Pore diffusion	43
3.6.2 Model udvikling	45
3.6.3 Numerisk løsning af model ligninger	47
4 EKSPERIMENTELLE RESULTATER	53
4.1 ISOTERM FORBRÆNDING	53
4.1.1 Apperatur og eksperimentel procedure	53
4.1.2 Forbrænding ved 500°C	55
4.1.3 Forbrænding ved 700°C	56
4.1.4 Sammenligning af teori og eksperiment	57
4.1.5 Fraktal analyse	63
4.2 VARIABEL TEMPERATUR FORBRÆNDING	65
4.2.1 Beregning af aktiveringsenergi	65

Kapitel 1

INTRODUKTION

1.1 KUL OG KOKS

1.1.1 Oprindelse, komposition og klassificering af kul

Kul har varierende fremtrædelsesformer og lader sig kun vanskeligt beskrive. Kul består overvejende af organisk materiale hidrørende fra planterester aflejret i sumpskove, i kulliden, perm og trias (320–180 millioner år siden). De mindre carbonholdige lignitter, der repræsenterer et tidligere stadie i forkullingsprocessen, er af nyere dato.

Grundlæggende består kul af organisk materiale, mineraler og flygtige stoffer, i stærkt varierende forhold. De flygtige stoffer afgasses ved opvarmning og udgør typisk 10–40% af naturligt forekommende kul. Den resterende masse består af organiske stoffer og mindre dele mineraler (aske).

I et mikroskop ses kul at indeholde små enheder organisk materiale, der varierer i farve, kemisk sammensætning og fysiske egenskaber, de såkaldte **mæceraler**. Mæceralerne består af carbon, brint, ilt, kvælstof og svovl; typiske forhold er 75–90% C, 2–8% H, 3–20% O. Kvælstof og svovl forekommer kun i mindre mængder (0–2%). Mæceralerne inddeles normalt i tre grupper: a) liptinit, b) vitrinit og c) inertinit. Grupperne er karakteriseret ved forskellig densitet og indhold af brint. Mest brintholdig og lettest er liptinit. Herefter følger vitrinit, der stammer fra trærester; og endelig inertinit (mikrinit, fusinit), der stammer fra uidentificerede plantedele. Bortset fra enkelte atypiske kultyper optræder mæceralerne i forholderne 50–90% vitrinit, 5–40% inertinit og 5–15% liptinit.

Den simpleste klassificering af kultyper, er efter **rang**. Rang angiver direkte carbonindholdet. Indholdet angives på **daf** (dry-ash-free) eller **dmmf** (dry-mineral-matter-free) basis, hvori fugt og mineralindhold (aske) er fratrukket. Tabel 1.1 angiver en simpel (og ufuldstændig) klassificering efter rang. Rangen angiver desuden hvilket udviklingstrin kullet befinder sig på, idet kul stammer fra tørv der er omdannet til lignit, og derefter steget i rang. Processens teoretiske slutprodukt er grafit, men nås aldrig i praksis.

1.1.2 Sintef koks

Ved opvarmning af kul i en koks ovn afgives en del flygtige stoffer, og der opnås en særlig carbonholdig restkoks. Ved opvarmning i inert gas begynder kul at afgive gasser, i første omgang hovedsagligt vanddamp, kuldioxid, ilt og metan. Ved temperaturer omkring 200–300°C blødgøres kulpartiklerne, og ved øget opvarmning (> 400°C) begynder

Rang	% C (daf)	% H (daf)	% O (daf)	% FS (daf)
Lignit	65-72	4.5	30	40-50
Sub-bituminøs	72-76	5.0	18	35-50
Bituminøs	76-90	3.5-5.5	3-13	14-45
Antracit	93	2.5	2	<14

Tabel 1.1: Kultyper efter rang, efter Laurendeau [30]. (FS=flygtige stoffer).

partiklerne at svulme op, og afgiver gasser, olie og tjære. Ved endnu højere temperaturer ($\sim 1000^\circ\text{C}$) trækker partiklerne sig sammen og stivner. Tilbage er nu koks.

I denne rapport studeres koks udvundet af kul fra Svalbard, der tidligere er studeret af Hustad *et al.*, blandt andet i et fælles nordisk projekt [22,23,24]. Svalbard kullet har et stort indhold af flygtige stoffer (omkring 42 %), og er forkokset i en koks ovn i 30 timer. Da er indholdet af flygtige stoffer faldet til omkring 1%. Koksen er knust til fine partikler, og derefter sigtet til de i tabel 1.3 angivne grupper af partikel størrelser er opnået. Vi refererer til denne koks som **Sintef koks**.

1.2 PARTIKEL GEOMETRI

Forbrænding af kul og koks sker når carbon reagerer med atmosfærens ilt, og derigennem oxideres. Reaktionens produkter er hovedsagligt gasserne CO og CO₂, mens der produceres mindre, men i miljøhenseende betydningsfulde, mængder SO₂ og NO_x. Ved udnyttelse af kul som brændstof er det ønskeligt med en så høj reaktivitet som muligt, det vil sige maksimal carbon konversion per tidsenhed. Da forbrændingen sker fra kul overfladen er overflade/masse forholdet af stor betydning. Alle kul og kokstyper er udpræget porøse, det vil sige det indeholder indre overflader, udover en ydre overflade. I den udstrækning de indre overflader - porevæggene - er tilgængelige for reaktant gassen (ilt) bidrager de til forbrændingen.

Carbon	97.01%
Hydrogen	0.22%
Kvælstof	0.89%
Oxygen	0.77%
Svovl	1.11%
sum	100.00%

Tabel 1.2: Sammensætning af Sintef koks. Efter Hustad *et al.* [24]

diameter (μm)	middel (μm)
105-150	128
150-210	180
210-300	255
300-420	360
420-595	508
595-840	718

Tabel 1.3: Sintef koks partikelgrupper efter størrelse.

I model øjemed kan koks partiklerne opfattes som kugler, med ganske fine porer der trænger dybt ind i partiklen. Partikel geometrien søges karakteriseret ved nogle få parametre. Disse er partikelradius R , overflade areal A_{tot} , porøsitet ϵ og labyrint faktor τ .

Porøsiteten defineres som

$$\epsilon = \frac{\text{pore volumen}}{\text{totalt volumen}}$$

Porøsiteten kan bestemmes ved at finde det volumen partiklerne fortrænger i henholdsvis kviksølv og helium. Kviksølvs høje overfladespænding forhindrer indsvingning i de fine porer, mens helium uhindret trænger ind i selv meget fine porer. Ved således at bestemme koks+pore volumen (kviksølv) og koks volumen (helium), har Hustad *et al.* [23] bestemt den *tilsyneladende* Sintef koks densitet til 1.38 g/cm^3 , og den *faktiske* densitet til 2.00 g/cm^3 . Porøsiteten er dermed

$$\epsilon = 1 - \frac{1.38}{2.00} = 0.31$$

det vil sige cirka $1/3$ af partiklerne udgøres af hulrum.

Et hurtigt overslag viser at langt størstedelen af koks partiklernes overflade, udgøres af den indre overflade. Koks har typisk overflader af størrelsesordenen $100 \text{ m}^2/\text{g}$. En $128 \mu\text{m}$ partikel med densitet 1.38 g/cm^3 har derfor en overflade på 1.5 cm^2 , mens en kugle af tilsvarende dimensioner har en overflade på 0.00051 cm^2 . Hvis kuglens overflade er et realistisk bud på partiklens ydre overflade, er der således en 3000 gange større indre som ydre overflade. Sintef koks er temmelig kompakt, og har formentlig et relativt lille overflade areal, men stadig et betragteligt større indre end ydre overflade areal.

Den store indre overflade kan potentielt have stor betydning for forbrændingsprocessen. Hvis det er nemt for atmosfærens ilt at diffundere ind til de indre overflader vil de bidrage stærkt til reaktionen, ellers vil de kun bidrage ringe på grund af den relative

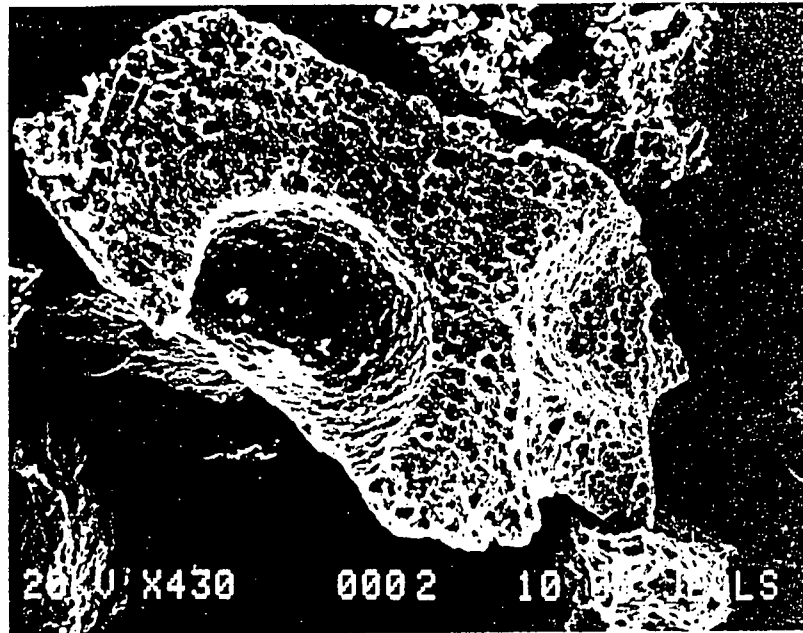


Figur 1.1: 128 μm Sintef koks partikler.

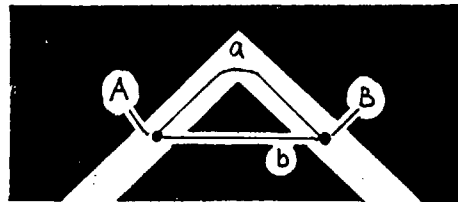
mangel på ilt i poresystemet. Labyrint faktoren udtrykker netop hvor tilgængelige de indre overflader er. Labyrint faktoren defineres som

$$\tau = \frac{\text{kemisk afstand mellem to punkter}}{\text{geometrisk afstand mellem to punkter}}$$

Den kemiske afstand mellem to punkter er den distance et molekyle skal tilbagelægge for at vandre fra det ene til det andet punkt. I figur 1.3 er den kemiske afstand mellem A og B således a , mens den geometriske afstand er b ; hvormed labyrint faktoren mellem A og B er a/b . Ethvert par af punkter i poresystemet har en tilhørende labyrint faktor, labyrint faktoren som sådan, er en middelværdi over alle par. En lav labyrint faktor betyder et nemt tilgængeligt poresystem, mens en høj labyrint faktor betyder et snirklet og vanskeligt tilgængeligt poresystem. Labyrint faktoren kan ikke direkte måles, men i konkrete modeller kan den ofte knyttes til målelige parametre og dermed give os en idé om størrelsen. Trivielt gælder $\tau \geq 1$. For kul og koks formodentlig $\tau = 1 - 4$, men materialer er kendt med langt højere labyrint faktor.



Figur 1.2: Middel udbrændt ($X = 58\%$), porøs $180 \mu\text{m}$ koks partikel.

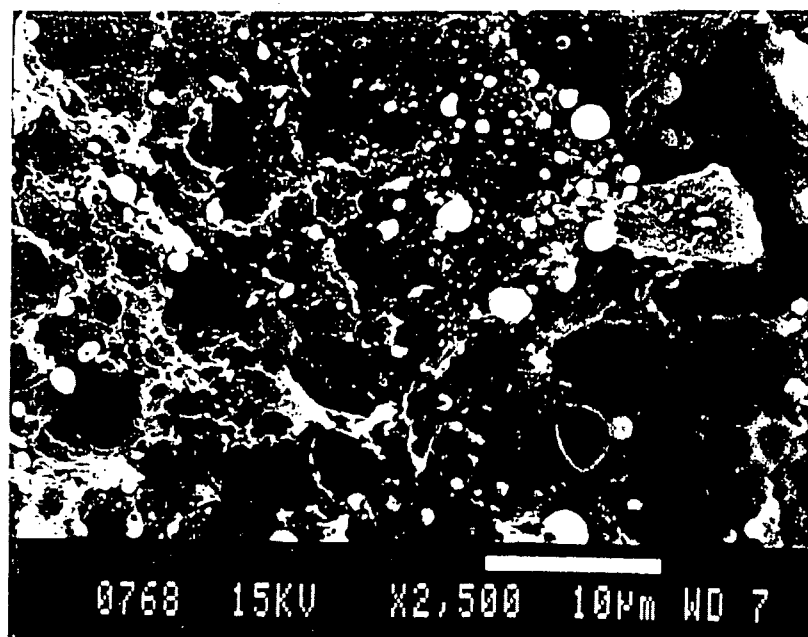


Figur 1.3: Labyrint faktor mellem A og B

1.3 EKSPERIMENTELLE TEKNIKKER

1.3.1 Scanning elektron mikroskopi

Det mest direkte studie af partikel geometrien opnås med et mikroskop. Her fremtræder partiklerne som klippestykker, af uregelmæssig form og størrelse, men med relativt store glatte flader (figur 1.1). Før afbrænding vil porenes typiske størrelser være så små, at de kun er synlige ved ekstremt høje forstørrelser. Et lysmikroskop er uegnet til studie af porestrukturene under disse betingelser, mere anvendeligt er scanning elektron mikroskopet (SEM) på grund af sin høje opløsning. Porer findes i mange forskellige størrelser, helt ned til få atom radier. De mindste — mikroporerne — undslipper selv SEM.



Figur 1.4: En irregulær, delvis udbændt overflade ($X = 34\%$).

Under forbrændingsprocessen ændres forholdene imidlertid. Hvis forbrændingsprocessen delvist finder sted på porevæggene, vil pore radierne vokse. Der kommer derfor flere store porer. Denne proces kan tydeligt iagttages i SEM, hvor en stærkt forbrændt koks fremtræder med en langt mere uregelmæssig overflade og et veludviklet poresystem, i modsætning til en ikke-udbrændt koks der forekommer relativt glat og porefri. På grund af mulighederne for direkte iagttagelse af partiklerne, kombineret med en høj opløsningsevne, er SEM en meget vigtig teknik til studie af koks partikler.

1.3.2 Adsorption

En anden vigtig teknik benytter adsorption af gasser, til en direkte bestemmelse af partiklernes overflade areal. Adsorption indtræffer når de tiltrækkende kræfter mellem et fast stof — **adsorbenten** — og en omkringliggende gas — **adsorbatet** — gør at et ganske tyndt gaslag lægger sig på overfladen af adsorbenten. Ved at variere trykket kan man variere mængden af adsorberet gas. Man prøver da at bestemme **monolag kapaciteten**, det vil sige den mængde gas der skal til at dække adsorbenten fuldstændig, med et lag der er et molekyle tykt. Kender man det areal et adsorbat molekyle dækker, kan man ud fra monolag kapaciteten bestemme overflade arealet. De bestemte arealer varierer desværre voldsomt (op til en faktor 200) alt efter hvilket adsorbat man anvender, mest almindeligt er N_2 (ved 77 K) og CO_2 (ved 195 K). Fortolkning af adsorptionsdata

foretages ofte ud fra Brunauer-Emmett-Teller (BET) modellen, eller Polanyi-Dubinin modellen. En grundig diskussion af disse modeller er givet af Gregg og Sing [17].

1.3.3 Kviksølv porøsimetri

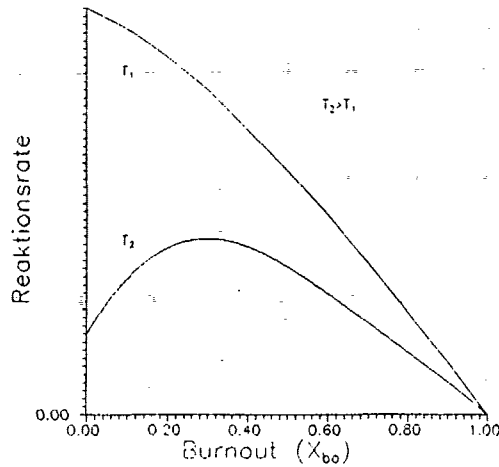
Det er matematisk bekvemt at indføre en porefordelingsfunktion f , defineret således at $f(r)dr$ udtrykker hvor meget volumen der er indeholdt i porer med radius mellem r og $r + dr$. I kraft af at vi siger at porer har radier, antager vi at alle porer er af samme geometri og derfor kan tildeles en karakteristisk længde. Ofte approksimeres porer som cylindere, kegler, kugler eller lignende. I et kviksølv porøsimeter måles det volumen kviksølv der kan pumpes ind i poresystemet, afhængig af tryk. Kviksølvs høje overfladespænding gør det meget modvilligt mod at trænge ind i de fine porer. Under antagelse af at porene er cylindriske, og med en erfaringsmæssigt valgt kontakt vinkel mellem kviksølv og partikel, kan kviksølv ved 1 atm tryk kun trænge ind i porer med radier $> 7\mu\text{m}$. Da der praktisk taget ikke findes porer med radius $> 7\mu\text{m}$ eller ovenover, kan kviksølv slet ikke gennemtrænge poresystemet ved 1 atm tryk. Når trykket øges, kan kviksølv trænge ind i mindre porer. Ved langsomt at øge trykket kan man måle volumen af indtrængt kviksølv som funktion af tryk. Ved at kende kontaktsvinklen kan man udlede overfladespændingen, og dermed overfladespændingskoefficienten, som er en karakteristisk egenskab for kviksølv. I praksis måles kviksølvs indtrængning i porer med radius omkring 10-100 μm . Ved at måle indtrængningen i porer med radius omkring 10-100 μm kan man måle overfladespændingen af kviksølv i forskellige væsker, og dermed overfladespændingskoefficienten, som er en karakteristisk egenskab for kviksølv. I praksis måles kviksølvs indtrængning i porer med radius omkring 10-100 μm .

1.3.4 Termogravimetri

Et termogravimetrisk analyse apparat giver mulighed for løbende at måle koks massen, under en forbrændingsproces. Apparatet er udstyret med en vægtskål, der kan opvarmes til en vægt forbrændes, en kontrol atmosfære med kendt sammensætning, og en kontinuerlig måling af koks masse og forbrændingsrate direkte følges. Termogravimetri analyser er meget nyttige til at undersøge koks på grund af det direkte måling af koks masse under forbrænding. Teknikken er grundlaget for mange andre typer af termogravimetri, som f.eks. koks analyse.

1.4 RAPPORTENS SIGTE

På trods af en massiv forskningsindsats er visse spørgsmål om kul forbrænding stadig uløste, eller kun delvist løst. Det skyldes at kul forbrænding er en heterogen proces, hvis præcise karakter kan være svært at forklare. Carbon konversion og geometrisk udvikling af kul partikler er stadig vigtige spørgsmål. I denne rapport vil vi undersøge nogle af disse spørgsmål og se på nogle af de teoretiske modeller, der er foreslået til at forklare dem.



Figur 1.5: Reaktionsrater under forbrænding, for forskellige temperaturer.

Vi vil kun ganske overfladisk berøre spørgsmål som reaktionsmekanismer og kemisk komposition af kul og koks, og koncentrere os om **makroparametre**, det vil sige total reaktionsrate og strukturelle (geometriske) partikel parametre under forbrændingsprocessen. Ved forbrænding er brugt en fast kokstype (Sintef koks) og et fast reaktant gas tryk ($P_{O_2} = 0.2$ atm). Tilbage som justerbare parametre er således forbrændings-temperaturen og partikel størrelsen. Reaktionsraten (gram carbon der konverteres per tidsenhed) er afhængig af såvel temperatur som størrelse. Reaktionsraten varierer drastisk med temperaturen, mens den er mindre følsom overfor variation i partikel størrelse. Hvis således forbrændingen sker ved meget høj temperatur er reaktant gas molekylerne så energirige at de reagerer med kokspartiklen, før de får lejlighed til at trænge dybt ind i poresystemet, og reaktionen sker følgelig på partiklens ydre overflade og i de aller yderste partikellag. Kokspartiklen kan under de forhold betragtes som en skrumpende kugle (*shrinking core model*), og reaktionsraten vil være aftagende da kuglens overflade areal er faldende. Hvis derimod temperaturen er lav vil ilten diffundere helt ind i partiklen, og forbrændingen sker hovedsagligt fra den store indre overflade. Man kan da tænke på en kugle der udhules indefra, og reaktionsraten (og arealet) vil vokse op til et maksimum og først derefter aftage. Forholdene er afbilledet i figur 1.5. Man vil derfor iagttage to vidt forskellige forløb alt efter temperaturen, og hver af forløbene kræver i en vis forstand sin egen model for at forklares tilfredsstillende. Vi vil skitsere en teoretisk model for højtemperatur forbrænding (zone 3), men kun detaljeret studere forbrændingsprocesser ved lave temperaturer (zone 1-2).

Kapitel 2

GRUNDLÆGGENDE FORBRÆNDINGSTEORI

2.1 ELEMENTÆRE KEMISKE REAKTIONER

2.1.1 Carbon reaktioner

Under forbrænding af koks og kul reagerer partikkens carbon med atmosfærens ilt, og danner gas produkter. De primære carbon-ilt reaktioner finder sted på partikeloverfladen, mens en række sekundære reaktioner foregår i det omkringliggende gaslag (flammen).

De primære reaktioner er de exoterme reaktioner



Carbon kan ligeledes gasificeres i den endotermiske reaktion



og i de endotermiske carbon-damp reaktioner



I det omgivende gaslag oxideres CO i den exoterme reaktion



Reaktionerne indbyrdes rater er vanskelige at vurdere. Under antagelse af at CO_2 dannes ved C/O_2 reaktionen (2.2), og ikke ved (2.3) efterfulgt af (2.6), har Walker, ved forbrændingsforhold $T = 800\text{--}1000\text{ K}$ i atmosfærisk luft, bestemt raten af C/O_2 reaktionen til at være omkring 10^5 gange raten af C/CO_2 og $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ reaktionerne [17,32]. Carbon-ilt reaktionerne er derfor de dominerende, omend raterne formodentlig nærmer sig hverandre ved temperaturer $T \rightarrow 2000\text{ K}$, og er ofte de eneste der inkluderes i teoretisk modellering af forbrændingen.

Det ultimative gas produkt er alt overvejende CO_2 , men det er ikke i sig selv bevis for at $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ reaktionen dominerer over $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$. Tværtimod tyder nylige

resultater [53] på at gasificering af carbon primært sker ved $2C + O_2 \rightarrow CO_2$, hvorefter CO omdannes til CO_2 i den omgivende gas. I så fald er CO det primære og CO_2 det sekundære produkt. Netop det faktum at $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ reaktionen i givet fald sker i en tynd film over partiklen, gør det vanskeligt eksperimentelt at separere reaktionen fra overflade reaktioner, og direkte observere reaktionsrater. Konklusionen er derfor hovedsagligt baseret på teoretiske betragtninger. Hvis den ilt forbrugende og stærkt varmeudviklende omdannelse af CO til CO_2 finder sted i den omgivende gas film, har det konsekvenser for transport af varme og reaktant gas i partikel omegnen, som indirekte kan observeres.

2.1.2 Overflade reaktioner

Carbon konvertering fra partikel overfladen antages at være beskrevet ved **den lokale reaktionsrate**

$$r_i = k_i C^n, \quad (2.7)$$

hvor C er den lokale O_2 koncentration (g/cm^3) og n er reaktionens **orden**. r udtrykker hvormange gram carbon der frigøres fra overfladen per cm^2 per sekund. Man søger at udtrykke proportionalitetsfaktoren k_i ved en Arrhenius form

$$k_i = A e^{-E/RT}, \quad (2.8)$$

hvor E er **aktiveringsenergien**, og A er **frekvensfaktoren**. Den lokale reaktionsrate kan variere voldsomt over partiklens overflade, på grund af variationer i temperatur, ilt koncentration og koncentration af katalytiske urenheder på overfladen. Under afbrænding af en koks partikel vil ilt koncentrationen være størst på overfladen, og aftage ind mod partikel centret. Den lokale reaktionsrate varierer tilsvarende. Vi kan tage disse forhold i betragtning ved at indføre en dimensionsløs størrelse, **effektivitetsmålet** η . **Den totale reaktionsrate** (gram carbon der omdannes per sekund) R er da givet ved

$$R = \eta A_{tot} r_s, \quad (2.9)$$

hvor A_{tot} er det totale overflade areal og r_s er reaktionsraten på den ydre overflade. η (≤ 1) er et mål for hvor meget af overfladen der reelt er tilgængelig for reaktionen, idet η udtrykker *forholdet mellem den faktiske reaktionsrate, og reaktionsraten hvis hele partikel overfladen var udsat for en ilt koncentration svarende til den på den ydre overflade*. Derfor betegnes ηA_{tot} det **effektive areal**.

Man kan søge at bestemme E og n ved at fitte (2.8) til eksperimentelle data, men resultatet vil typisk kun være gyldigt over et begrænset tryk og temperatur interval. Vi vil i næste afsnit diskutere hvorledes reaktionsordenens variation til dels kan forstås udfra Langmuir-Hinshelwood kinetik.

Reaktionsraten R er en af de simpleste globale parametre at bestemme. Det kan for eksempel ske ved termogravimetrisk analyse, hvor massen af en koks prøve kontinuerligt

registreres og den afledte kan bestemmes. Da $-dm/dt = R$ opnås således en direkte måling af reaktionsraten. Af (2.7-10) ses at

$$R \propto e^{-E/RT}, \quad (2.10)$$

hvorfor

$$\log R = -\frac{E}{RT} + \text{konstant}. \quad (2.11)$$

Ved at plotte $\log R$ mod $1/T$ fås dermed en ret linie, med hældning $-E/R$. Hældningen er uafhængig af de valgte enheder for masse, O_2 partial tryk og overflade areal af prøven. Derimod er den ikke uafhængig af variationer i temperatur og **udbrændingsgrad** (hvor stor en del af den oprindelige mængde carbon der er konverteret). Det skyldes at effektivitetsmålet er stærkt temperatur afhængigt, og overflade arealet varierer med udbrændingsgrad. Det er derfor hensigtsmæssigt at måle reaktionsraten over et relativt smalt temperatur spektrum, og over et kort tidsrum hvor der ikke sker en væsentlig forøgelse af udbrændingsgraden. Disse spørgsmål diskuteres mere detaljeret i kapitel 4, hvor vi indgående beskriver den metode vi har anvendt til bestemmelse af E . Den fundne værdi, $E = 42.6$ kcal/mol, er i god overensstemmelse med værdier fra litteraturen (tabel 2.1), men bemærk at der er stor spredning i de målte værdier for E .

Baseret på omfattende sammenligning af eksisterende målinger, har Laurendeau foreslået at aktiveringsenergi og reaktionsorden varierer med temperatur som angivet i tabel 2.2. Der er tale om vejledende værdier, og særlig estimatet af reaktionsorden er usikkert.

Kilde	Prøve	T (K)	n	E (kcal/mol)
Thring og Essenhig (1963)	Kul, koks	800-1550	0	25-45
Laine <i>et al.</i> (1963)	Kul	850-950	1	44
Essenhig <i>et al.</i> (1965)	Kul	950-1725	1	40
Field <i>et al.</i> (1967)	Kul	950-1600	1	36
Smith og Tyler (1972)	Semi-antracit	1400-2200	1	40
Gray <i>et al.</i> (1974)	Bituminøs kul	1300-2000	0	37
Smith og Tyler (1974)	Lignit	630-1800	0-0.5	33
Dutta og Wen (1977)	Koks	700-850	1	31
Su og Perlmutter (1985)[50]	Koks	650-770	—	23-27
Mitchell (1987) [37]	Koks	1450-1550	0.3-1	27-30
Hustad <i>et al.</i> (1990) [24]	Sintef koks	1150-1370	1	25
Hustad <i>et al.</i> (1990) [23]	Sintef koks	1050-1373	1	38
Denne rapport	Sintef koks	770-970	—	42.6

Tabel 2.1: Reaktionsorden og aktiveringsenergi. (For manglende kilde henvisninger, se [30]).

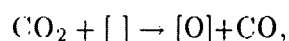
T (K)	n	E (kcal/mol)
≤ 900	0	70-80
900-1500	0.5	30-50
≥ 1500	1	15-20

Tabel 2.2: Sammenhæng mellem temperatur, orden, og aktiveringsenergi; foreslået af Laurendeau [30].

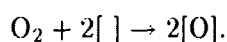
2.1.3 Langmuir–Hinshelwood kinetik

Overflade reaktionerne sker ved at reaktant gas adsorberes på overfladen, eventuelt danner et midlertidigt produkt (kemisorption) og vandrer langs overfladen, før det endelige produkt frigøres fra overfladen (desorption).

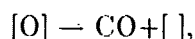
I Langmuir–Hinshelwood modellen betragtes partikel overfladen som en matrix af punkter. Reaktionen finder sted i nogle særlig **aktive punkter** — *active sites* — der kan skyldes carbon-holdige kanter og krystal defekter eller uorganiske urenheder. Ethvert aktivt punkt kan besættes af et gas molekyle som kolliderer med overfladen, og kan igen tømmes hvis molekylet desorberer. Punktet kan desuden være besat af et carbon atom. Der ses bort fra muligheden af vandring langs overfladen af reaktant gas og midlertidige produkter. Lad [] og [O] betegne henholdsvis et ubesat og et ilt besat punkt. Vi skal skelne mellem de processer der involverer *enkelt* punkter modsat dem der involverer *par* af punkter. Et eksempel på enkelt-punkts kemisorption er



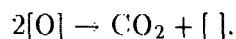
mens en dobbelt-punkts kemisorption kan være



Desorption findes også i begge udgaver; enkelt-punkt



og dobbelt-punkt



Langmuir's oprindelige teori behandlede kun enkelt-punkts processer, men er siden generaliseret af Hinshelwood.

Langmuir–Hinshelwood modellen er baseret på 3 centrale antagelser:

- Adsorberede molekyler vekselvirker ikke indbyrdes, det vil sige adsorptions- og desorptionsrate per areal enhed er kun afhængig af tætheden af henholdsvis ubesatte og besatte aktive punkter.

- Overfladen er homogen således at den har en jævn fordeling af aktive punkter.
- Overflade vandring er uden betydning, i den forstand at kun adsorption eller desorption kan være kontrollerende for den totale reaktionsrate.

Kemisorption indtræffer når gas molekyler kolliderer med ubesatte aktive punkter. Lad $1 - \theta$ betegne den relative del af ubesatte aktive overflade punkter, og lad C være gas koncentrationen. Da er adsorptionsraten

$$r_a = k_a C (1 - \theta)^s, \quad s = 1, 2 \quad (2.12)$$

hvor

$$k_a = A_a e^{-E_a/RT} \quad (2.13)$$

$s = 1, 2$ svarer til henholdsvis enkelt-punkt og dobbelt-punkts kemisorption. Frekvensfaktoren A_a er antallet af kollisioner af reaktant gas med aktive punkter. E_a er aktiveringsenergien for kemisorption, og eksponentialfaktoren i (2.13) er sandsynligheden for at et gas molekyle der kolliderer med et aktivt punkt kemisorberes. Adsorptionsraten (2.12) kan således fortolkes som produktet af antallet af kollisioner mellem gas molekyler og aktive punkter der fører til kemisorptions hvis punktet er ubesat ($k_a C$), og sandsynligheden for at et givet enkelt/dobbelt punkt er ubesat $((1 - \theta)^s)$. Vi antager dermed, som nævnt, at adsorptionsraten er afhængig af tætheden af ubesatte aktive punkter, men uafhængig af mængden af adsorberet gas (bortset fra den udstrækning det påvirker tætheden af ubesatte punkter).

Raten for desorption er

$$r_d = k_d \theta^{s'}, \quad s' = 1, 2 \quad (2.14)$$

hvor

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT} \quad (2.15)$$

$s' = 1, 2$ svarer til henholdsvis enkelt-punkt og dobbelt-punkts desorption. Frekvensfaktoren A_d kræver en særlig fortolkning. Vi forestiller os at et adsorberet molekyle oscillerer normalt på overfladen, med en given frekvens ν . En gang per oscillation, i yderstillingen hvor afstanden til overfladen er maksimal, har molekylet sandsynligheden $\exp(-E_d/RT)$ for at overvinde de attraktive kræfter der binder det til overfladen og dermed desorbere. A_d er produktet af ν og den relative del af overfladen der udgøres af aktive punkter. A_a udtrykker antallet af aktive punkt kollision per areal per sekund, mens A_d altså udtrykker antallet af aktive punkt oscillationer per areal per sekund.

I ligevægt er adsorptions- og desorptionsraterne identiske, $r_a = r_d$. Vi betragter her kun enkelt-punktsprocesser, det vil sige sætter $s = s' = 1$. Brug af ligevægtsbetingelsen giver da

$$\theta = \frac{aC}{1 + aC}, \quad (2.16)$$

hvor $a = k_a/k_d$ er et mål for forholdet mellem adsorptions- og desorptionsrate. Ved indsætning af (2.16) i (2.14) opnås reaktionsraten

$$r_i = r_a = r_d = \frac{k_a C}{1 + aC} \quad (2.17)$$

Hvis processen er **adsorptionsbegrænset** er $a \ll 1$ og

$$r_i \approx k_a C, \quad (n = 1) \quad (2.18)$$

Hvis processen er **desorptionsbegrænset** er $a \gg 1$ og

$$r_i \approx k_d, \quad (n = 0) \quad (2.19)$$

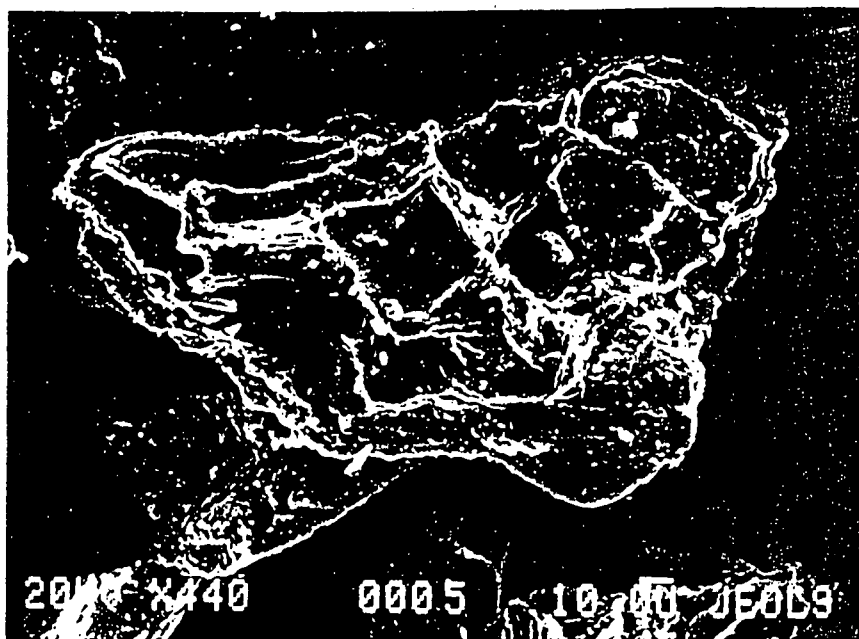
Når vi sammeligner med det tidligere angivne udtryk for reaktionsraten, $r_i = k_i C^n$, ses at adsorptionsbegrænset reaktion fører til en 1. ordens reaktion, mens en desorptionsbegrænset reaktion fører til en 0. ordens reaktion. Begge rater varierer afhængig af tryk og temperatur, høj temperatur og/eller lavt reaktant gas partial tryk favoriserer adsorptionskontrol ($n = 1$), mens omvendt lav temperatur og/eller højt tryk favoriserer desorptionskontrol ($n = 0$). Dette resultat er i kvalitativ overensstemmelse med den tidligere angivne sammenhæng mellem temperatur og orden (tabel 2.2). Et tilsvarende resultat opnås hvis man betragter dobbelt-punktsprocesser ($s = s' = 2$). Ved at kombinere enkelt- og dobbeltpunkter (for eksempel $s = 2$, $s' = 1$) kan udledes at reaktionen desuden kan være af orden $n = 0.5$. I praksis er enhver orden n , $0 \leq n \leq 1$ tænkelig, ved passende kombinationer af enkelt/dobbelt-punktsprocesser. Under forbrændingen foregår mange overflade reaktioner, der hver for sig kan afhænger af forskellige partial tryk (for eksempel O_2 , CO_2 , H_2O og så videre), og har forskellige adsorptions- og desorptionsrater. Et detaljeret studie af de dominerende reaktioner, er uden for rammerne af denne rapport. Det viser sig imidlertid at visse reaktioner (for eksempel carbon-damp reaktionerne) dybtgående kan beskrives, mens det paradoksal nok er de primære reaktioner, der omdanner C og O_2 til CO og CO_2 , der har de fleste uløste spørgsmål [30].

2.2 MASSETRANSPORT

2.2.1 De 3 zoner

For at forbrændingen kan finde sted er det nødvendigt med en konstant tilførsel af reaktant gas til partikel overfladen, og en samtidig fjernelse af produkt gasser. Det sker ved at O_2 diffunderer fra omgivelserne, hvor der er relativ høj ilt koncentration, frem til overfladen; alt i mens produkterne (overvejende CO og CO_2) diffunderer fra overflade til omgivelser.

Det er nyttigt at skelne mellem 3 områder. Det første område udgøres af omgivelserne fjernt fra partiklen. Omgivelserne beskrives som en homogen atmosfære, med konstant



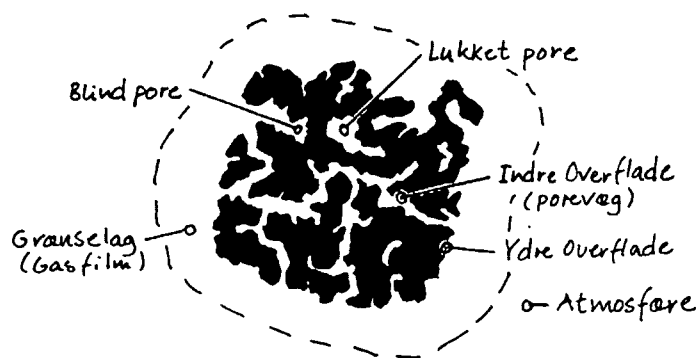
Figur 2.1: Sintef koks er rig på særlig reaktive kanter mellem forskudte carbon strukturer.

temperatur og konstante koncentrationer af O_2 , CO og CO_2 (*bulk gas*). Det andet område udgøres af grænselaget omkring partiklen (gasfilmen), i gennem hvilket ilten skal diffundere for at nå frem til partikel overfladen. I dette grænselag kan vi forvente en øget, men ikke konstant, koncentration af restprodukterne CO og CO_2 , og en lavere koncentration af O_2 , i forhold til den omgivende atmosfære. Det sidste område udgøres af selve partiklen, eller rettere, af dens poresystem. I de mange gange og hulrum der gennemskærer partiklen skjuler der sig et indre overflade areal, der potentielt bidrager væsentligt til reaktionsraten.

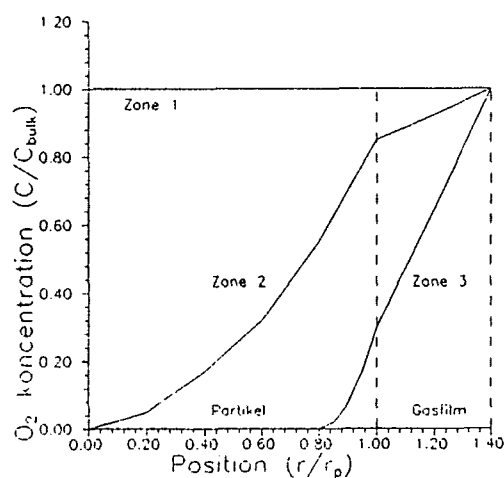
Den totale reaktionsrate (gram carbon der konverteres per sekund) afhænger af raten af 3 processer:

- Diffusion af reaktant gas gennem det omgivende grænselag.
- Diffusion af reaktant gas gennem partiklens poresystem.
- Reaktionen på partikel overfladen.

(I sidste afsnit så vi hvorledes i hvert fald den sidste process afhænger af raten af en 3 delprocesser: adsorption, overflade vandring og desorption). Afhængig af hvilken af de 3 processer der er den langsommeste, og dermed kontrollerende for den totale reaktionsrate, taler man 3 zoner.



Figur 2.2: En porøs partikel og dens omgivelser.



Figur 2.3: Skematiske reaktant gas profiler for de 3 zoner.

En **zone 1** reaktion indtræffer når den lokale reaktionsrate er meget lav, i forhold til diffusionsraterne. I så fald har reaktant gassen god tid til at diffundere gennem grænselaget og dybt ind i partiklen, og reaktant gas koncentrationen kan derfor anses for overalt konstant. Hele partikel overfladen (den indre og ydre overflade) bidrager da aktivt til reaktionsraten.

Den anden yderlighed er en **zone 3** reaktion der indtræffer når reaktionsraten er større end diffusionsraten gennem den omgivende gasfilm. I så fald vil den reaktant gas der når frem til partikel overfladen, næsten øjeblikkeligt reagerer med overfladen. Resultatet er at reaktant gas koncentrationen er meget lav på overfladen og nul i partiklens indre. Det kan ske når temperaturen er meget høj, og den energirige reaktant gas reagerer med partikeloverfladen, før den når at penetrere dybt ind i porene. (Både reaktions- og diffu-

sionsrate vokser med stigende temperatur, men reaktionsraten vokser relativt mere, på grund af den eksponentielle temperatur afhængighed, så processen er diffusionsbegrænset ved høj temperatur).

En **zone 2** reaktion er en blanding mellem zone 1 og zone 3, og kræver inklusion af såvel reaktions- som diffusionsrate. Generelt er diffusionsraten gennem gas filmen meget højere end diffusionsraten i poresystemet, da det er vanskeligt at diffundere gennem porenes krogede tunneler og kanaler. Situationen er da den at diffusion gennem grænselaget er relativ gnidningsfri, mens det ikke gælder diffusion gennem porene. For en zone 2 reaktion er reaktant gas koncentrationen på den ydre partikel overflade derfor stort set den samme som i den omgivende atmosfære, mens der er en reaktant gas koncentrationsprofil gennem partiklen.

Indtil omkring 1960 blev kul forbrænding ofte modelleret som en zone 3 proces. Siden er det imidlertid blevet klart at man ikke kan ignorere effekter der skyldes diffusion gennem porer. Det er idag klart at ved typiske forbrændingstemperaturer ($T \sim 1000-2000$ K), er forbrændingen en zone 2 proces, mens zone 1 processer er relevante ved lavere temperaturer. Kun ved ekstremt høje temperaturer er det korrekt at beskrive forbrændingen som zone 3.

Med hensyn til modellering af forbrændingsprocesser er zone 2 absolut den største udfordring. Det skyldes at vi i zone 3 kan ignorere det komplicerede spørgsmål om pore diffusion og i zone 1 totalt kan ignorere diffusionsproblemet (i såvel gas film som porer), mens alle effekter skal inkluderes i en fuldstændig zone 2 model.

Denne rapport er baseret på teoretiske og eksperimentelle studier af zone 1 og 2 reaktioner. I teoretisk modellering vil vi ofte gøre en række forsimplede antagelser. Først og fremmest antages at forbrændingen sker isotermisk, hvormed vi ignorerer varme transport problematikken. Dette er en ofte anvendt model antagelse, omend dens brug ved høje forbrændingstemperaturer er noget tvivlsom. Ved meget høje temperaturer er således eksperimentelt iagttaget meget store (flere hundrede grader) temperatur forskelle mellem kul/koks partikel og den omgivende gas, hvilket gør det vanskeligt at forsvare antagelsen. Ved lavere temperaturer, og specielt ved de relativt lave temperaturer vi har studeret forbrænding ved (hovedsagligt $500-700^{\circ}\text{C}$), er temperatur forskellene dog langt mindre, og antagelsen er dermed velfunderet og matematisk stærkt forenkende.

Bortset fra en kort beskrivelse i næste afsnit, vil vi desuden se bort fra diffusion i grænselaget. Vi antager dermed at der i gasfilmen er samme reaktant gas koncentration, som i den omgivende gas. Denne antagelse er per definition korrekt for en zone 1 reaktion, og temmelig uproblematisk for zone 2. For en zone 2 reaktion er koncentrationen nemlig næsten den samme på den ydre partikel overflade, som i atmosfæren, og de store (og væsentlige) koncentrationsvariationer skal findes i partiklens porer.

2.2.2 Ilt transport i grænselaget

Antag at koks partiklen er sfærisk med radius r_1 , og omgivet af et grænselag af tykkelse $r_2 - r_1$. Flux af ilt gennem en skal med radius r , findes ud fra Fick's lov

$$J(r) = -D \frac{dC}{dr}. \quad (2.20)$$

Det totale flow (mol O_2 der netto passerer per sekund) gennem skallen er

$$F(r) = 4\pi r^2 J(r). \quad (2.21)$$

Under antagelse af en ligevægt, hvor flowet gennem alle skaller med radier r , $r_1 < r < r_2$, er konstant (således at ilt ikke ophobes i nogen skal), kan ilt koncentrationen bestemmes til

$$C = \frac{k_1}{r} + k_2, \quad r_1 < r < r_2. \quad (2.22)$$

Konstanterne k_1 og k_2 er givet ved

$$k_1 = (C(r_1) - C(r_2)) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}. \quad (2.23)$$

$$k_2 = C(r_1) - (C(r_1) - C(r_2)) \frac{r_2}{r_2 - r_1}. \quad (2.24)$$

Resultaterne kan kombineres til følgende udtryk for flowet

$$F = 4\pi D \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} (C(r_1) - C(r_2)), \quad (2.25)$$

og for grænsen $r_2 \rightarrow \infty$ opnås

$$F = 4\pi D r_1 (C(r_1) - C_0), \quad (2.26)$$

hvor C_0 er O_2 koncentrationen i atmosfæren fjernt fra partiklen $C_0 = C(r = \infty)$.

(2.26) er opnået under betingelser der ikke er strengt opfyldt. Koks partikler er ikke sfæriske og r_1 , r_2 er derfor ikke veldefinerede. Diffusionskonstanten D er heller ikke nødvendigvis konstant, på grund af temperatur variationer i grænselaget. (Vi har altså antaget sfærisk symmetri og isoterme forhold). Endelig er ligevægtsbetingelsen om konstant flow ikke opfyldt. I grænselaget foregår ilt forbrugende reaktion som for eksempel $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, og der må derfor, alt andet lige, flyde mere ilt gennem de ydre skaller fremfor de indre da der forsvinder noget undervejs.

Alt den ilt der netto ankommer til partikel overfladen reagerer med denne, og den totale reaktionsrate kan derfor bestemmes ud fra

$$R = -\Lambda F, \quad (2.27)$$

hvor Λ er en støkiometrisk konstant, udtrykkende hvor mange mol carbon der reagerer per mol reagerende O_2 . ($\Lambda = 1$ hvis CO_2 er det primære produkt, $\Lambda = 2$ hvis CO er det primære produkt.)

For en zone 3 reaktion er $C_0/C(r_1) \gg 1$, og vi opnår

$$R = 4\pi D r_1 \Lambda C_0. \quad (2.28)$$

Ved benyttelse af

$$R = -\frac{dm}{dt}, \quad (2.29)$$

opnås ved integration at udbrændingstiden for en zone 3 reaktion er

$$\tau = \frac{\sigma_a r_0^2}{2\Lambda D C_0}. \quad (2.30)$$

Udbrændingstiden er således stærkt afhængig af den indledende partikelstørrelse $r_0 = r_1(t = 0)$.

2.2.3 Ilt transport i partiklens indre

Vi vil nu diskutere diffusion af ilt gennem partiklens poresystem. Udgangspunktet er endnu engang Fick's lov (2.20), men diskussionen skal modificeres i forhold til tilfældet med diffusion gennem grænselaget. For det første skal vi tage højde for at ilt kun kan passere gennem porer, og problemet bliver således afhængigt af en effektiv diffusionskonstant D_e der ikke blot afhænger af tryk og temperatur, men også af poresystemets geometri (et udtryk for D_e opnås i afsnit 3.6.1). For det andet skal vi modificere ligevægtsbetingelsen således at flowet gennem skallerne ikke er konstant, da der i skallerne forbruges ilt gennem reaktioner med porevæggene.

Lad igen $F(r)$ betegne flowet, givet ved

$$F(r) = 4\pi r^2 J(r), \quad (2.31)$$

hvor fluxen er givet ved Fick's lov

$$J(r) = -D_e \frac{dC}{dr}. \quad (2.32)$$

Vi betragter en skal med radius r ($r < r_p$, hvor r_p er partikel radius), og tykkelse Δr . Reaktionsraten i skallen er den lokale reaktionsrate r_i gange overflade arealet i skallen. Overflade arealet er arealet per volumen gange volumen af skallen, det vil sige

$$4\pi r^2 \frac{A_i}{V} \Delta r.$$

Reaktionsraten i skallen er dermed

$$r_i 4\pi r^2 \frac{A_i}{V} \Delta r.$$

Ligevægtbetingelsen er at flowet ind minus flowet ud skal modsvare reaktionsraten, det vil sige

$$F(r + \Delta r) - F(r) + r_i 4\pi r^2 \frac{A_i}{V} \Delta r = 0, \quad (2.33)$$

hvormed opnås

$$\frac{dF(r)}{dr} + 4\pi r_i \frac{A_i}{V} r^2 = 0. \quad (2.34)$$

Indsættelse af (2.31-32) giver, ved benyttelse af (2.7)

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k_i A_i}{D_e V} C^n = 0. \quad (2.35)$$

Løsning af (2.35) betyder kendskab til ilt koncentrationsprofilen gennem partiklen. Ligningen kan omskrives til dimensionsløs form ved introduktion af parametrene

$$\Gamma = \frac{C}{C_s}, \quad \rho = \frac{r}{r_p}.$$

Som tidligere er $C_s = C(r_p)$, hvor r_p er partikel radius. (2.35) omskrives til

$$\frac{d^2 \Gamma}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\Gamma}{d\rho} - \phi^2 \Gamma^n = 0, \quad (2.36)$$

hvor

$$\phi^2 = \frac{k_i r_p^2 A_i C_s^{n-1}}{D_e}. \quad (2.37)$$

ϕ er det vigtige **Thiele modul**, der udtrykker forholdet mellem reaktionsrate og diffusionsrate. Et lille Thiele modul indebærer således reaktionskontrol (zone 1), mens et højt Thiele modul indebærer diffusionskontrol (zone 2).

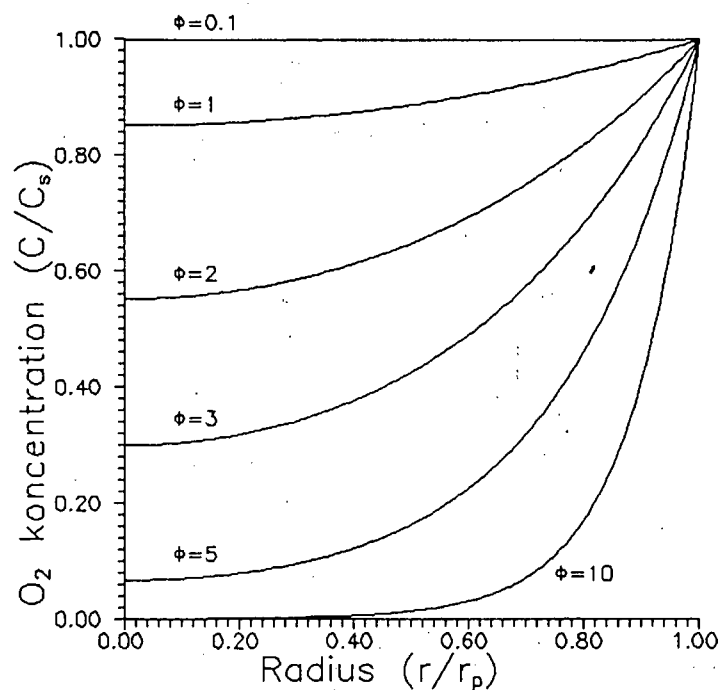
Grænsebetingelserne for (2.36) er

$$\Gamma = 1, \quad \text{for } \rho = 1, \quad (2.38)$$

$$\frac{d\Gamma}{d\rho} = 0, \quad \text{for } \rho = 0. \quad (2.39)$$

Analytiske løsninger til (2.36) kendes kun for første ordens reaktioner ($n = 1$) [14]. Løsningen er da

$$\Gamma = \frac{1 \sinh \phi \rho}{\rho \sinh \phi}, \quad (2.40)$$



Figur 2.4: Reaktant gas koncentrationer for første ordens reaktion, for forskellige værdier af Thiele modulet.

eller tilsvarende

$$C(r) = C_s \frac{r_p}{r} \frac{\sinh \phi r / r_p}{\sinh \phi} \quad (2.41)$$

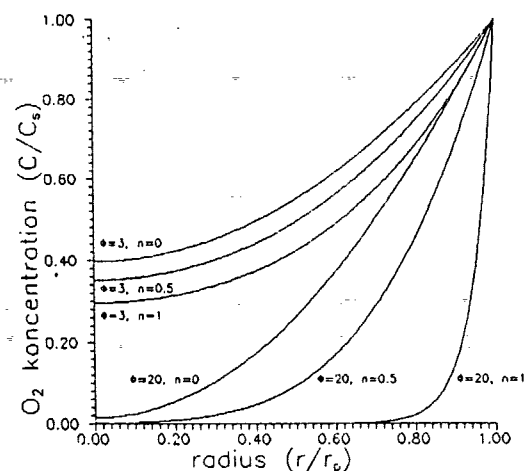
Figur 2.4 viser den resulterende ilt koncentrationsprofil, afhængig af Thiele modulet.

For $n \neq 1$ kan løsninger bestemmes numerisk (for $n = 0$ er løsningerne naturligvis uinteressante, i den forstand at den lokale reaktionsrate r_i er uafhængig af ilt koncentrationen). Figur 2.5 viser effekten af forskellige ordener, for henholdsvis en relativ høj og lav værdi af Thiele modulet. Kvalitativt kan koncentrationsprofilerne nemt forklares. Hvis ordenen er < 1 , vil en mindre del af den diffunderende reaktant gas forbruges i de ydre lag, hvorfor koncentrationen stiger i de indre dele af partiklen. Effekten er imidlertid lille for små værdier af ϕ , hvor koncentrationen er næsten konstant. Dette billede bekræftiges af figur 2.5.

Før en første ordens reaktion har Mehta og Aris bestemt sammenhængen mellem Thiele modulet ϕ , og effektivitetsmålet η [35]. Denne kan approksimeres, med maksimalt 10% fejl, ved

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (2.42)$$

For store værdier af Thiele modulet ($\phi > 3$), er en strålende approksimation $\eta \approx 1/\phi$.



Figur 2.5: Reaktant gas koncentrationsprofiler, for forskellige reaktionsordener og værdier af Thiele modulet.

2.3 OPSUMMERING

Før vi i næste kapitel går over til et mere detaljeret studie af poreudvikling under forbrænding, er det hensigtsmæssigt med en kort skitsering af de foreløbige pointer.

- Koks er porøse partikler, hovedsagligt bestående af carbon og aske. Typiske størrelser er partikel diameter 100–500 μm , porøsitet ~ 0.3 og carbon-aske (masse) forhold 9:1. Porøsiteten betyder et stort overflade areal ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$), således at en stor indre overflade kan bidrage væsentligt til reaktionsraten.
- Primære forbrændingsreaktioner sker på partikel overfladen, hvor carbon reagerer med ilt, og derigennem gasificeres. Reaktionen kan tilskrives en orden der ifølge Langmuir-Hinshelwood kinetik kan være $n = 0, 0.5, 1$, alle ordener observeres eksperimentelt i forskellige tryk og temperatur domæner. I det omgivende gaslag (flammen) foregår sekundære reaktioner, særligt CO til CO_2 konversion.
- Den totale reaktionsrate afhænger af 3 processer: 1) diffusion af ilt gennem grænselaget, 2) den lokale reaktionsrate på den ydre overflade og 3) diffusion af ilt gennem partiklens poresystem. Hver af disse processer kan være bestemmende for reaktionsraten. Specielt kan forholdet mellem 2) og 3) udtrykkes ved Thiele modulet, der afgør om forbrændingen sker i zone 1 eller 2.

Kapitel 3

POREUDVIKLING UNDER FORBRÆNDING

3.1 PORESTRUKTUR

3.1.1 Porer i mikroskop

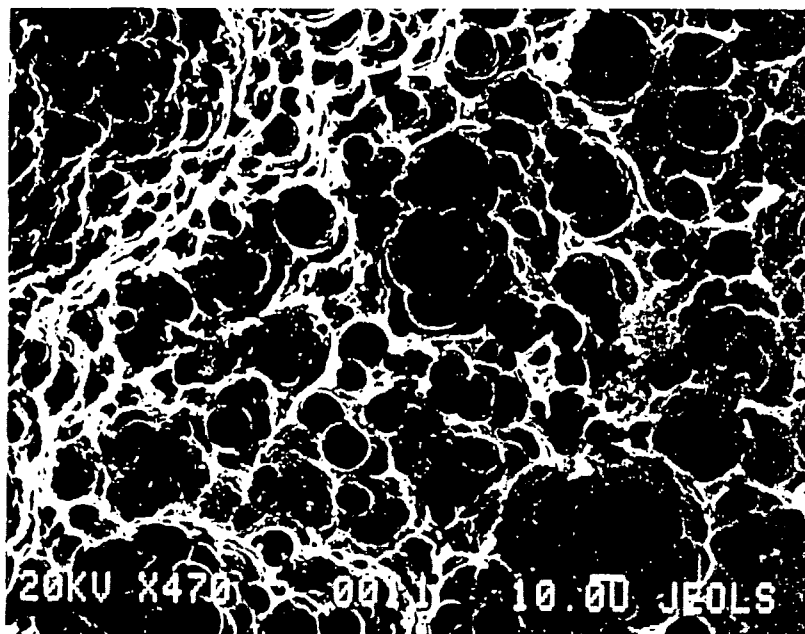
I scanning elektron mikroskop ses at Sintef koks partikler har store, glatte flader, der selv ved stor forstørrelse forekommer at være porefri. Man kan ind imellem finde irregulariteter og små sprækker, men egentlige porer ses kun ved meget store forstørrelser. Det skyldes at porenes dimensioner er mikroskopiske, typiske porediametre er 10–100 Å.

Efter delvis udbrænding ændres billedet tydeligt, selvom hver partikel grupper udviser stor variation partiklerne imellem. Partiklerne i samme prøve har forskellige størrelser, og kan variere voldsomt i udbrændingsgrad. Generelt synes de små partikler at være mere udbrændte, en observation der er i overensstemmelse med teoretiske forventninger, men baseret på observation af relativt få partikler. Under forbrændingen øges poreradierne drastisk (op til $\sim 10 \mu\text{m}$), og stærkt udbrændte partikler har krateragtige overflader, rig på poreåbninger (figur 3.1).

Desværre tillader SEM ikke at man kigger ind i partiklernes indre, og mange spørgsmål er ubesvarede. Hvor dybt i partiklen trænger porene ind? Hvad er porenes geometriske form? I hvilken udstrækning overlapper porene og er indbyrdes forbundne? Varierer poreradier med indtrængningsdybde? Åbnes porer under forbrændingen, eller tilstoppes de derimod på grund af aske forstoppelse? Vi har forsøgt at iagttage porenes indre struktur med transmissions elektron mikroskopi (TEM). Partiklerne er snittet ud i tynde lag ($0.2\text{--}0.4 \mu\text{m}$), og studeret ved forstørrelser op til X500.000. Enkelte dybt indtrængende 'kanaler' observeredes, men kun ganske få porer blev positivt identificeret og deres geometri var uklar.

3.1.2 Arealudvikling og porefordeling

Alle koks og kultyper er porøse, og har følgelig et højt overfladeareal. Rapporterede værdier er sjældent under $100 \text{ m}^2/\text{g}$, men varierer stærkt afhængig af målemetode. Areal måling udføres normalt med adsorption af N_2 eller CO_2 , og brug af Brunauer-Emmett-Teller modellen eller Dubinin-Polanyi modellen [9, 17]. Porene er ofte af molekyllære dimensioner, og fungerer som en sigte på adsorbat molekyler af forskellig størrelse, der



Figur 3.1: Poreåbninger i stærkt udbændt 718 μm Sintef koks.

derfor giver forskellig værdi af arealet. N_2 adsorption giver typisk meget lavere overflade areal end CO_2 , i ekstreme tilfælde så meget som en faktor 100 eller mere [18, 50].

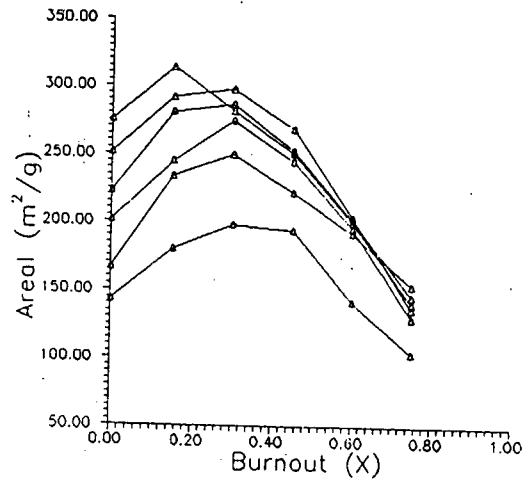
Hvis koks partikler ikke var porøse, ville deres areal falde monotont under forbrænding. De ville være som en kugle, hvis radius stille og roligt aftager. Ved zone 1 og 2 forbrænding observeres imidlertid ofte en anden arealudvikling, som vist i figur 3.2. Arealet vokser indtil det når et maksimum, i figur 3.2 ved 25–40% udbænding, og først derefter falder det. Denne arealudvikling er bevis for at der sker en udhulen af kokspartiklen, og dermed en forbrænding på porevæggene. I zone 1 er reaktionsrate og areal proportionale, og man kan derfor forvente samme udvikling i reaktionsrate. Ved forbrænding af Sintef koks ved 500°C observeres en sådan udvikling i reaktionsrate, omend maksimum opnås allerede omkring 10% udbænding. I kapitel 4 diskuteres dette forbrændingsforløb mere indgående.

Porene beskrives ofte ved cylindere af varierende radier. En **porefordelingsfunktion** f defineres således at $f(r)dr$ er porositeten af porer med radier mellem r og $r + dr$. Da er

$$\epsilon = \int_0^\infty f(r)dr. \quad (3.1)$$

Ud fra porefordelingsfunktionen defineres en middel poreradius

$$\bar{r} = \frac{1}{\epsilon} \int_0^\infty r f(r)dr. \quad (3.2)$$



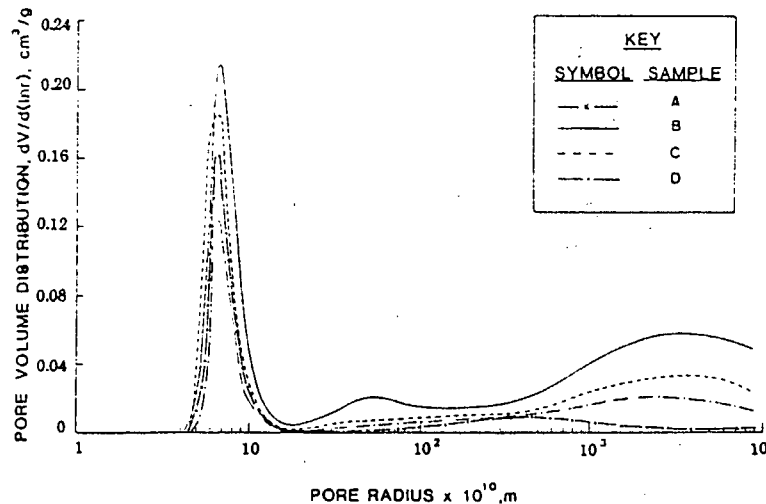
Figur 3.2: Areal udvikling af forskellige 1 g koks prøver under forbrænding ved 703 K, efter Su og Perlmutter [50].

Det indre overflade areal kan bestemmes ud fra (givet at porer er cylinderformede)

$$A_i = \frac{2}{\sigma_a} \int_0^{\infty} \frac{1}{r} f(r) dr. \quad (3.3)$$

Porefordelingen har oftest et skarpt markeret maksimum (figur 3.3), og kan approksimeres med en deltafunktion

$$f(r) = \epsilon \delta(r - \bar{r}), \quad (3.4)$$



Figur 3.3: Eksempel på porefordeling af koks. Efter Su og Perlmutter [50].

hvormed

$$A_i = \frac{2\epsilon}{\sigma_a \bar{r}} \quad (3.5)$$

Middelpore radius er da

$$\bar{r} = \frac{2\epsilon}{\sigma_a A_i} \quad (3.6)$$

Typiske værdier er

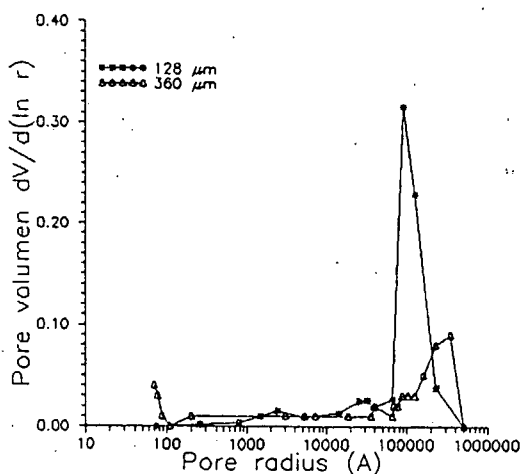
$$\begin{aligned} \epsilon &\sim 0.3, \\ \sigma_a &\sim 1 \text{ g/cm}^3, \\ A_i &\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}, \end{aligned}$$

hvilket giver en middelpore radius $\bar{r} \sim 60 \text{ \AA}$. Umiddelbart kan 60 \AA lyde som en meget lav radius, men det er det ikke. Middeleradius ligger ofte i mikropore området, med værdier $\bar{r} < 15 \text{ \AA}$ (som for eksempel i figur 3.3). Middelpore radius \bar{r} udtrykker radius af de porer der bidrager væsentligt til det samlede porevolumen. Man kan imidlertid også spørge om hvilke porer der bidrager til det samlede overfladeareal. Man kan tænke på porene som cylindre, for hvilke overflade/volumen forholdet aftager med radius. Det vil derfor i endnu højere grad end for volumen, gælde at det er de små mikroporer der bidrager til partiklernes samlede overfladeareal. Endelig kan vi tænke på poresystemets længde, og da længde/overflade forholdet er størst for små radier, er det næsten udlukkende mikroporer der bidrager til poresystemets samlede længde. (Læseren har endnu til gode at se betydningen af poresystemets længde, men langt er det i hvert fald. I 1 g koks er poresystemet af en længde der er sammenlignelig med afstanden til solen!)

Figur 3.4 viser porefordelingen i Sintef koks, som målt ved kviksølv porøsimetri af Hustad *et al.* I lyset af den foregående diskussion er det tydeligt at noget er galt med fordelingen. Den viser et maksimum i volumenbidrag omkring poreradier 8 \mu m og 70 \mu m , for henholdsvis 128 \mu m og 360 \mu m partikler, hvilket er værdier størrelsesordener over det forventede. Det kan ikke være korrekt, da inspektion i mikroskop viser at der slet ikke findes så store porer (før udbrænding). Det er muligt at mellemrummet mellem tætpakkede partikler er blevet registreret som porer, og har givet anledning til resultatet. Figuren intet om det mikropore domænet, da fordelingen kun er bestemt ned til radier omkring 80 \AA . I figuren ser det ud som om 360 \mu m partiklerne kunne have en top under 80 \AA , men det er blot gætterier.

3.2 POREMODELLER

Vi vil nu diskutere hvorledes partiklernes poresystem udvikles under forbrændingsprocessen. I en zone 3 sker forbrændingen på den ydre overflade og i de aller yderste partikellag,



Figur 3.4: Porefordeling i Sintef koks, efter Hustad *et al.* [23].

og partiklen kan derfor opfattes som en kugle med aftagende radius, hvis poresystem er uændret. Vi vil derfor se bort fra zone 3 processer, og kun betragte zone 1 og 2 for hvilke ilten penetrerer de ydre partikel lag og diffunderer dybt ind i partiklen, således at en indre forbrænding og dermed udvikling af poresystemet finder sted.

For zone 1 processer diskuteres teoretiske modeller, baseret på idealiserede antagelser om porenes geometri. Særlig vigtig er Bhatia-Perlmutter modellen. Desuden diskuteres en numerisk zone 1 model baseret på perkolationsteori og fraktal analyse, og dens generalisering til zone 2 skitseres, men forfølges ikke nærmere.

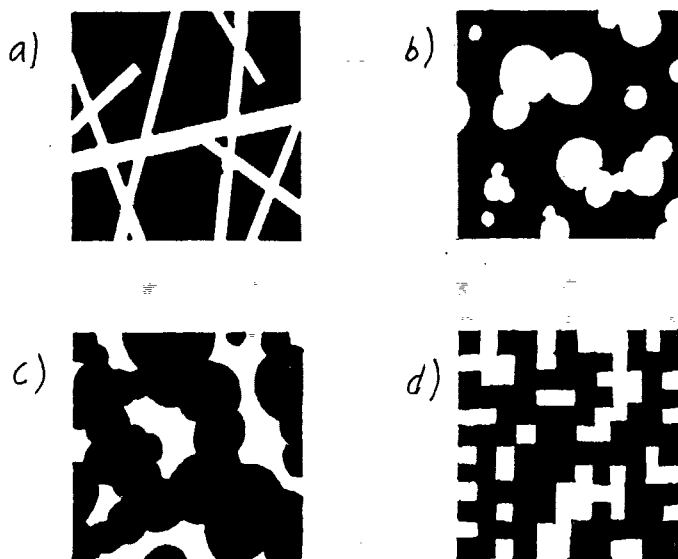
Der lægges stor vægt på en generaliseret model der inkluderer såvel zone 1 som zone 2 processer. Modellen er delvist bygget på Bhatia-Perlmutter modellen, og konvergerer mod denne for zone 1 reaktioner. Modellen vil i næste kapitel sammenlignes med termogravimetrisk data.

Zone 1 processer er karakteriseret ved konstant ilt koncentration gennem partiklen, og dermed ensartet lokal reaktionsrate. I modsætning dertil vil ilt koncentrationen, i en zone 2 proces, være størst nær den ydre overflade og den lokale reaktionsrate varierer dermed gennem partiklen (for en ikke 0'ite ordens reaktion), hvilket er en stærkt komplicerende faktor. Diskussionen tager derfor udgangspunkt i zone 1 reaktioner, hvorefter vi generaliserer til inklusion af zone 2.

3.2.1 Model antagelser

De betragtede modeller er baseret på en række grundantagelser. Disse er

- Partiklerne er sfærisk symmetriske, således at alle relevante størrelser (lokal reaktionsrate, ilt koncentration, lokal porøsitet etc.) er radiale funktioner.



Figur 3.5: Skematisk gengivelse af poresystemer.

- Reaktionen foregår isotermt i overensstemmelse med (2.7), og er derved entydigt karakteriseret ved en orden n (normalt antages $n = 1$).
- Ingen sekundære reaktioner (for eksempel $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) finder sted i det omgivende gaslag.
- Lokale geometriske parametre (porøsitet, labyrint faktor, areal per volumen) er indledningsvis konstante overalt i partiklen. For en zone 1 proces vedbliver de med at være konstante, mens de generelt tillades at variere over partiklen.
- Porene kan variere i størrelse, men er af samme simple geometriske form (kugle, cylinder eller lignende).
- Alle porer er åbne.
- Alle effekter der skyldes aske ignoreres, kokspartikler betragtes som bestående af carbon alene.
- Diffusion gennem gasfilm kan ignoreres, det vil sige reaktant gas koncentrationen er konstant i gasfilmen og atmosfære.
- Al forbrænding sker indefra, således at partikel radius er konstant og den ydre overflades bidrag til reaktionrate kan ignoreres.

Ganske kritisk for modellernes struktur er de antagelser vi gør om poresystemets geometri. En række former er studeret i eksisterende modeller. Bhatia og Perlmutter [6,

7], og Hashimoto og Silveston [20] beskriver porene som cylindere. En række variationer over cylindere er foreslået; således har Petersen [40] betragtet cylindere med periodisk varierende radier, mens Ramachandran og Smith [43], og Szekely og Evans [51] har betragtet porer med aftagende radius gennem partiklen (kegleagtige porer).

Figur 3.5 viser de poresystemer vi vil betragte, henholdsvis a) overlappende cylindere, b) overlappende kugler, c) hulrummet mellem overlappende kugler og d) hulrummet i en perkolationsmatrix konstrueret med en epidemi model.

3.3 BHATIA-PERLMUTTER MODELLEN

3.3.1 Modellen

I Bhatia-Perlmutter modellen [bp80,81] udgøres porene af cylindre af varierende radier og længde. Modellen tager højde for at cylindrerne vil overlape hverandre efterhånden som deres dimensioner øges under forbrændingen. Alle porene antages at være åbne, det vil sige man ignorerer at lukkede pore kan åbnes under forbrændingen og dermed øge det effektive areal.

Betragt et enhedsvolumen af koks partiklen. **Porefordelingen** $f(r, t)$ defineres således at $f(r, t)dr$ er den samlede længde af alle porer med radier mellem r og $r + dr$, til tiden t . Vi definerer henholdsvis det **overlappede** længde, areal og volumen af porene som

$$L'(t) = \int_0^{\infty} f(r, t)dr \quad (3.7)$$

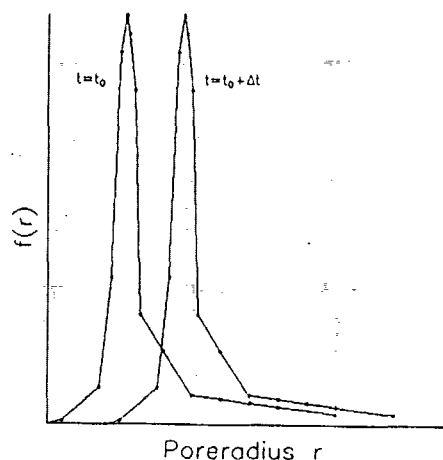
$$A'(t) = 2\pi \int_0^{\infty} r f(r, t)dr \quad (3.8)$$

$$V'(t) = \pi \int_0^{\infty} r^2 f(r, t)dr \quad (3.9)$$

De overlappede størrelser er ikke at sammenligne med de *faktiske* størrelser. For eksempel indeholder det overlappede volumen V' det samme volumen 'talt flere gange' (figur 3.7). Målet er at relatere L' , A' og V' til det faktiske areal A og volumen V , der er korrigeret for cylinder overlap.

Under antagelse af at ingen cylindere skabes eller destrueres under afbrændingen, er alt hvad der sker er at hver enkelt cylinders radius vokser som givet ved reaktionsraten

$$\frac{dr}{dt} = r_i \quad (3.10)$$



Figur 3.6: Hypotetisk porefordeling til to tider.

Vi er berettigede til at ignorere cylindernes længde forøgelse hvis længden er meget større end radius. Da er $L' = L'_0$ konstant, og fordelingen f forskydes jævnt uden at ændre form (figur 3.6). Da fås

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -r_i \frac{\partial f}{\partial r}. \quad (3.11)$$

Hvis vi antager at $f(r=0) = 0$ og $\lim_{r \rightarrow \infty} r f(r, t) = 0$, opnås ved multiplikation af (3.11) med 2π og efterfølgende integration over r

$$\frac{dA'}{dt} = 2\pi r_i L'_0. \quad (3.12)$$

Hvis vi skærper antagelserne til $\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 f(r, t) = 0$, opnås ved multiplikation af (3.11) med πr^2 og integration over r

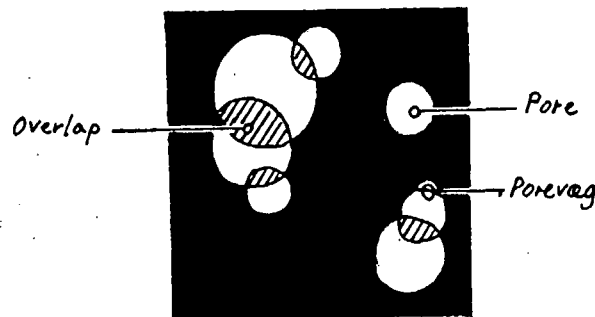
$$\frac{dV'}{dt} = r_i A'. \quad (3.13)$$

Man finder nu

$$A' = \sqrt{A'_0{}^2 + 4\pi L'_0(V' - V'_0)} \quad (3.14)$$

$$V' = V'_0 + A'_0 r_i t + \pi L'_0 r_i^2 t^2 \quad (3.15)$$

Udtrykkene for A' og V' er ikke i sig selv interessante. Vi ønsker i stedet udtryk for A og V , det vil sige det reelle overflade areal og porevolumen, korrigeret for cylinder overlap. Et sådan udtryk kan opnås udfra følgende argument: I løbet af tidsrummet dt øges det overlappede volumen med dV' , mens det virkelige volumen øges med dV ($dV < dV'$). Den totale porøsitet er V . Hvis porene er meget små og jævnt fordelt over partiklen vil



Figur 3.7: Et system af overlappende cylindere.

der overalt være en lokal porøsitet V . I så fald vil den del af det nyskabte volumen dV der bidrager til det reelle volumen være $1 - V$, hvormed opnås

$$dV = (1 - V)dV', \quad (3.16)$$

og ved integration

$$V = 1 - e^{-V'}. \quad (3.17)$$

En gentagelse af argumentet giver

$$A = (1 - V)A'. \quad (3.18)$$

Endelig giver en direkte indsættelse de ønskede resultater

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1 - V}{1 - V_0} \sqrt{1 - \frac{4\pi L_0(1 - V_0)}{A_0^2} \ln\left(\frac{1 - V}{1 - V_0}\right)}, \quad (3.19)$$

$$V = 1 - (1 - V_0) \exp\left(-\frac{r_i t}{1 - V_0} (A_0 + \pi L_0 r_i t)\right), \quad (3.20)$$

hvor A_0 og V_0 er henholdsvis A og V til tiden $t = 0$, og

$$L_0 = L'_0(1 - V_0). \quad (3.21)$$

Da der betragtes et enhedsvolumen er $\epsilon = V$. (3.19) kan simplificeres ved indføring af en strukturel dimensionsløs parameter

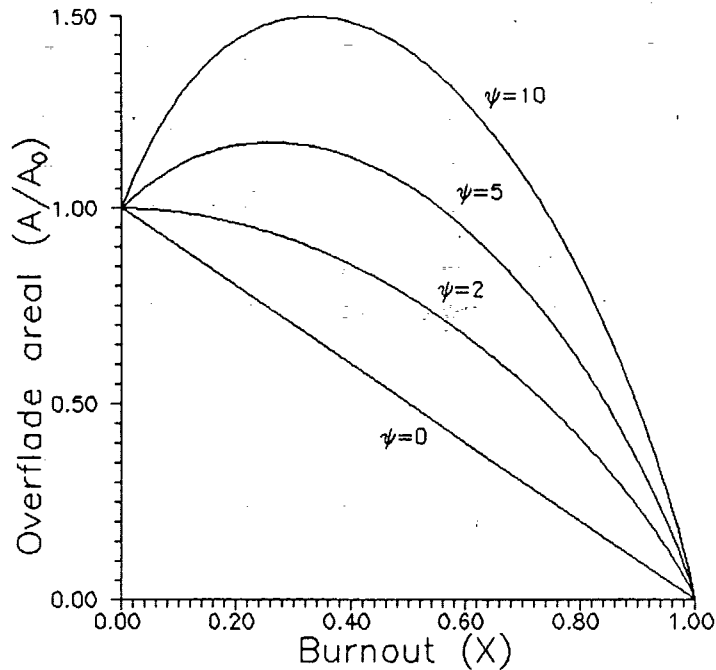
$$\psi = \frac{4\pi L_0(1 - \epsilon_0)}{A_0^2}, \quad (3.22)$$

og da

$$1 - X = \frac{1 - V}{1 - V_0}, \quad (3.23)$$

opnås det simple udtryk

$$\frac{A}{A_0} = (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}. \quad (3.24)$$



Figur 3.8: Arealudvikling efter Bhatia-Perlmutter model.

3.3.2 Diskussion af Bhatia-Perlmutter modellen

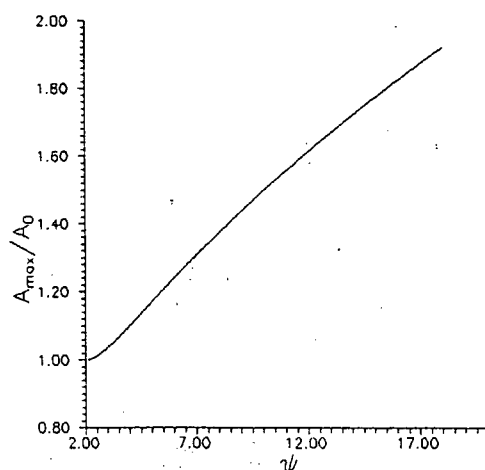
Med (3.24) er opnået et udtryk for arealet som funktion af udbrændingsgraden X , der afhænger af en enkelt strukturel parameter ψ . For en zone 1 reaktion er arealet proportionalt med reaktionsraten. Udviklingen i areal/reaktionsrate er stærkt afhængig af værdien af ψ . ψ kan beregnes ud fra kendskab til overfladearealet og poresystemets samlede længde, typiske værdier er $\psi = 5-10$. Figur 3.8 viser arealudviklingen for forskellige værdier af ψ .

For $\psi > 2$ vokser areal, når et maksimum ved en vis udbrændingsgrad, for først derefter at falde mod 0. For $\psi > 2$ sker der derfor en udhuling af partiklen i den indledende forbrændingsfase, med øget areal til følge. I de senere faser nedbrydes væggene porene imellem, og arealet aftager hurtigt. Ved at differentiere (3.24) opnås udbrændingsgraden med det maksimale areal (for $\psi > 2$)

$$X_M = 1 - \exp\left(\frac{2 - \psi}{2\psi}\right). \quad (3.25)$$

Maksimum opnås for udbrændingsgrader $0 \leq X < 0.393$. Figur 3.9 viser arealets maksimum værdi, relativt til startværdien, afhængig af ψ .

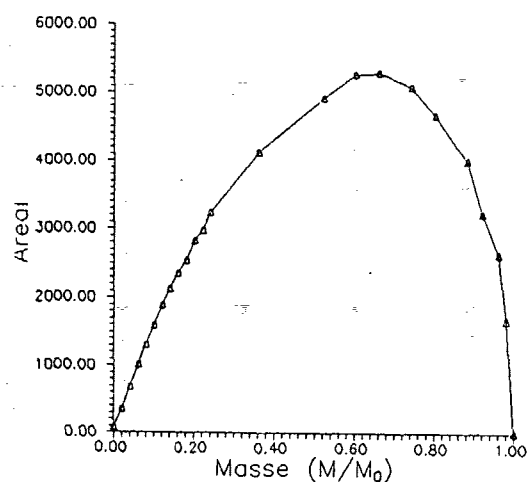
Lad os understrege at den fundne arealudvikling afhænger af det statistiske argument, der ledte til 3.16. Det postuleredes at at det overlappede porevolumen der skabes i



Figur 3.9: Maksimum i Bhatia-Perlmutter areal, afhængig af ψ .

et tidsrum dt , vil kun en del bidrage til det faktiske porevolumen, og den del er netop $1 - \epsilon$. Argumentet er gyldigt hvis det skabte volumen er jævnt fordelt over partiklen. Bhatia-Perlmutter har selv rejst tvivl om gyldigheden af dette argument [5], ved lave udbændingsgrader. Hvis porene indledningsvis er isolerede fra hinanden, vil alt det *overlappede* porevolumen der skabes være *faktisk* porevolumen. Først når poreradijerne er vokset så meget at porevægge nedbrydes og porene overlapper, vil der være forskel på overlappet og faktisk volumen (og areal). Bhatia-Perlmutter argumentet holder derfor i grænsen $X \rightarrow 1$, men er kun approksimativt korrekt for $X \approx 0$. Under antagelse af indledningsvis isolerede porer er (3.14) derfor det korrekte arealudtryk for lave udbændingsgrader, og Bhatia-Perlmutter udtrykket (3.24) det korrekte for høje udbændingsgrader. Et ideelt arealudtryk ville indeholde henholdsvis (3.14) og (3.24) som grænseværdier.

Man kan simulere poreudvikling i et cylinder poresystem, og numerisk studere arealudviklingen, for at iagttage eventuelle afvigelser fra Bhatia-Perlmutter formen. Vi har gjort det på følgende vis: En 400×400 matrix repræsenterer et partikel tværsnit, hvert punkt i matricen kan være besat (koks) eller ubesat (pore). Et punkt har 4 nabopunkter. Porøsiteten ϵ defineres som antallet af ubesatte punkter over det totale antal punkter. Arealet A defineres som antallet af besatte punkter, der har ubesatte naboer. Til tiden $t = 0$ er alle punkter besat. Til tiden $t = 1$ er N tilfældigt udvalgte punkter gjort ubesatte. Disse punkter er de 'frø' hvorfra porene vokser. Hvis alle N frø er distinkte er porøsiteten $\epsilon = N/400^2$, og har de alle distinkte nabopunkter er arealet $A = 4N$. Man lader nu porene udvikles i enhedstidsskridt, efter en simpel regel; i et tidsskridt gøres alle naboer til ubesatte punkter selv ubesatte. På den måde vokser porene, i form af cirkler, omkring hver frø, indtil de begynder at overlappe. Efter et tidsskridt bestemmes ϵ og A . Efter tilstrækkelig lang tid er alle punkter besat, $\epsilon = 1$, og total udbænding har

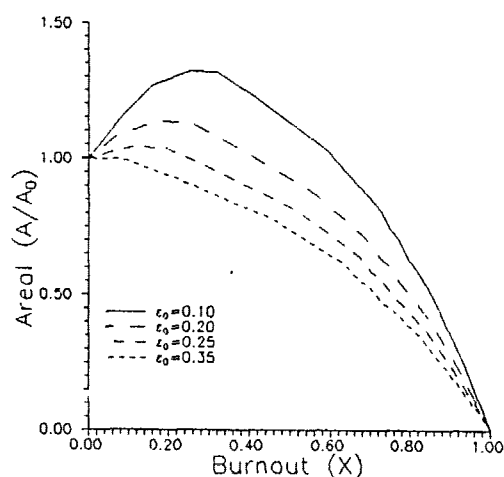


Figur 3.10: Arealudvikling efter numerisk pore model ($N=100$).

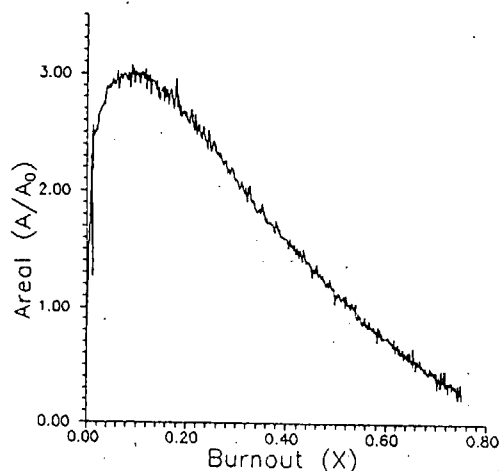
fundet sted. N er varieret over 3 størrelsesordner (10–10000), uden at nogen synderlig variation i arealudvikling er observeret.

En virkelig kokspartikel har før forbrænding en porøsitet $\epsilon_0 > 0$, og simuleringen skal først startes når $\epsilon(t) = \epsilon_0$. Lad A_0 betegne det tilhørende areal, og definér udbrændingsgraden som $X = (\epsilon - \epsilon_0)/(1 - \epsilon_0)$. Gennem forløbet registreres det relative areal A/A_0 som funktion af udbrændingsgrad X .

Figur 3.11 viser numeriske arealudviklinger, afhængig af porøsitet. Kurverne afviger fra Bhatia-Perlmutter modellen (figur 3.8), i den forstand at de kombinerer en relativ stor vækst i areal, med et hurtigt opnået maksimum. Bhatia-Perlmutter modellen



Figur 3.11: Arealudvikling afhængig af ϵ_0 .



Figur 3.12: Arealudvikling i 25–45 μm Sintef koks partikler, under forbrænding ved 500°C.

kan ikke give samme forløb, da et højt areal maksimum indbærer et højt ψ , mens et arealmaksimum der opnås for lave udbændingsgrader indebærer et lavt ψ . Det er tilfredsstillende at notere at denne arealudvikling er konsistent med Bhatia-Perlmutter modellens forudsætninger, da den kvalitativt svarer bedre til den arealudvikling der rent faktisk iagttages for Sintef koks. Arealudviklingen kan bestemmes ved at registrere reaktionsrate som funktion af udbændingsgrad, under zone 1 betingelser. Zone 1 betingelser opnås ved lav forbrændingstemperatur, og ved at brænde små partikler (som ilten nemmere penetrerer). Et eksempel på arealudvikling er vist i figur 3.12. I kapitel 4 diskuteres arealudviklingen mere indgående, og det vises at figur 3.12 er repræsentativ for arealudviklingen.

3.4 KUGLE MODELLER

3.4.1 Kugleformede porer

Vi vil nu betragte porene som et system af overlappende kugler, med varierende radier. Areal udviklingen bliver fuldstændigt som for Bhatia-Perlmutter modellen, og bringer derfor intet nyt for dagen. Men det er konceptuelt nemmere at arbejde med kugler og man kan altid danne cylindere af overlappende kugler med samme radius. Det er naturligvis også sandt at man kan danne kugler af overlappende cylindere, men hvis det skal gøres med cylindere hvis længde er meget større end radius (som antaget i Bhatia-Perlmutter modellen), kan det kun ske ved at tilskrive cylindrene fiktive små radier og der kan opstå problemer med at fortolke eksperimentelle porefordelinger for tilnærmelsesvis sfæriske porer.

Udledningen af modellen sker helt som for Bhatia-Perlmutter modellen. Porefordelingsfunktionen $f(r)$ udtrykker nu summen af alle radierne for kugler med radier mellem r og $r + dr$. Det overlappede radius, areal og volumen defineres som

$$R' = \int_0^{\infty} f(r) dr, \quad (3.26)$$

$$A' = 4\pi \int_0^{\infty} r f(r) dr, \quad (3.27)$$

$$V' = \frac{4}{3}\pi \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr. \quad (3.28)$$

I det vi antager at ingen kugler dannes eller destrueres, fås som tidligere

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -r_i \frac{\partial f}{\partial r}. \quad (3.29)$$

Multiplikation af (3.29) med $4\pi r$ og efterfølgende integration resulterer i

$$\frac{dA'}{dt} = 4\pi r_i R'_0, \quad (3.30)$$

mens multiplikation med $4\pi r^2/3$ og integration giver

$$\frac{dV'}{dt} = \frac{2}{3} r_i A'. \quad (3.31)$$

(3.30) og (3.31) løses til (sammenlign med (3.14-15))

$$A' = \sqrt{A'_0{}^2 + 12\pi R'_0(V' - V'_0)}, \quad (3.32)$$

$$V' = V'_0 + \frac{2}{3} r_i A'_0 t + \frac{4}{3} \pi R'_0 r_i^2 t^2. \quad (3.33)$$

Ved at benytte samme statistiske argument som ved udledningen af Bhatia-Perlmutter modellen, opnås følgende udtryk for det faktiske areal og volumen

$$A = A'(1 - V), \quad (3.34)$$

$$V = 1 - e^{-V'}. \quad (3.35)$$

Ved indsætning reproduceres Bhatia-Perlmutter modellens for areal udviklingen, i det man finder

$$\frac{A}{A_0} = (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}, \quad (3.36)$$

hvor den strukturelle parameter ψ nu er givet ved

$$\psi = \frac{12\pi R_0(1 - \epsilon_0)}{A_0^2}. \quad (3.37)$$

3.4.2 Inverteret kuglemodel

Nu betragtes en model hvor kokspartiklen består af overlappende carbonholdige kugler, og porene er hulrummet mellem kuglerne (figur 3.5c). En variation af denne model kendes som **korn modellen** (*grain model*). Her består kokspartiklen af kugleformede korn, der imidlertid ikke tillades at overlapse hverandre. Hvert eneste korn er som en skrumpende kugle, hvis radius aftager med en rate der afhænger den lokale iltkoncentration. For zone 1 processer hvor ilt koncentrationen er overalt konstant, er modellen uinteressant, og er kvalitativt i modstrid med arealudviklingen. Da hvert eneste korn har et svindende areal, vil det totale areal aftage monotont med udbrændingsgrad, og man er ude af stand til at forklare det observerede (og med de hidtil betragtede modeller forudsagte) arealmaksimum ved en bestemt udbrændingsgrad.

Situationen er anderledes når kuglerne tillades at overlapse; i så fald kan arealet vokse når overlappede kugler svinder så meget at de ophører med at overlapse. I forhold til kuglemodellen er situationen 'inverteret'. Vi bytter simpelthen om på det der er koks og det der er porer, og 'spiller filmen baglæns' da kuglerne, der før voksede, nu svinder istedet. Det synes således at man kan bruge kuglemodellen og blot foretage substitutionen

$$c \rightarrow 1 - c, \quad (3.38)$$

$$X \rightarrow 1 - X, \quad (3.39)$$

$$t \rightarrow -t. \quad (3.40)$$

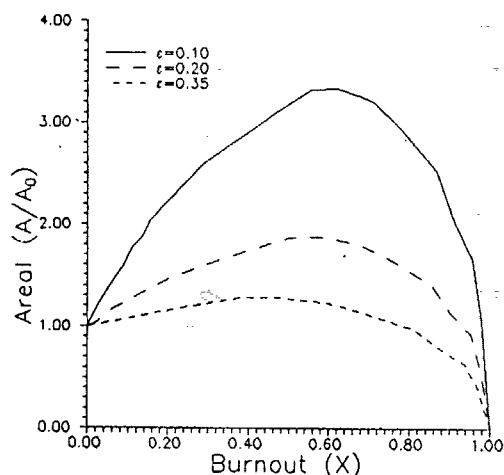
I afsnit blev beskrevet en numerisk bestemmelse af areal som funktion af porøsitet, af et overlappende cylinder system. Man kan direkte anvende den fundne $A(c)$ funktion, med substitutionen $c' = 1 - c$, og lade c' løbe fra c_0 til 1. Således bestemmes arealudviklingen for den inverterede kugle model (figur 3.13).

3.5 PERKOLATIONSMODELLER

3.5.1 Kort om perkolation

Perkolationsteori (engelsk 'percolation'=nedsivning) er en relativ ny matematisk disciplin, der i det seneste tiår er anvendt til beskrivelse af så forskellige ting som ilt penetring af kul/koks partikler, dannelse af huleformationer og nedsivning af grundvand [4, 28, 29, 48].

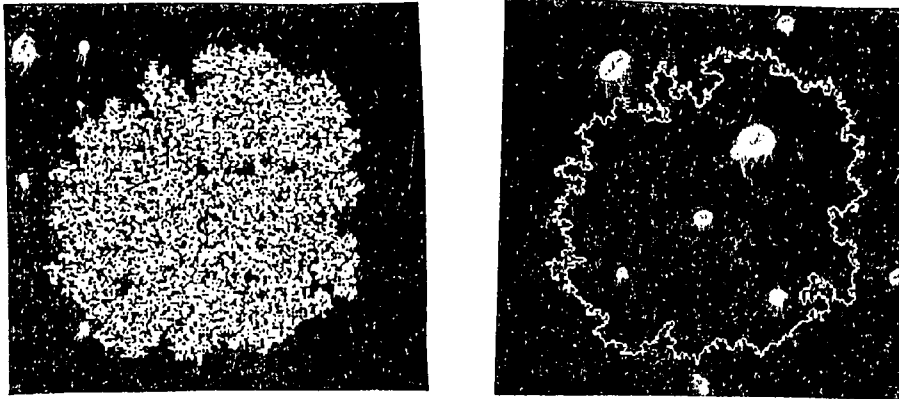
Det matematiske perkolationsproblem er simpelt at formulere. Lad der være givet et uendeligt d -dimensionalt gitter af punkter, hver med n nabopunkter. Hvert punkt har en sandsynlighed p for at være besat, og sandsynlighed $1 - p$ for at være ubesat. To besatte punkter er del af samme **aggregat**, hvis de er forbundne med en ubrudt kæde



Figur 3.13: Numerisk arealudvikling for inverteret kugle model, for forskellige værdier af ϵ_0 .

af besatte punkter. Perkolationsproblemet lyder, givet p hvad er da sandsynligheden for at der findes (mindst) et uendelig stort aggregat i gitteret? Svaret er at der findes en kritisk sandsynlighed p_c , således at for $p > p_c$ er der helt sikkert et uendeligt aggregat, for $p < p_c$ er der helt sikkert ikke et uendeligt aggregat. Den kritiske sandsynlighed p_c kaldes **perkolationsstærkslen**. For et 2-dimensionelt kvadratisk gitter (4 naboer) er $p_c = 0.5928$, og for et 3-dimensionelt kubisk gitter (6 naboer) er $p_c = 0.3117$ [49]. Dette er numerisk bestemte værdier, eksakte værdier kendes kun for få gitterstrukturer (for eksempel $p_c = 0.5$ for 2-dimensionelt triangulært gitter).

Flere forsøg er gjort på at beskrive kul og koks forbrænding med hjælp af perkolations-teori [29, 38, 47]. Man forestiller sig et kubisk gitter, hvor hvert punkt er besat af carbon med sandsynlighed $1 - \epsilon$. De fremkomne perkolationsaggregater definerer koks partikler, med porøsitet ϵ . Hypotesen om at koks partiklen kan beskrives som et perkolationsaggregat, gør visse problemer, der ellers er vanskelige at behandle (og som regel ignoreres), håndterbare. Problemerne er åbning af porer og især fragmentering af partikler under forbrænding. I modellen udviklet af Mohanty *et al.* [38], har spørgsmålet om hvornår porer er åbne og hvornår partikler brækker itu, således simple svar. Poresystemet er åbent hvis $\epsilon > p_c$, da der i så fald er et uendeligt poreaggregat. Partiklen fragmenteres hvis densiteten $1 - \epsilon$ falder under perkolationsstærkslen, da partiklen i så fald ophører med at være et uendeligt perkolationsaggregat. For et kubisk gitter er $p_c = 0.3117$, og for Sintef koks er $\epsilon_0 = 0.31$. Udfra ovenstående betragtninger — der er stærk simplificerede i forhold til modellen udviklet af Mohanty *et al.* — at poresystemet er lige på kanten til at være helt åbent når forbrænding indledes, og partikel fragmenteringen sætter ind når $1 - \epsilon < 0.3117$ (svarende til $X = 55\%$). Fragmentering øger reaktionsraten, da mindre partikler har større areal/masse forhold og lettere gennemtrænges af reaktant gas.



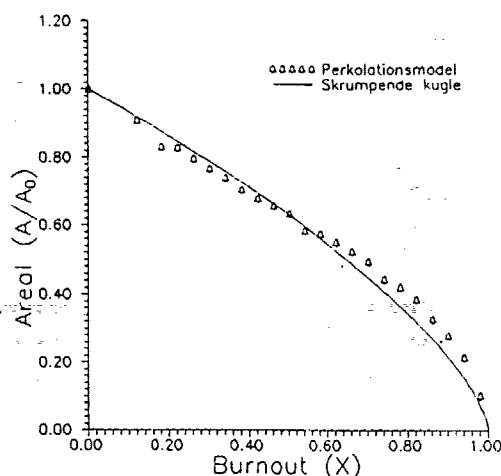
Figur 3.14: Perkolationsaggregat konstrueret med epidemi model (a), og åbne overfladepunkter (b).

3.5.2 En zone 1 perkolationsmodel

I de numeriske beregninger er aggregatet konstrueret ved en variant af Eden epidemi modellen [48], hvormed opnås en fraktal struktur der er beslægtet, men ikke identisk, med et 'ægte' perkolationsaggregat. Til at starte med er alle punkter ubesatte, undtagen et enkelt frø. I hvert tidsskridt gøres et enkelt ubesat punkt besat. Det gøres ved tilfældigt at udvælge et ubesat nabopunkt til et besat punkt. Dette punkt 'angribes' og besættes med sandsynlighed p , hvis angrebet lykkes tages et nyt skridt. Hvis angrebet mislykkes bliver punktet 'immunt', og kan aldrig siden angribes. Man må da finde et nyt nabopunkt at angribe. Der er en chance for at processen går i stå (hvis besatte punkter omringes af immune punkter), og man må da starte forfra.

Denne metode til aggregat konstruktion har både fordele og ulemper. Den primære fordel er at man får dannet éet sammenhængende aggregat, uden at skulle bestemme hvilke punkter der tilhører samme aggregat, hvilket simplificerer computer programmeringen. Den største ulempe er at det er mere tidskrævende at udvælge naboer og angribe dem, end blot at kaste terning om et givet punkt er besat eller ej.

Beregninger er foretaget med et 200x200 kvadratisk gitter, med $p = 0.7$. Der opnås relativt kompakte aggregater, hvis åbne overflade næsten er identisk med den ydre overflade (figur 3.14). (Den åbne overflade udgøres af alle de besatte punkter, fra hvilke man gennem en ubrudt kæde af ubesatte punkter kan vandre ud af aggregatet.) Når et aggregat er dannet, bestemmes massen (antal besatte punkter) og det åbne overflade areal (antal åbne overfladepunkter). I et enkelt tidsskridt gøres alle åbne overfladepunkter ubesatte, og massen og arealet bestemmes påny. Således fortsættes indtil alle punkter er ubesatte, derefter kan man plotte A mod X . Figur 3.15 viser et sådan plot,



Figur 3.15: Arealudvikling for perkolationsmodel.

midlet over 200 aggregater. I figuren er til sammenligning plottet arealudviklingen for en skrumpende kugle (stiplet linie). Plottet svarer rimeligt godt til udviklingen for en kugle. Det skyldes kompaktheden af aggregatet, der næsten reducerer problemet til det for en skrumpende kugle. Der åbnes godt nok porer efterhånden som man skræller den åbne overflade af, men porene er små og isolerede og det bidrager ringe til det totale åbne overfladeareal. En egentlig udhuling af aggregatet finder ikke sted.

Det har været udenfor dette projekts tidsramme, at ekstendere modellen til et 3-dimensionelt kubisk gitter. Det er ærgeligt, da der er grund til at tro at en helt anden arealudvikling ville iagttages. For et kvadratisk gitter er perkolationsstærsklen 0.5928, og der skal derfor en høj startværdi af porøsitet (lavt p) til at opnå et åbent poresystem. Den lavere perkolationsstærskel for det kubiske gitter ($p_c = 0.3117$), vil imidlertid, med samme værdi for p , gøre poresystemet langt mere åbent. Med et mere åbent poresystem, kommer den åbne overflade til i højere grad at bestå af indre overflade, og der kan ske en egentlig udhuling af partiklen under forbrænding. Det er derfor muligt at man kan iagttage en arealvækst i den tidlige forbrændingsfase¹.

Når man i hvert skridt fjerner alle åbne overfladepunkter, sker det ud fra en betragtning

¹Vi har siden udført eksperimenter med 3-dimensionelle kubiske gitter, for at afgøre om en mere tilfredsstillende arealudvikling ville iagttages. Dette er ikke tilfældet, og ovenstående betragtninger er derfor ikke korrekte. Det er sandt at i 3 dimensioner består den åbne overflade næsten udelukkende af indre overflade, men det fører ikke til den ønskede vækst i overfladeareal. Når der fjernes et overfladepunkt, blotlægges andre således at de bliver en del af overfladen. Det er imidlertid meget sandsynligt at de allerede før fjernelsen var overflade punkter, og deres blotlæggelse fører derfor ikke til arealvækst. I 3 dimensioner har hvert punkt 6 naboer, og sandsynligheden for at et besat punkt er et overfladepunkt er $1-p^6$. Denne sandsynlighed er meget tæt på 1, hvorfor man kan betragte alle besatte punkter som overflade punkter. Er dette tilfældet vil arealet som funktion af udbrændingsgrad er en lineært aftagende funktion.

om ensartet lokal reaktionsrate overalt i partiklen (det vil sige zone 1, konstant O_2 koncentration). Andre metoder må anvendes hvis man vil simulere zone 2 reaktioner. En mulig metode er følgende: Slip et reaktant gas molekyle i et gitterpunkt fjernt fra aggregatet. Lad molekylet lave *random walk* ved hver tidsenhed at foretage et skridt til et tilfældigt udvalgt nabopunkt. Hvis molekylet kommer til et besat punkt, er der mulighed for reaktion. Med en given sandsynlighed p' indtræffer reaktionen, og det besatte punkt gøres ubesat, og et nyt molekyle slippes. Ellers vandrer molekylet videre. På denne måde kan man inkludere at visse overfladepunkter (de ydre) er meget nemmere at nå for reaktant gassen, og der opbygges en reaktant gas koncentrationsvariationer gennem aggregatet. (Reaktant gas koncentrationen i et punkt er sandsynligheden for at det vandrende molekyle, på et givet tidspunkt, befinder sig i netop det punkt.

Den modsatte proces af den skitserede, kendes som diffusions begrænset aggregation, og er intensivt studeret [4, 48, og kilder deri]. Her starter man med et enkelt besat frø. Et molekyle slippes og vandrer indtil det rammer et besat punkt. Da vil det med sandsynlighed p' (normalt sættes $p' = 1$), klistres fast og selv blive et besat punkt, hvorefter et nyt molekyle slippes. På denne måde vokser et dendritisk aggregat frem.

Den beskrevne metode er anvendt af Meakin og Deutch [34] (som betegner den **diffusions begrænset annihilation**), til at studere overfladeudvikling. De har kun betragtet tilfældet $p' = 1$, og finder at processen har en 'afslibende' effekt. Selv irregulære overflader vil med tiden udjævnes, og blive glatte flader. Fremspring og lignende er mest udsatte for molekyle bombardement (da de har flere ubesatte naboer), og er derfor, for $p' = 1$, de første der forsvinder. Blonder [8] har benyttet metoden til simulering af overfladeætsning, og finder for $p' < 1$ at ikke-trivielle irregulære overflader kan dannes ud fra oprindeligt glatte overflader.

3.6 GENERALISERING TIL ZONE 2 REAKTIONER

3.6.1 Pore diffusion

Bhatia-Perlmutter modellen beskriver udmærket forbrændingsforløbet og areal udviklingen for en zone 1 reaktion, hvor reaktionsraten er meget lav og der følgelig opbygges en konstant reaktant gas koncentration over koks partiklen. Mens vi tidligere har kunne ignorere spørgsmålet om diffusion af reaktant og produkt gas gennem porekanalerne (der har været 'masser af tid' til at udjævne koncentrationsforskelle), skal vi nu generalisere de opnåede resultater til at inkludere zone 2 processer for hvilke diffusionsproblematikken bliver af vital betydning.

Vi har i afsnit 2.2.3 kort berørt problematikken, da vi indførte Thiele modulet og beregnede koncentrationsprofiler. På det tidspunkt arbejdede vi dog blot med en 'effektiv' diffusionkonstant, hvis afhængighed af poregeometri, tryk og temperatur ikke nærmere specificeredes.

I en gas diffunderer molekylerne når de spredes ved kollision, og diffusionskonstantens tryk og temperatur afhængighed er givet ved

$$D_{bulk} \propto \frac{T^{3/2}}{P}. \quad (3.41)$$

Ved diffusion i porer under typiske forbrændingsforhold, er gasmolekylernes middelfri vejlængde større end koks porenes typiske diameter, og man er derfor berettiget til at ignorere kollisioner gasmolekylerne imellem og alene betragte kollisioner mellem gasmolekyler og porevægge. Denne type diffusion kendes som **Knudsen diffusion**. Praktisk taget alle studier af pore diffusion tager udgangspunkt i Knudsen diffusion. Idet vi ignorerer kollision mellem gasmolekyler bliver diffusionskonstanten tryk uafhængig. Under antagelse af at porene er ideelle cylindere med radius r er diffusionskonstanten givet ved

$$D_K = \frac{2r}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (3.42)$$

hvor M er molvægten af den diffunderende gas.

For andre poregeometrier end cylindere, kompliceres problemet væsentligt, og ingen simple udtryk for D kendes. Desuden er grænseområdet mellem Knudsen diffusion og 'normal' diffusion noget låget, og en række udtryk der indeholder (3.41) og (3.42) som grænsetilfælde er foreslået. Vi benytter Youngkvist's resultat [9, 30, 45]

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{bulk}} + \frac{1}{D_K}. \quad (3.43)$$

For diffusion gennem porer hvis radier er sammenlignelige med molekulære dimensioner — **konfigurationsdiffusion** — kræves særlige teknikker, som vi ikke nærmere vil behandle. Endelig skal det nævnes at massetransport kan finde sted ved overflade vandring. Gas molekyler der adsorberes på porevægge udviser stor mobilitet, og kan bidrage til den totale diffusion. Dette bidrag er *meget* vanskeligt at vurdere, og ignoreres som regel.

Da porene generelt udhules øges deres radier og diffusionskonstanten øges under forbrændingsprocessen. Denne effekt er vanskelig at håndtere, og vi vil ignorere den ved alene at arbejde med en varierende *effektiv* diffusionskonstant. Den effektive diffusionskonstant skal tage højde for at kun en begrænset del af partikel volumen (nemlig porøsiteten ϵ) er tilgængelig for diffusion, og at alle afstande i partiklen effektivt forøges (som givet ved labyrint faktoren τ). Den effektive diffusionskonstant er således

$$D_e = \frac{\epsilon}{\tau} D. \quad (3.44)$$

Hvis porene varierer i radius opstår der øget modstand mod diffusion, hvilket kan beskrives ved en empirisk **flaskehalsfaktor** γ ($\gamma \geq 1$), hvormed opnås

$$D_e = \frac{\epsilon \gamma}{\tau} D. \quad (3.45)$$

Til beregninger er benyttet (3.44), hvormed γ betragtes som absorberet i labyrint faktoren τ .

Mens porøsiteten ϵ direkte kan relateres til udbrændingsgraden ved

$$X_{bo} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0}, \quad (3.46)$$

er det vanskeligere at behandle labyrint faktoren. I et klassisk studie af problemet antager Wheeler [53] at porene udgøres af cylindere med identisk længde og radius. Hvis de i gennemsnit danner vinklen 45° med den ydre partikel overflade, opnås en konstant labyrint faktor $\tau = \sqrt{2}$. Dette forekommer imidlertid at være en oversimplificering. Porene er snarere bugtede kanaler hvis hjørner 'afslibes' under forbrændingsprocessen. Denne 'retten ud' af porene, kombineret med nedbrydning af de vægge der adskiller porene, bidrager til en aftagende labyrint effekt, således at $\tau \rightarrow 1$ for $X \rightarrow 1$. Vi vil istedet benytte resultatet af Wakao og Smith's **mikromakro pore model** [30]. I denne antages at porene radier kun kan antage to værdier, en relativ lille og en relativ stor. Det er tilnærmelsesvis tilfældet for partikler sammenpresset af pulver (mikroporene er porene i pulverkornene, mens makroporene er hulrummet mellem sammenpressede pulverkorn), men en lignende porefordeling ses også i visse kultyper. Wakao og Smith's opnåede det simple udtryk for labyrint faktoren

$$\tau = \frac{1}{\epsilon}. \quad (3.47)$$

Selvom mikromakro antagelsen ikke er strengt opfyldt, er (3.47) stadig en rimelig approksimation, der kan antages at lede til et tilnærmelsesvis korrekt forbrændingsforløb.

3.6.2 Model udvikling

Vi tager udgangspunkt i kontinuitetsligningen (2.34), men vil betragte areal per volumen A_i og porøsitet ϵ som lokale dynamiske størrelser, der varierer over partikel og tid. Ligningen er

$$\frac{dF}{dr} + 4\pi r^2 A_i r_i = 0, \quad (3.48)$$

hvor flowet F er givet ved

$$F = -4\pi r^2 D_\epsilon \frac{\partial C}{\partial r}. \quad (3.49)$$

Idet vi indsætter (3.49) i (3.48) og omskriver til dimensionsløse størrelser $\Gamma = C/C_s$ og $\rho = r/r_p$, opnås (sammenlign med (2.36))

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} + \frac{2}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho} - \phi^2 \Gamma^n = 0, \quad (3.50)$$

hvor det lokale Thiele modul er

$$\phi^2 = \frac{r_p^2 A_i k_i C_s^{n-1}}{\epsilon^2 D}. \quad (3.51)$$

Givet porøsiteten $\epsilon = \epsilon(r)$ til et tidspunkt, kan vi ud fra (3.50) bestemme koncentrationsprofilen $\Gamma(r)$. For konstant porøsitet er løsningen givet ved (2.40). Vi skal nu bestemme porøsitetens dynamiske udvikling.

En skal med radius r og tykkelse dr indeholder massen

$$m = 4\pi r^2(1 - \epsilon)\sigma dr. \quad (3.52)$$

Masseændringen i skallen er

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 A_i r_i. \quad (3.53)$$

Kombineres (3.52) og (3.53) opnås

$$-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \frac{A_i r_i}{(1 - \epsilon)\sigma} = -\frac{1}{1 - \epsilon} \frac{\partial(1 - \epsilon)}{\partial t} = \frac{1}{1 - \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial t}. \quad (3.54)$$

Heraf udledes

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \epsilon^2 \Gamma^n \phi^2 \xi, \quad (3.55)$$

hvor

$$\xi = \frac{DC_s}{r_p^2 \sigma}. \quad (3.56)$$

ξ er en model parameter, der er konstant under udbrændingen.

Grænsebetingelserne for (3.50) og (3.56) er

$$\Gamma = 1, \quad \text{for } \rho = 1, \quad (3.57)$$

$$\epsilon = \epsilon_0, \quad \text{for } t = 0, \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \rho} = 0, \quad \text{for } \rho = 0. \quad (3.59)$$

Første grænsebetingelse er trivielt opfyldt, den anden er antagelsen om indledningsvis ensartet porøsitet gennem partiklen og den sidste er en konsekvens af at der intet flow er gennem partikel centret.

Modellen er først fuldendt når vi kan beregne lokal udbrændingsgrad X og areal A_i , og knytte de lokale størrelser til ditto globale. Lokal udbrændingsgrad er givet ved

$$X = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0}. \quad (3.60)$$

Cylindriske eller sfæriske porer skærer en tynd skal som ellipser, der vokser under forbrændingen. Under antagelse af at cirklerne er små og jævnt fordelt over skallen, er det statistiske Bhatia-Perlmutter argument gyldigt og det lokale areal udvikles i overensstemmelse med

$$A_i = A_{i0}(1 - X)\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}. \quad (3.61)$$

De tidligere udtrykte betæneligheder ved Bhatia-Perlmutter modellen, gælder også stadig, og man kunne erstatte (3.61) med et andet udtryk, for eksempel med en empirisk arealfunktion.

Ud fra (3.51) og (3.61) bestemmes det lokale Thiele modul til

$$\phi^2 = \phi_0^2 \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}. \quad (3.62)$$

De globale størrelser er middelværdier af lokale størrelser over partiklen. Således er udbrændingsgraden

$$\bar{X} = 3 \int_0^1 r^2 X(r) dr, \quad (3.63)$$

og overflade arealet

$$\bar{A}_i = 3 \int_0^1 r^2 A_i(r) dr. \quad (3.64)$$

3.6.3 Numerisk løsning af model ligninger

Den udviklede model er studeret numerisk, ved et til lejligheden udviklet Pascal computer program. Forbrændingsforløbet, det vil sige X som funktion af tid og reaktionsraten som funktion af X afhænger af 5 modelparametre der alle kan beregnes ud fra eksperimentelle data. Parametrene er

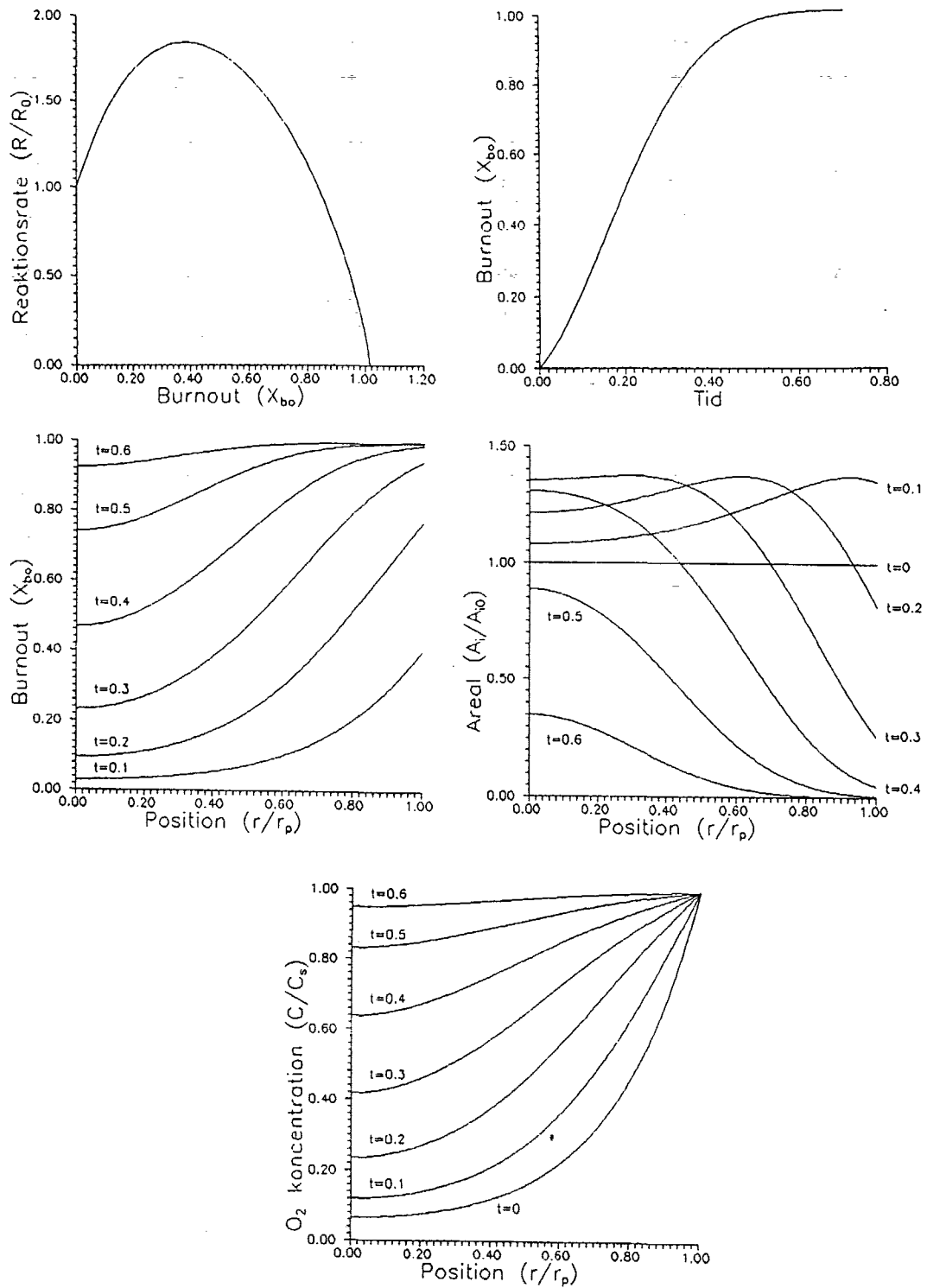
- Reaktionsordnen n ,
- Startværdien af Thiele modulet ϕ_0 ,
- Reaktionsrate parameteren ξ ,
- Den strukturelle Bhatia-Perlmutter pore parameter ψ , og
- Den indledende porøsitet ϵ_0 .

Før vi i næste kapitel søger at fortolke eksperimentelle data ud fra modellen, er det hensigtsmæssigt at opnå en vis fortrolig med modellens mekanik og de enkelte parametres betydning. Et typisk forbrændingsforløb er vist i figur 3.16. Her er modelleret en zone 2 reaktion, hvor ilkoncentration, udbrændingsgrad og areal varierer gennem partiklen.

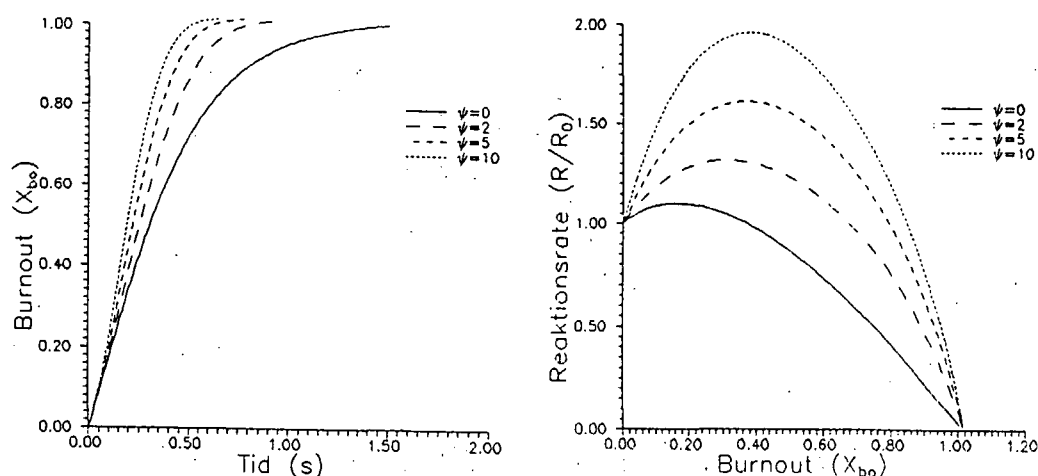
Den simpleste parameter er ξ . Af (3.55) ses at den lokale reaktionsrate er proportional med ξ . Af definitionen

$$\xi = \frac{DC_s}{r_p^2 \sigma}, \quad (3.65)$$

ses at ξ afhænger af atmosfære forhold, partikel radius, og diffusionskonstanten. Diffusionskonstanten afhænger svagt af Knudsen diffusionskonstanten, der er proportional med



Figur 3.16: Teoretisk forbrændingsforløb ($n = 1, \phi_0 = 5, \xi = 1, \psi = 8, \epsilon_0 = 0.3$).

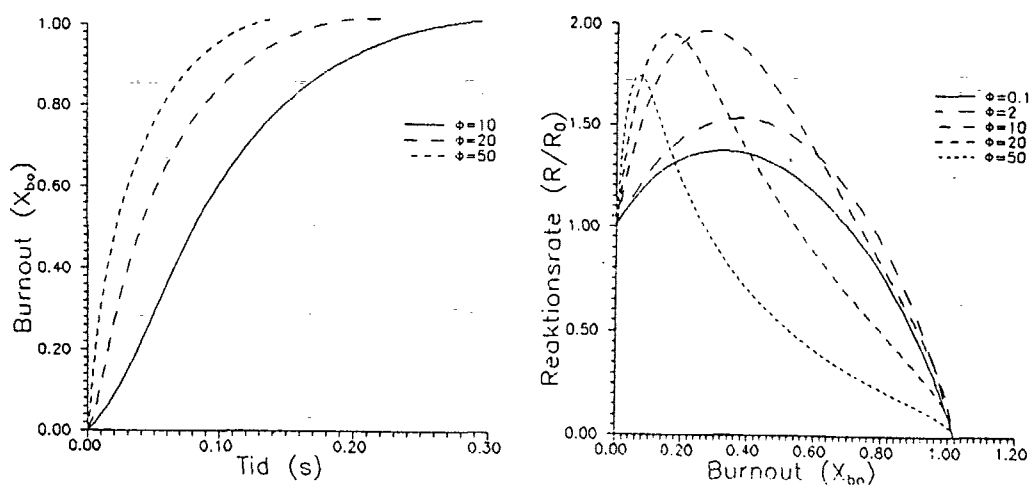


Figur 3.17: Forbrændingsforløbets afhængighed af ψ ($n = 1$, $\phi_0 = 5$, $\xi = 1$, $\epsilon_0 = 0.3$).

middel poreradius, og kun der i gennem er ξ afhængig af den indre porestruktur. Følgelig er ξ næsten uden indflydelse på areal udviklingen under forbrændingen, og er hovedsagligt af betydning for den totale reaktionsrate, således at højere ξ giver hurtigere udbrænding.

ψ er af stor betydning for udviklingen af det lokale areal, på den måde at en høj værdi af ψ betyder at arealet tiltager voldsomt under forbrændingen, før det endelig aftager i de sidste faser (figur 3.8). Der i gennem får ψ betydning for forbrændingsforløbet. En stærk vækst i areal betyder i sig selv en forøget reaktionsrate, hvilket forstærkes af at de ydre partikel lag hurtigt når en åben struktur (høj porøsitet), og derfor udviser mindsket modstand mod ilt diffusion, hvormed ilt koncentration hurtigere vokser i de dybere lag. Resultatet er et øget effektivt areal, hvorfor større ψ betyder hurtigere forbrænding. Samtidig forskydes reaktionsratens maksimum mod højere udbrændingsgrader med voksende ψ , som i Bhatia-Perlmutter modellen. I Bhatia-Perlmutter modellen reaktionsraten intet maksimum for $\psi \leq 2$, mens der i figur 3.17 er et maksimum for alle værdier af ψ . Det skyldes diffusionseffekten, altså at ilt indtrængningen i porene øger det effektive areal påtrods af at forbrændingen mindsker det lokale areal. Konklusionen holder naturligvis ikke for en 0'te ordens hvor diffusionsproblemet er irrelevant, eller for små værdier af Thiele modulet hvor ilt koncentrationen er konstant (hvor vi nærmer os Bhatia-Perlmutter modellen).

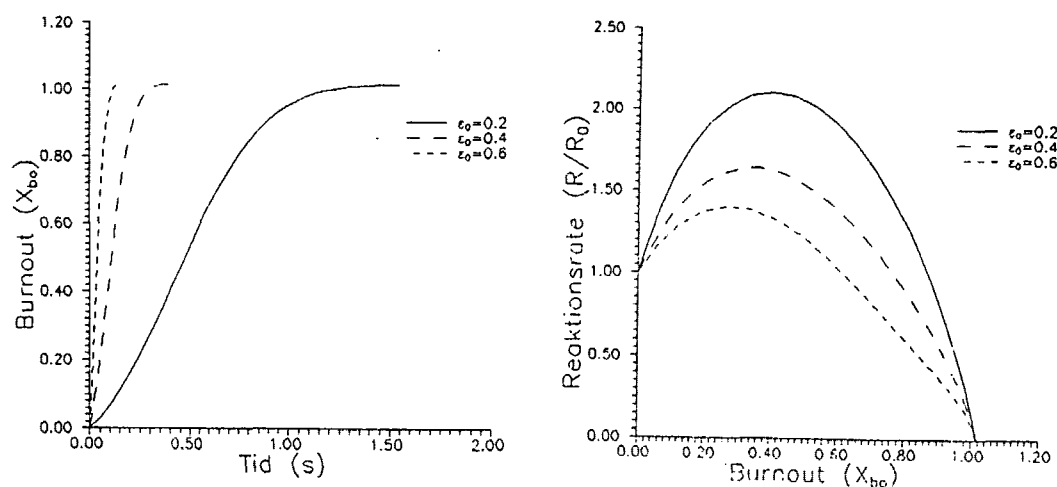
Den mest kritiske af alle parametre er Thiele modulet ϕ_0 . Thiele modulet angiver forholdet mellem diffusions- og reaktionsrate, og er dermed afgørende for hvilken zone forbrændingen sker i. For meget små værdier af Thiele modulet konvergerer modellen mod Bhatia-Perlmutter modellen (zone 1). For højere værdier af Thiele modulet, opbygges en ilt koncentrationsprofil og forbrænding sker hovedsageligt i en ydre skal (zone 2). For meget store værdier af Thiele modulet er forbrændingen totalt diffusionsbegrænset (zone 3), og man nærmer sig grænsen for modellens troværdighed. Under de



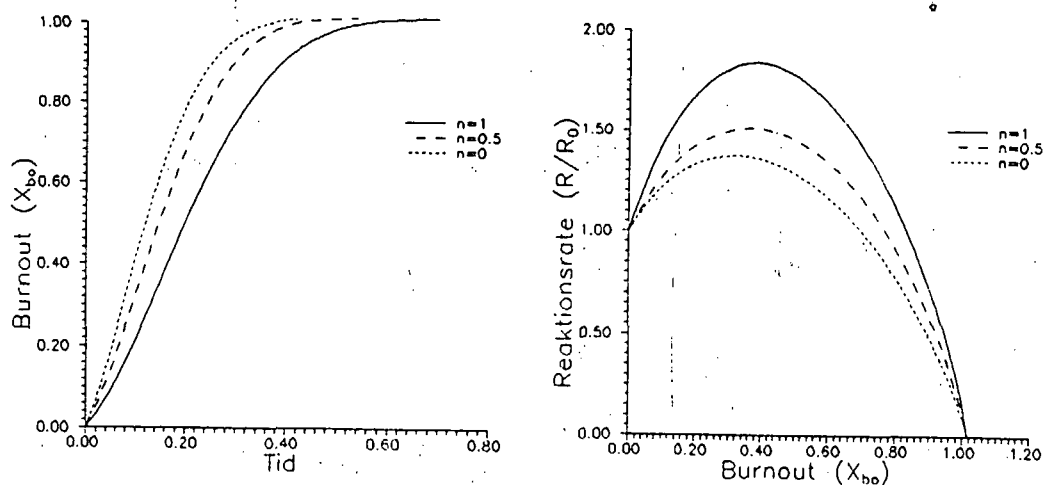
Figur 3.18: Thiele modulets betydning for forbrændingen ($n = 1$, $\xi = 1$, $\psi = 8$, $\epsilon_0 = 0.3$).

forhold sker forbrændingen i en ekstremt tynd ydre skal, og man er ikke berettigede til at ignorere forbrænding fra den ydre overflade og aftagende partikelradius. En zone 2 reaktion er meget hurtigere end en zone 1 reaktion, og reaktionsraten vokser derfor hurtigt med voksende Thiele modul. Samtidig forskydes reaktionsratens maksimum mod lavere udbændingsgrader, idet forbrændingen, med voksende ϕ_0 , sker i relativt tynde skaller.

Porøsiteten ϵ_0 har flere virkninger. En høj værdi af ϵ_0 kan på en gang formindske Thiele modulet en smule (partiklen bliver mere åben for ilt diffusion), men fremfor alt øge reaktionsraten. Endelig vil høj porøsitet, som i Bhatia-Perlmutter modellen,



Figur 3.19: Forbrændingsforløb for forskellige værdier af ϵ_0 , ($n = 1$, $\phi_0 = 0$, $\xi = 1$, $\psi = 0$).



Figur 3.20: Forløbets afhængighed af reaktionsorden n , ($\phi_0 = 5$, $\xi = 1$, $\psi = 8$, $\epsilon_0 = 0.3$).

betyde lavere maksimum i relativ reaktionsrate og forskydning af maksimum mod lavere udbrændingsgrader.

Den sidste parameter er reaktionsordenen n . En lav værdi af n betyder hurtigere reaktion, på grund af mindsket afhængighed af diffusionsraten af reaktant gas. Der bliver simpelthen et større effektivt areal til rådighed for reaktionen (for $n = 0$ er effektivt areal = totalt areal). Det betyder forskellige udviklinger i reaktionsrate. For lavt n er det effektive areal stort når forbrændingen indledes, og der vil ikke observeres nogen væsentlig forøgelse i reaktionsrate. For højt n er det effektive areal og reaktionsraten imidlertid relativt lav til at starte med, og kan derfor vokse voldsommere efterhånden som reaktant gas diffunderer ind i partiklen. Maksimum for relativ reaktionsrate er derfor størst for $n = 1$.

Kapitel 4

EKSPERIMENTELLE RESULTATER

4.1 ISOTERM FORBRÆNDING

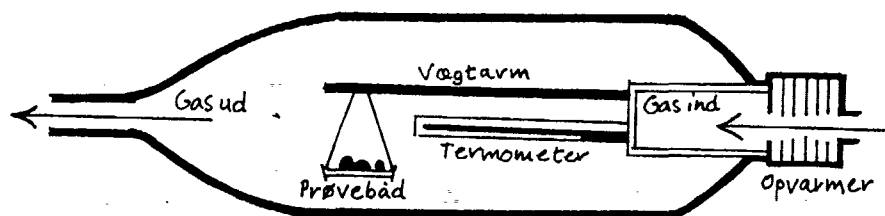
4.1.1 Apperatur og eksperimentel procedure

Termogravimetrisk analyse (TGA) er udført på alle 6 størrelsesgrupper Sintef koks (tabel 1.3), med et DuPont 2000 termoanalyse apparat. En prøve på 10-20 mg anbringes i en båd, hvis masse kontinuerligt vejes. Prøvekammeret opvarmes i helium eller kvælstof atmosfære, indtil den ønskede temperatur opnås. I opvarmningsfasen observeres et lille massetab, på grund af fordampning af fugt fra prøven. Herefter skiftes gas til en 80 mol% helium og 20 mol% O₂ blanding, og forbrændingen indledes. Under forbrændingsforløbet tilføres løbende gas (90-100 ml/min), for at sikre en konstant O₂ koncentration i prøvekammeret. Data opsamles af en computer og lagres på disk. Således opnås en datastrøm med værdier af prøvemassen målt 6 gange i minuttet.

Ud fra de lagrede værdier for massen beregnes udbrændingsgrad X , og reaktionsrate dX/dt . Det kræver at massen omregnes til daf (dry-ash-free) basis, og dermed en bestemmelse af fugt- og askeindhold i den oprindelige prøve. Dette er gjort på følgende vis: En prøvemængde på 1-2 gram afvejes og hensættes i varmeskab ved 115°C i 45 min. Herefter vejes den og massetabet som følge af fordampning bestemmes. For at sikre at prøven ikke indeholde yderligere fugt, hensættes den i endnu 30 min i varmeskabet, og det noteres om der indtræder yderligere massetab; er det tilfældet gentages proceduren. Derefter brændes prøven i muffelovn ved 815°C i atmosfærisk luft, indtil total udbrænding opnås. Prøverne har opholdt sig 1 t 45 min i muffelovnen og er derefter vejjet. For at sikre at total udbrænding er opnået foretages en kontrol vejning efter endnu 30 min ophold i muffelovn. Den resterende masse er aske. Forholdet mellem massen af fugt og aske, og den oprindelige masse, giver fugt- og askeindholdet i %.

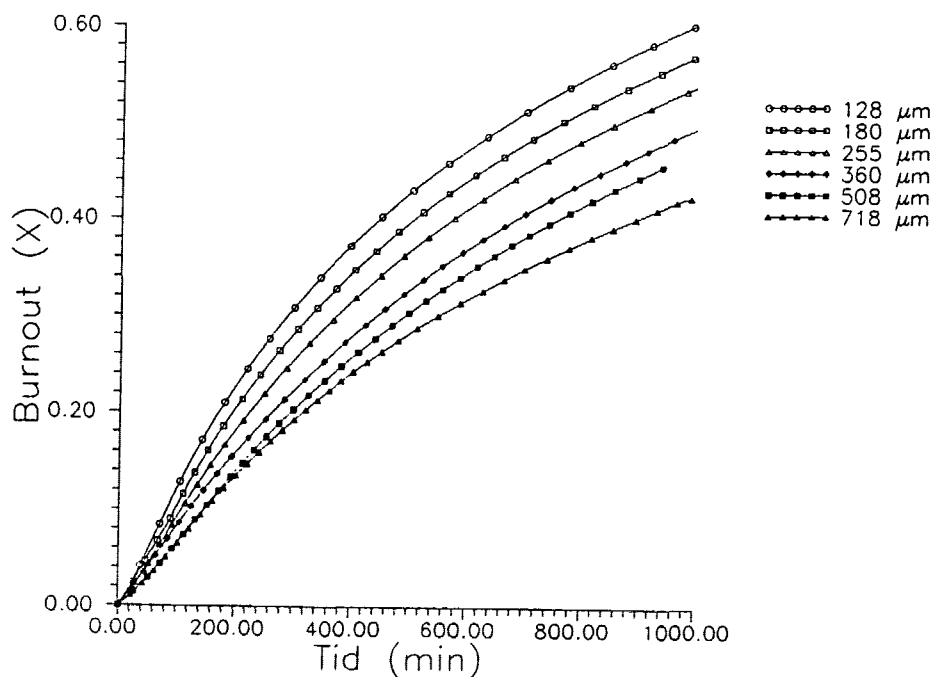
Fugtindholdet er bestemt til $0.54 \pm 0.17\%$, mens askeindholdet er $11.60 \pm 0.69\%$. Til sammenligning angiver Hustad *et al.* [24] fugtindhold til 0.5%, og askeindhold til 10.5%.

Koks partiklerne er udbrændt ved to temperaturer. En serie ved lav temperatur — 500°C — er udført for at studere zone 1 processer, mens en serie er udført ved højere temperatur — 700°C — for at studere mulige zone 2 effekter. Reproducerbarheden er god; gentagelse af forsøg leder maksimalt til en afvigelse i $X(t)$ på cirka 10% ved 500°C, og mindre ved 700°C. En lignende afvigelse rapporteres af Su og Perlmutter [50].

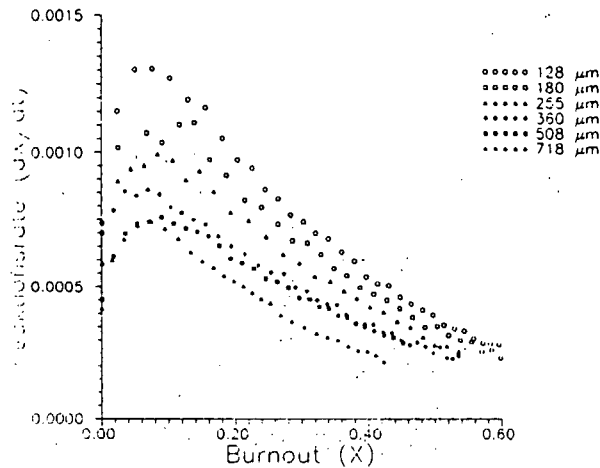


Figur 4.1: Skematisk tegning af termogravimetrisk analyse apparat.

Ved analyse af forbrændingsforløb er det nødvendigt at vide præcis hvornår forbrændingen indledes, for at kunne fastsætte indledende masse og reaktionsrate. Det er derfor nødvendigt med et diskret gasskifte. I praksis kan det ikke gøres, og en præcis fastsættelse af starttidspunkt for forbrændingen kan ikke gennemføres. På grundlag af prøvekommerets størrelse og gas tilførslen vurderes det at skiftet fra helium til ilt holdig gas, tager omkring 2 minutter. I forbindelse med gasskiftet observeres desuden en svag masseændring (formodentlig på grund af ændret opdrift af prøvebåd), og temperatur fluktuation (maksimalt 10 K, på grund af ændret varmekapacitet af gassen), hvilket gør registrering af massetab problematisk. Ved 500°C er dette et overskueligt problem, idet reaktionen foregår så langsomt at praktisk taget ingenting sker i løbet af gasskiftet. Ved



Figur 4.2: Forbrændingsforløb ved 500°C.



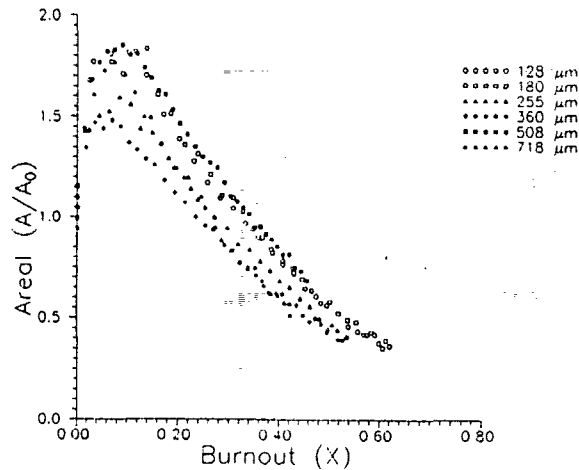
Figur 4.3: Reaktionsrate ved 500°C (dX/dt angivet i min^{-1}).

500°C har vi derfor valgt at sige at forbrændingen er indledt når 0.5% massetab er registreret, hvilket i praktisk tager mellem 2 og 10 minutter. I løbet af denne periode sker det et fuldstændigt gasskifte, og ingen problemer med fortolkning kan opstå, da $X(t)$ maksimalt kan forskydes med 0.5% fra det 'sande' forløb (det vil sige forløbet hvis et diskret gasskifte var muligt).

Ved 700°C er problemet imidlertid langt mere presserende. På grund af den stærkt forøgede reaktionsrate er der her mulighed for at der kan ske en væsentligt udbrænding (5–10%) i gasskiftningsfasen. Fortolkningen af resultaterne er derfor baseret på kontrolforsøg udført med to alternative metoder. Den første er at øge gastilførslen drastisk efter gasskifte, hvormed man hurtigt får udluftet prøvechamberet. Den anden er, som foreslået af Su og Perlmutter, slet ikke at skifte gas men udføre hele forsøget i samme ilt holdige atmosfære. Opvarmningen skal da ske så hurtigt (der er anvendt 100°C/min) at næsten ingen udbrænding finder sted inden de ønskede 700°C er nået, men der kan være problemer med at stabilisere temperaturen.

4.1.2 Forbrænding ved 500°C

Figur 4.2 viser udbrændingsgrad som funktion af tid ved 500°C, fulgt over 16 timers forløb. Det ses at små partikler brænder hurtigere, på grund af det højere areal/masse forhold. Kurverne er svagt S-formede hvilket indikerer et maksimum i den afledte (reaktionsraten). Dette bekræftiges af figur 4.3. Under antagelse af zone 1 betingelser kan figuren direkte fortolkes som arealudviklingen under forbrændingen, og er som sådan direkte at sammenligne med Bhatia-Perlmutter modellens forudsigelser. Det ses at reaktionsraten toppe ved 1.5–2 gange den indledende reaktionsrate (figur 4.4). Alle partikelgrupper ses at gennemløbe samme arealudvikling, hvilket er en stærk indikator



Figur 4.4: Udvikling i relativ reaktionsrate, som funktion af udbændingsgrad (500° C).

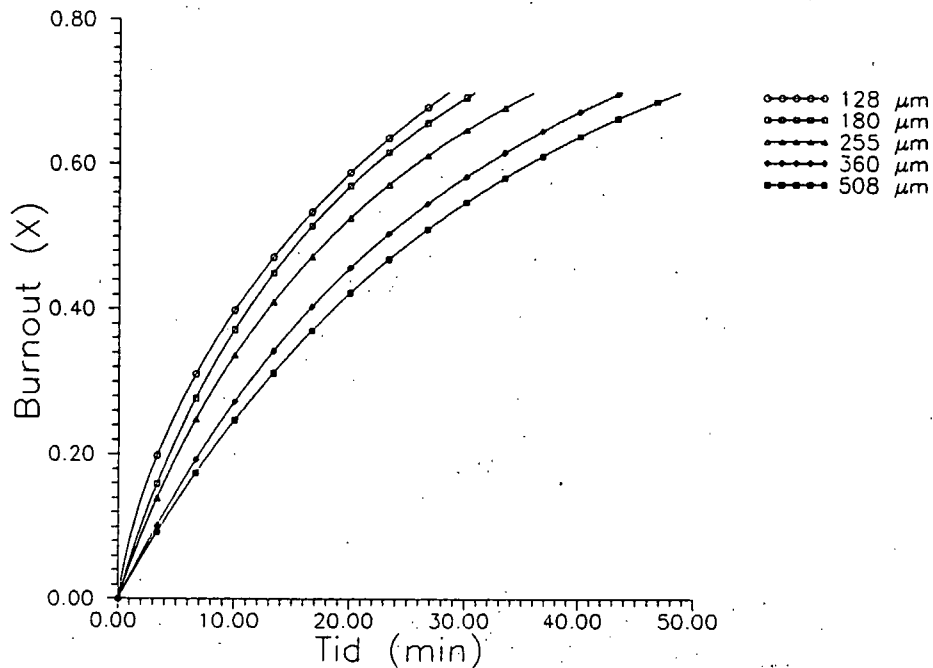
for zone 1 forbrænding. Hvis processen var zone 2 ville den store variation i partikel størrelser give anledning til tilsvarende variationer i ilt koncentrationsprofil, og dermed i arealudvikling.

Med værdier $\psi \sim 6 - 11$ (Su og Perlmutter's resultat [50]) forudsiger Bhatia-Perlmutter modellen imidlertid en anden placering af reaktionsmaksimum. Dette er det mest overraskende og karakteristiske ved målingerne; at maksimum i reaktionsrate forekommer ved relativt små udbændingsgrader (omkring 8-10%), mens mange kultyper først opnår maksimum omkring 30-50% udbænding. Denne lidt atypiske udvikling i reaktionsrate, gør det umuligt at opnå eksakte kvantitative estimater med den i kapitel 3 beskrevne model, da modellen bygger på Bhatia-Perlmutter arealudviklingen, der ikke er præcis nok for den anvendte kokstype.

4.1.3 Forbrænding ved 700°C

Forbrændingsforløbet ved 700°C er meget anderledes, på grund af en langt hurtigere reaktionsrate. (En simpel tommelfinger regel er 'minutter bliver til sekunder'). Forholdet mellem reaktionsraterne kan estimeres med et simpelt overslag. Frekvensfaktoren er proportional med $\exp(-E/RT)$, så $A_{700^\circ}/A_{500^\circ} \approx 211$, hvilket er den faktor reaktionen ved 700° vil være hurtigere hvis hele overfladen er tilgængelig for reaktionen. Det er den imidlertid ikke for en zone 2 reaktion, man kan forvente et Thiele modul $\phi \approx 3-5$, og dermed et effektivitetsmål $\eta \approx 0.2-0.33$, hvorfor reaktionen bør være omkring 45-70 gange hurtigere. I praksis er forholdet mellem reaktionsraterne cirka 65-70.

Funktionen $X(t)$ er ikke som ved 500°C S-formet, men derimod konveks (figur 4.5), hvilket indikerer en faldende reaktionsrate. Dette er illustreret i figur 4.6, der viser at reaktionsraterne er monotont faldende under forbrændingen. Billedet står i skarp kontrast



Figur 4.5: Forbrændingsforløb ved 700°C.

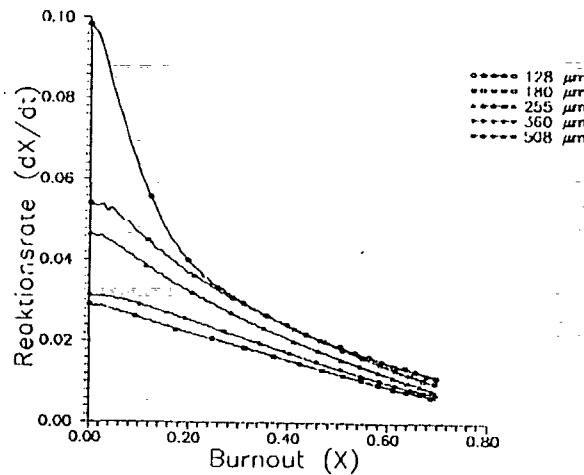
til forbrændingsforløbene ved 500°C, og indikerer at zone 2 effekter dominerer. Kurverne svarer til en partikel der brænder i en relativ tynd ydre skal, snarere end en total indre forbrænding der udhuler partiklen. Da der sker en vis udbrænding i gaskiftningsfasen skal man imidlertid være varsom med at fortolke den indledende reaktionsrate, og der ses også at være store variationer partikelgrupperne imellem. De små 128 μm partikler viser en (reproducérbar) hastigt aftagende konkav reaktionsrate, mens de øvrige partikler snarere har en konvekst aftagende reaktionsraterne. I sig selv er dette ikke inkonsistent da der ikke, som ved 500°C, er grund til at forvente samme udvikling i effektivt areal (reaktionsrate), da iltkoncentrationsprofilen varierer for forskellige partikelstørrelser.

4.1.4 Sammenligning af teori og eksperiment

En teoretisk beregning af forbrændingsforløbene med den i kapitel 3 udviklede model, kræver kendskab til en lang række parametre: Den tilsyneladende og faktiske koks densitet σ_a og σ (g/cm^3), porøsiteten ϵ_0 , overfladearealet A_{tot} (m^2/g), overflade O_2 koncentrationen C_s (g/cm^3), frekvensfaktoren A ($\text{g}^{1-n}\text{cm}^{3n-2}/\text{s}$), reaktionsordnen n og diffusionskonstanterne D , D_{bulk} og D_K .

D_{bulk} er tabuleret i litteraturen. σ_a , σ og ϵ_0 kendes fra Hustad *et al.* [23]

$$\sigma_a = 1.38 \text{ g}/\text{cm}^3, \quad \sigma = 2.00 \text{ g}/\text{cm}^3, \quad \epsilon_0 = 0.31 \quad (4.1)$$



Figur 4.6: Reaktionsrate ved 700°C (dX/dT angivet i min^{-1}).

C_s kan beregnes, idet vi har et 0.2 atm O_2 partial tryk og velkendt temperatur (der er antaget ideel gas). Reaktionsordnen n kan ikke beregnes ud fra de tilgængelige forbrændingsdata (det ville kræve måling af reaktionsrater ved forskelligt reaktant gas tryk), og sættes blot til $n = 1$. Overfladearealet A_{tot} er ukendt, og beregningerne er derfor gennemført med vidt forskelligt værdier $A_{tot} = 1, 10, 100$ og $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Frekvensfaktoren A kan ikke teoretisk beregnes, og må estimeres ud fra eksperimentelle data. I stedet for frekvensfaktoren, er det mere bekvemt at bestemme k_i , hvor

$$k_i = Ae^{-E/RT}. \quad (4.2)$$

Man finder først den totale reaktionsrate, af en prøve der forbrændes under zone 1 betingelser. Divideres med prøvens areal opnås den lokale reaktionsrate $r_i = k_i C_s^n$, og man kan da bestemme k_i . Det i beregningerne anvendte k_i , er en middelværdi over alle 6 partikelgrupper, ved 500°C.

Med kendskab til de nævnte størrelser, beregnes middel poreradius

$$\bar{r} = \frac{2\epsilon}{\sigma_a A_{tot}}. \quad (4.3)$$

Derefter kan bestemmes Knudsen diffusionskonstanten

$$D_K = \frac{2\bar{r}}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad (4.4)$$

og den totale diffusionskonstant

$$D = \left(\frac{1}{D_{bulk}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

$2r_p$ (μm)	$1 \text{ m}^2/\text{g}$	$10 \text{ m}^2/\text{g}$	$100 \text{ m}^2/\text{g}$	$1000 \text{ m}^2/\text{g}$
128	0.008	0.017	0.049	0.153
180	0.012	0.024	0.069	0.215
255	0.017	0.034	0.097	0.304
360	0.025	0.047	0.137	0.429
508	0.035	0.067	0.193	0.606
718	0.049	0.095	0.273	0.856

Tabel 4.1: Værdier af Thiele modulet, for forskellige arealer ved 500°C .

Man kan da bestemme

$$\xi = \frac{DC_s}{r_p^2 \sigma}, \quad (4.6)$$

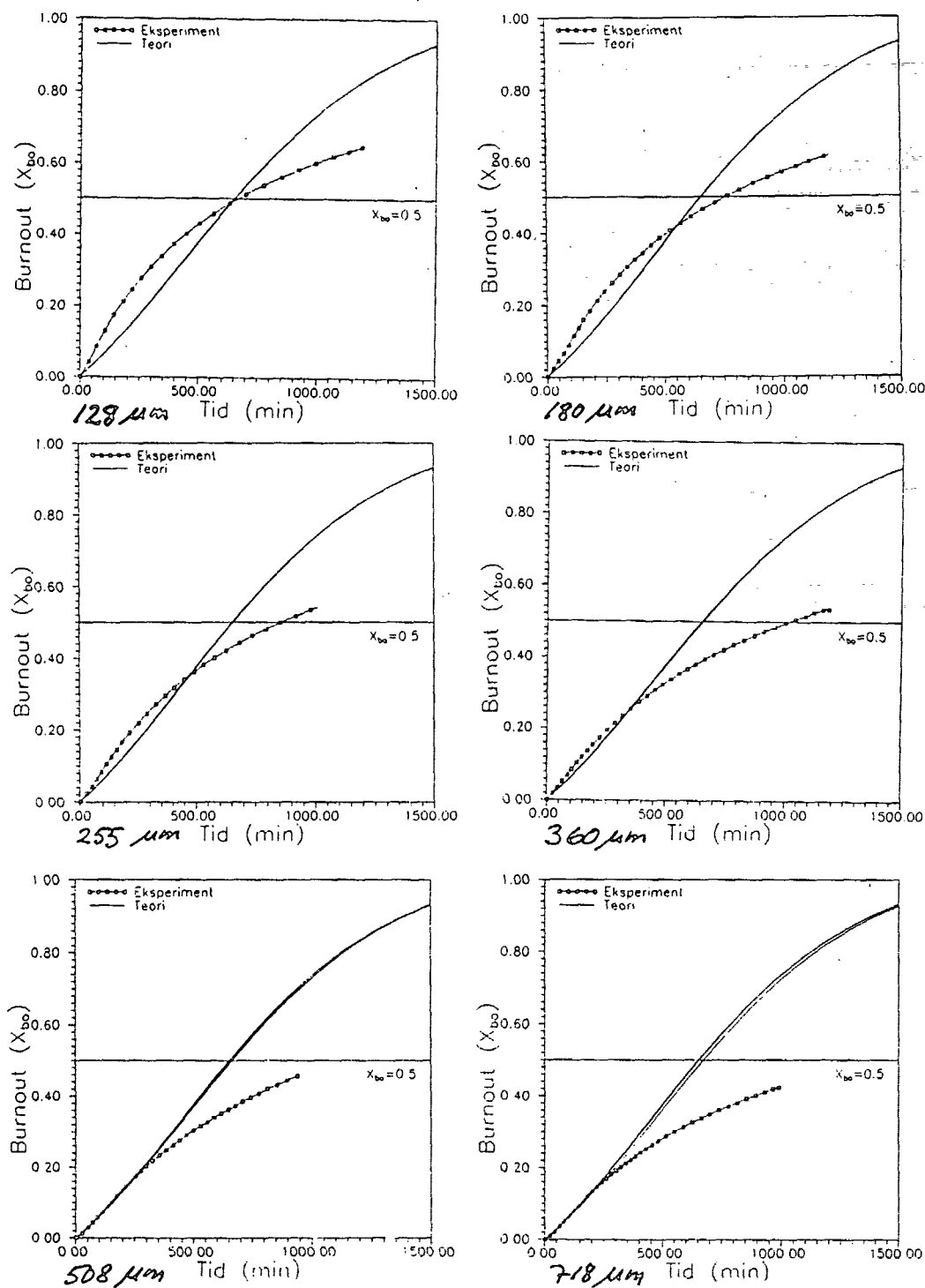
og Thiele modulet

$$\phi_0^2 = \frac{r_p^2 A_i k_i C_s^{n-1}}{c^2 D}. \quad (4.7)$$

Af modellens 5 parametre n , ϵ_0 , ξ , ϕ_0 og ψ ; kendes nu alle undtagen den strukturelle Bhatia-Perlmutter parameter ψ . ψ kan enten bestemmes ved at fitte Bhatia-Perlmutter arealudviklinger til eksperimentelle data, eller ved at måle areal og længde af poresystemet ($\psi = 4\pi L_0(1 - \epsilon_0)/A_0^2$). Ved at fitte til vor eksperimentelle forbrændingsforløb findes $\psi = 7 - 12$. I et grundigt studie af koks porestrukturer, har Su og Perlmutter både fittet sig frem til og målt ψ , og fandt henholdsvis $\psi = 7-10$ og $\psi = 6-11$. Selv hvis ψ varierer mellem for eksempel 5 og 12, har det beskeden effekt på den totale reaktionsrate. I beregningerne er anvendt en (middel)værdi $\psi = 8.5$.

Tabel 4.1 angiver de beregnede værdier af Thiele modulet ved forbrændingstemperatur 500°C , afhængigt af det valgte areal. Det ses at $\phi < 1$, hvilket svarer til zone 1 betingelser. Figur 4.7 viser en sammenligning af teoretisk beregnede og faktiske forbrændingsforløb. Teoretiske forbrændingsforløb er plottet for værdier $A_{tot} = 1, 10, 100, 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, men kurverne er næsten sammenfaldende. Kun for store partikler, giver $A_{tot} = 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ anledning til en lidt langsommere reaktion. I zone 1 kan eksperimentelle og teoretiske kurver ikke være sammenfaldende, da den teoretiske kurves afledte (arealet) er af Bhatia-Perlmutter form, hvilken vi allerede har set ikke svarer fuldstændigt til den iagttagne arealudvikling.

Et mål for den teoretiske models styrke kan baseres på en sammenligning af teoretisk og eksperimentel halveringstid $\tau_{0.5}$, hvor $\tau_{0.5}$ defineres som den tid der tager at opnå 50% udbrænding. I betragtning af det store antal usikre faktorer og simplificerende antagelser, er de teoretiske estimater fornuftige. For de små partikelgrupper er overensstemmelsen næsten total, mens vi for de store partikelgrupper undervurderer $\tau_{0.5}$ med næsten en faktor 2. Denne systematiske afvigelse kan forklares ud fra hypotesen om



Figur 4.7: Sammenligning af teoretiske og faktiske forbrændingsforløb (500°C).

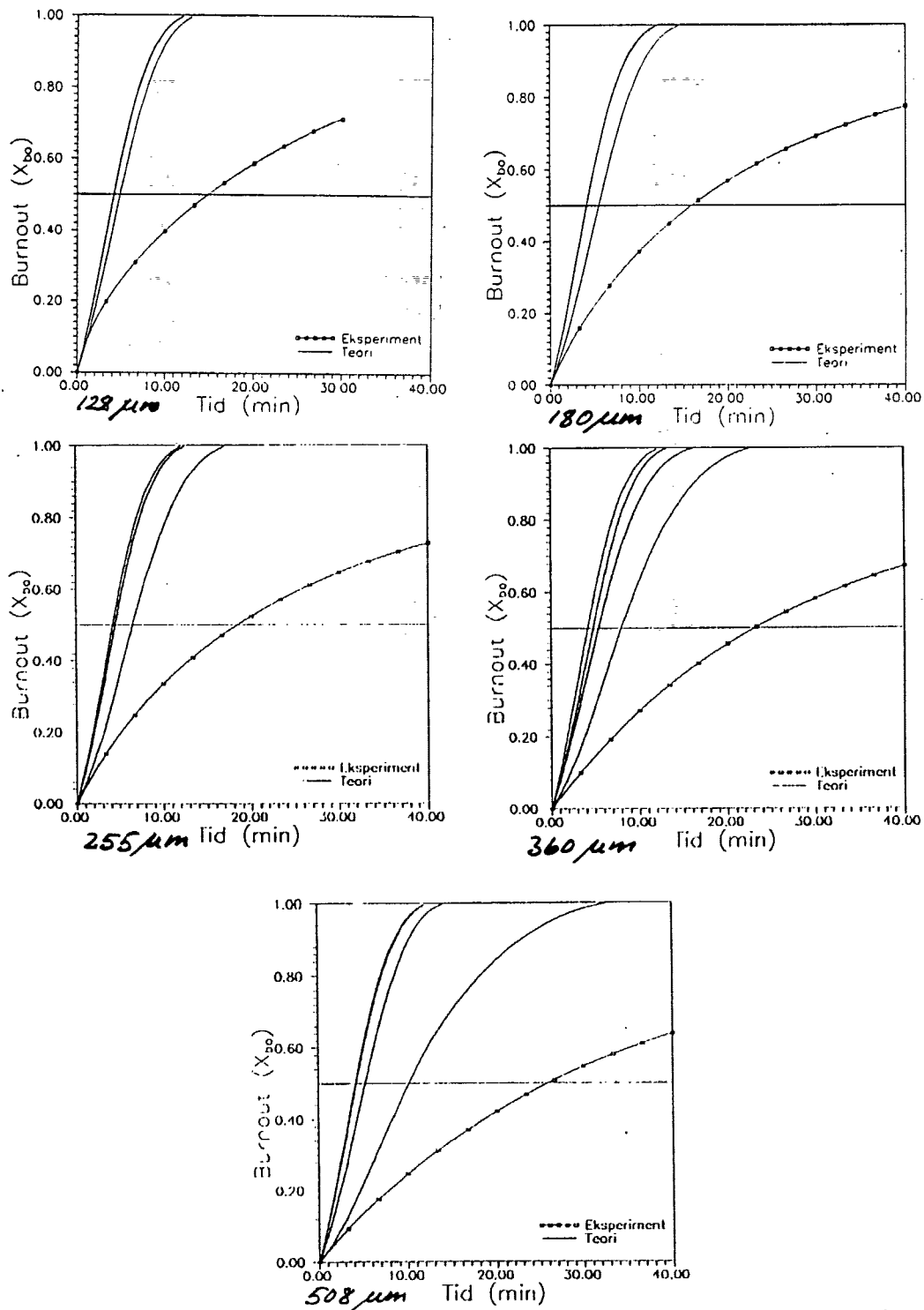
$2r_p$ (μm)	$1 \text{ m}^2/\text{g}$	$10 \text{ m}^2/\text{g}$	$100 \text{ m}^2/\text{g}$	$1000 \text{ m}^2/\text{g}$
128	0.127	0.246	0.709	2.220
180	0.178	0.345	0.997	3.122
255	0.252	0.489	1.413	4.423
360	0.357	0.691	1.994	6.244
508	0.503	0.975	2.814	8.810
718	0.712	1.378	3.978	12.452

Tabel 4.2: Værdier af Thiele modulet ved 700°C , for forskellige arealer.

at der er et areal per masse A_{tot} , der er uafhængigt af partikelradius. Sammenlign for eksempel en $128 \mu\text{m}$ og $710 \mu\text{m}$ partikel. Da den store partikel har $718/128 \approx 5.6$ gange så stor radius, har den $5.6^3 = 176$ gange så stor masse, og modellen antager implicit at den derfor har 176 gange så stort overfladeareal. Det indbærer at arealet skaleres som r_p^3 hvilket er en klart urealistisk antagelse, for en kugle ville arealet gå som r_p^2 . Mere realistisk er der en fraktal dimension D_f , $2 < D_f < 3$, hvor arealet er $\propto r_p^{D_f}$. I næste afsnit bestemmes den fraktale dimension til $D_f \approx 2.6$. Med denne værdi vil en $718 \mu\text{m}$ partikel kun have $5.6^{2.6} = 89$ gange så stort areal som en $128 \mu\text{m}$ partikel, og modellen overvurderer den store partikels reaktionsrate med en faktor $176/89 \approx 2$. Følgelig vil den teoretisk beregnede $\tau_{0.5}$ være cirka halvdelen af den faktiske, hvilket netop er den afvigelse der observeres. Hvis man indfører en fraktal dimension, vil modellens forudsigelser derfor stemme godt overens med det faktiske forløb.

Denne overensstemmelse er i sig selv ikke så forbløffende, da vi har beregnet k_i ud fra eksperimentelt bestemte reaktionsrater, og derefter benyttet den fundne værdi til forudsige selv samme reaktionsrater. Der er mange andre faktorer der også påvirker forbrændingsforløbet, men i en vis forstand har vi listet reaktionsraten ind af bagdøren, og derefter tryllet den frem. Mere overbevisende er det hvis man på baggrund af den fundne værdi for k_i ved 500°C , kan ekstrapolere til forbrænding ved 700°C , hvor der er tale om en zone 2 proces. I sammenligning mellem teori og eksperiment ved 700°C , er derfor anvendt værdien af k_i bestemt ved 500°C der kun er korrigeret gennem sin temperaturafhængighed ($k_i \propto \exp(-E/RT)$). De beregnede reaktionsrater ved 500°C fungerer derfor som 'offset' for ekstrapolationen til højere temperatur. Da offset raterne for de større partikler er overvurderede, kan man forvente at reaktionsrater for store partikler ved 700°C er særligt overvurderede, hvilket også er tilfældet.

Tabel 4.2 angiver beregnede værdier af Thiele modulet, ved 700°C . Et realistisk bud på arealet er $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$, hvilket ses at give værdier $\phi_0 \approx 2-5$. Dette er typiske værdier af Thiele modulet for zone 2 reaktioner. Figur 4.8 viser sammenligning af de teoretisk beregnede og de faktiske forbrændingsforløb. Som ved 500°C er det for de store partikler, værdien af arealet er af størst betydning, men i det hele taget observeres en større

Figur 4.8: Sammenligning af teoretiske og faktiske forbrændingsforløb (700°C).

følsomhed over værdien af arealet. Som tidligere, er det de høje værdier af A_{tot} , der giver den langsomme reaktion.

Tager man fejlen i offset reaktionsraten for de store partikelgrupper i betragtning, er der rimelig overensstemmelse mellem den teoretiske og faktiske halveringstid $\tau_{0.5}$, for store partikler. For de små partikler, undervurderer den teoretiske model imidlertid $\tau_{0.5}$ med op til en faktor 3. Det er på grænsen af det acceptable, og i hvert fald ikke fuldt tilfredsstillende. En vis tolerance overfor modellens forudsigelser bør dog udvises, på grund af de mange antagelser og fordi der ekstrapoleres fra én zone til en anden. Det formodes at fejlen hovedsagligt skyldes antagelsen om at ilt koncentrationen på den ydre overflade, er den samme som i den omgivende gas. Det holder i zone 1, men ikke i zone 2, hvor opbygges en ilt koncentrationsprofil i gasfilmen omkring partiklen. Den lavere ilt koncentration betyder en lavere reaktionsrate, hvilket der ikke er taget højde for i modellen. Problemet med gasskiftningsfasen spiller også ind. I de eksperimentelle data er $X = 0$ defineret som det tidspunkt, hvor der er sket et totalt gasskifte i TGA prøvekompartimentet. På det tidspunkt er der imidlertid allerede sket en vis udbrænding (5–10%), men den er ikke registreret idet ilt koncentrationen varierer under gasskiftet. Det er derfor muligt at den eksperimentelt målte værdi af $\tau_{0.5}$, ikke er den tid det tager at opnå 50% udbrænding, men snarere 55% eller 60%. Inklusion af disse faktorer ville betyde en indsnævring af gabet mellem det teoretiske og eksperimentelle $\tau_{0.5}$.

4.1.5 Fraktal analyse

Den fraktale dimension af Sinfek koks kan beregnes udfra de isoterme forbrændingsdata for zone 1 processer. Vi antager at partiklerne har et totalt overflade areal, der afhænger af partikel radius, som

$$A_{tot} \propto r_p^{D_f}, \quad (4.8)$$

hvor D_f er den fraktale dimension. Lad α betegne den procentdel af overfladen der udgøres af aktiv overflade. Under zone 1 betingelser er hele den aktive overflade tilgængelig for reaktant gas, og sammenhængen mellem reaktionsrate og fraktal dimension er da

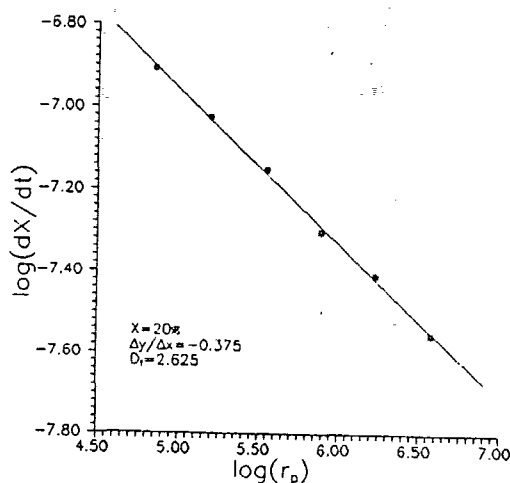
$$\frac{dX}{dt} \propto \alpha r_p^{D_f-3}. \quad (4.9)$$

Ved at plotte $\log(dX/dt)$ mod $\log(r_p)$ fås dermed en ret linie med hældning $D_f - 3$. Figur 4.3 viser dX/dt som funktion af X , for de forskellige partikelstørrelser. På grundlag af disse data er hældningen af $\log(dX/dt)/\log r_p$, bestemt for udbrændingsgrader $X = 0, 5, 10, \dots, 40\%$.

Tabel 4.3 viser de fundne værdier af D_f . Af tabellen ses $D_f \approx 2.6$, med en svag tendens til at D_f aftager med øget udbrænding. Det kan skyldes afslibning af partikler under forbrænding, men tendensen er ikke så merkant at sikre konklusioner kan træffes.

X (%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
D_f	2.66	2.67	2.63	2.63	2.63	2.63	2.60	2.58	2.59

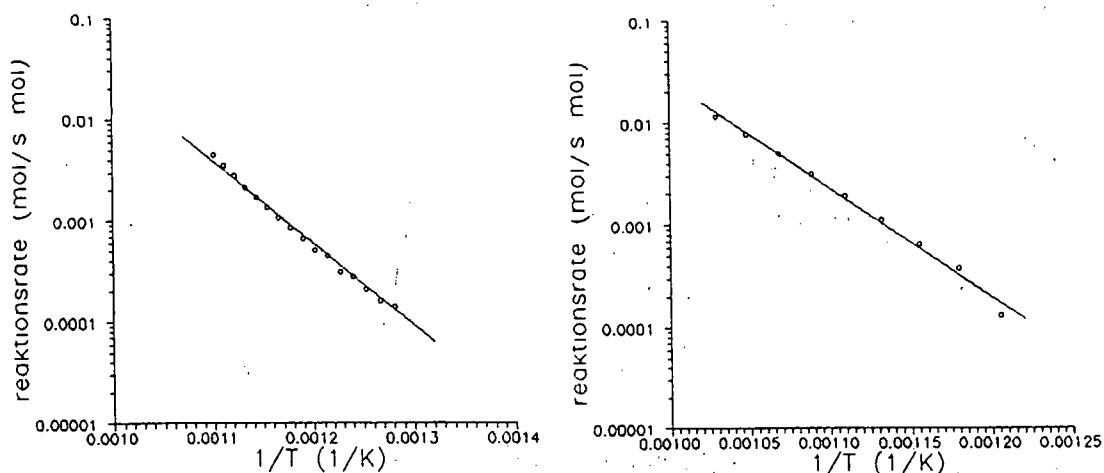
Tabel 4.3: Fraktal dimension af Sintef koks.



Figur 4.9: log-log plot til bestemmelse af fraktal dimension.

Omend litteraturen udviser en øget interesse for fraktal konceptets betydning i forbrændingsteori (og særligt for perkolationsteori), har denne forfatter kun kendskab til få opmålinger af fraktal dimension af kul og koks, og slet ingen der viser variationen af D_f med udbrændingsgraden. Avnir, Farin og Pfeiffer har rapporteret fraktale dimensioner for en lang række materialer [2, 3, 4, 13]. Tilsyneladende er hele spektret $D_f = 2 - 3$ dækket af forskellige materialer, lige fra glatte grafit flader ($D_f = 2.07$) til høj-porøse kalkholdige klippestykker ($D_f = 2.97$). For kulstøv rapporterer Avnir *et al.* $D_f = 2.33$ og $D_f = 2.52$ [3], mens der for Canmore koks angives $D_f = 2.78$ [13]. Fairbridge *et al.* [18] har analyseret Syncrude koks partikler over et bredt spektrum af størrelser (20–2000 μm), og bestemt den fraktale dimension til $D_f = 2.48$. Udfra disse værdier synes der ikke at være nogen fast dimension af kul og koks, snarere varierer D_f over forskellige kul/koks-typer, og muligvis også over ekstreme partikelstørrelse variationer.

Den fraktale dimension måles normalt med andre metoder, end den her anvendte. I denne rapport er antaget af reaktionsraten er et mål for arealet, forudsat at reaktionen sker i zone 1, hvor hele overfladen er tilgængelig for reaktionen. Arealmålinger foretages imidlertid normalt ved adsorption. Ønsker man at bestemme den fraktale dimension med adsorptionsmetoder kan det gøres på 2 måder, 1) ved adsorption på partikler af varierende størrelse, eller 2) ved adsorption på fast partikelstørrelse, men med adsorbatmolekyler af varierende størrelse. Metode 1 er den mest udbredte og svarer til den



Figur 4.10: Fit til bestemmelse af aktiveringsenergi.

ovenfor beskrevet. Med metode 2 skal man plote $\log(\text{areal})/\log(\text{radius af adsorbat molekyle})$, for at bestemme D_f . Metoden svarer til at opmåle overfladen med målestokke af varierende længde, men er i praksis vanskelig at håndtere. Det skyldes at poreflaskehalse kan afskærme en stor del af overfladearealet, for store adsorbat molekyler. Denne sigte effekt er det problematisk at måle samme overflade, med forskellige adsorbatgasser. Som tidligere nævnt, udføres der i øjeblikket adsorptionsforsøg på Sintef koks. Der er her planlagt en serie arealmålinger af de forskellige partikelstørrelser, og ved metode 1 kan den fraktale dimension bestemmes og af- eller bekræfte resultaterne i tabel 4.3.

4.2 VARIABEL TEMPERATUR FORBRÆNDING

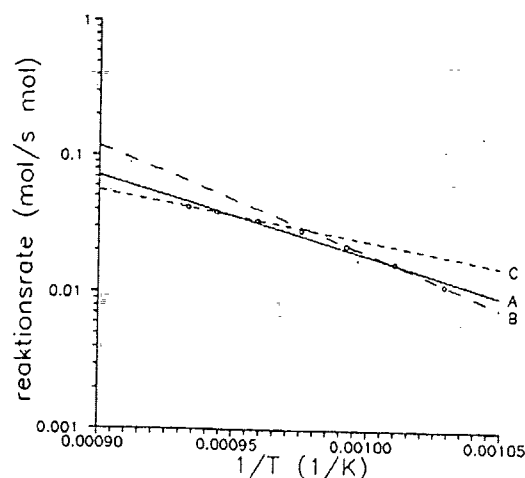
4.2.1 Beregning af aktiveringsenergi

Aktiveringsenergien E er af stor reaktionskinetisk betydning, og er en oftest rapporterede globale parametre. Tabel 2.1 giver en fyldig oversigt over aktiveringsenergier, for kul og koks. Særligt vigtige er de tidligere bestemte værdier for Sintef koks, henholdsvis 38.5 kcal/mol ved relativ lav temperatur på grænsen mellem zone 1 og 2, og 25 kcal/mol ved noget højere forbrændingstemperatur (zone 2) [23, 24].

I afsnit 2.1.2 er kort beskrevet hvorledes E kan bestemmes. Man benytter at

$$R \propto \frac{dX}{dt} \propto A_{tot} e^{-E/RT} \quad (4.10)$$

Ved at plote $\log(dX/dt)$ mod $1/T$ opnås dermed en ret linie med hældning $-E/R$ (under antagelse af A_{tot} er konstant), hvoraf E kan bestemmes.



Figur 4.11: Variation af aktiveringsenergi med temperatur.

Hvis temperatur og udbrændingsgrad varierer voldsomt er hverken aktiveringsenergien eller arealet A_{tot} imidlertid konstante. Arealet varierer med udbrændingsgrad X (som for eksempel i Bhatia-Perlmutter modellen), mens aktiveringsenergien falder med øget temperatur. Det er derfor ønskeligt med en lille variation af X og T , men temperaturvariationen skal samtidig være tilstrækkelig stor til at der kan laves et pålideligt fit.

Bestemmelse af aktiveringsenergien er sket ved TGA forbrænding af 128 og 360 μm partikler. Prøverne varmes op i iltfyldt atmosfære (sammensætning og tilførsel som ved isotherm forbrænding), i første omgang til 150°C. Når prøvens fugtindhold er fordampet, øges temperaturen med 50°C/min. Efterhånden som temperaturen øges, indledes reaktionen, men raten bliver først mærkbar omkring 450–500°C. Når temperaturen passerer 500°C indledes registreringen af dX/dt . På det tidspunkt er udbrændingsgraden X_0 (≈ 0). Under fortsat opvarmning registreres reaktionsraten, indtil der er nået en udbrændingsgrad $X_0 + 2\%$, og registreringen indstilles. På denne måde sikres at udbrændingsgraden ikke varierer med mere end 2%, og med en så lille variation kan arealet A_{tot} betragtes som konstant. Med en opvarmning på 50°C/min kan man dække temperaturintervallet fra 500°C til 650°C eller 700°C, afhængig af partikelstørrelse.

Figur 4.10 viser to af de opnåede plots. Ved lineære fits er aktiveringsenergien bestemt til

$$E = 42.6 \text{ kcal/mol.} \quad (4.11)$$

Værdien er i pæn overensstemmelse med værdier fra litteraturen, der typisk er 20–40 kcal/mol.

Temperaturspektret 500°–700°C er tilstrækkelig bredt til at man begynder at mærke variationer i aktiveringsenergi. Af figur 4.10 kan ses at havde man kun prøvet at fitte til

høje temperatur ville man have opnået et fit med mindre hældning (lavere E). Hvis man derimod kun fitter til lave temperaturer, opnås et fit med større hældning (højere E). Dette er i overensstemmelse med princippet at aktiveringsenergien falder med temperaturen. I figur 4.11 er effekten uddybet. Figuren er baseret på forbrænding af $360 \mu\text{m}$ partikler, med temperatur $700^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$. Figuren viser et middelfit A, et lavtemperaturfit B og et højtemperaturfit C. Den målte aktiveringsenergi varierer mellem A: $E = 26.5$ kcal/mol, B: $E = 35.8$ kcal/mol og C: $E = 16.5$ kcal/mol. På den baggrund må den aktiveringsenergi $E = 42.6$ kcal/mol antages at være en middelværdi over $500^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ intervallet, den 'sande' værdi er højere for $T \approx 500^\circ\text{C}$, og lavere for $T \approx 700^\circ\text{C}$.

LITTERATUR

- [1] J.M. AUSMAN og C.C. WATSON, *Mass transfer in a catalyst pellet during regeneration*, Chem. Eng. Sci. **17**, 323-329, 1962.
- [2] D. AVNIR, D. FARIN og P. PFEIFER, *Chemistry in noninteger dimensions between two and three II: Fractal surfaces of adsorbents*, J. Chem. Phys. **79**, 3566-3571, 1983.
- [3] D. AVNIR og D. FARIN, *Molecular fractal surfaces*, Nature **308**, 261-263, 1984.
- [4] D. AVNIR (red.), *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry*, John Wiley & Sons, 1989.
- [5] S.K. BHATIA og D.D. PERLMUTTER, *A Population balance Approach to the Modeling of Solid Phase Reactions*, AIChE J. **25**, 298-306, 1979.
- [6] S.K. BHATIA og D.D. PERLMUTTER, *A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I Isothermal, Kinetic Control*, AIChE J. **26**, 379-385, 1980.
- [7] S.K. BHATIA og D.D. PERLMUTTER, *A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II Diffusion and Transport Effects*, AIChE J. **27**, 247-254, 1981.
- [8] G.E. BLONDER, *Simple model for etching*, Phys. Rev. **33B**, 6157-6168, 1986.
- [9] R.L. BOND (red.), *Porous carbon solids*, Academic Press, London, 1967.
- [10] D. DUNN-RANKIN og A.R. KERSTEIN, *Numerical Simulation of Particle Size Distribution Evolution during Pulverized Coal Combustion*, Combust. Flame **69**, 193-209, 1987.
- [11] D. FARIN og D. AVNIR, *Reactive Fractal Surfaces*, J. Phys. Chem. **91**, 5517-5521, 1987.
- [12] D. FARIN og D. AVNIR, *The Reaction Dimension in Catalysis on Dispersed Metals*, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2039-2045, 1988.
- [13] D. FARIN og D. AVNIR, *The Fractal Nature of Molecule-Surface Interactions and Reactions*, i [4], 271-294.

- [14] H.S. FOGLER, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice Hall, 1986.
- [15] D.A. FRANK-KAMENETSKII, *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*, Plenum Press, New York, 1969.
- [16] J.J. FRIPIAT, *Porosity and Adsorption Isotherms*, i [4], 331-340.
- [17] S.J. GREGG og K.S. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- [18] C. FAIRBRIDGE, H.N. SIAUW og A.D. PALMER, *Fractal analysis of gas adsorption on Syncrude coke*, Fuel **65**, 1759-1762, 1986.
- [19] D.M. GROVE, *Permeability and flow studies*, i [9], 155-202.
- [20] K. HASHIMOTO og P.L. SILVESTON, *Gasification: Part I. Isothermal, Kinetic Control Model for a Solid with a Pore Size Distribution*, AIChE J. **19**, 259-268, 1973.
- [21] S. HAVLIN, *Molecular Interactions and Reactions*, i [4], 251-270.
- [22] J.E. HUSTAD, *Efficiency and safety in combustion processes*, Institut for Termisk Energi, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, 1990.
- [23] J.E. HUSTAD, D. VAREIDE og O.K. SØNJU, *The evolution of porosity and intrinsic reactivity of coke particles*, i [22], 37-60.
- [24] J.E. HUSTAD, M.J. AHO, M. HUPA, T. NOOPILA, L.H. SØRENSEN, S. CLAUSEN, L. KIØRBOE, J. GROMULSKI, M. BENGTSSON og B. LECKNER, *Reactivity measurements of coke in five different flow reactors*, i [22], 61-84
- [25] M. ISHIDA og C.Y. WEN, *Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions*, AIChE J. **14**, 311-317, 1968.
- [26] M. ISHIDA og C.Y. WEN, *Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions—I Isothermal analysis*, Chem. Eng. Sci. **26**, 1031-1041, 1971.
- [27] M. KAWAHATA og P.L. WALKER Jr., *Mode of porosity development in activated anthracite*, Proc. fifth Carbon Conf. vol. II, 251-263, 1962.
- [28] A. R. KERSTEIN og A. I. R. BUG, *Scaling theory of pore growth in a reactive solid*, Phys. Rev. **34B**, 1754-1761, 1986.
- [29] A.R. KERSTEIN og B.F. EDWARDS, *Percolation model for simulation of char oxidation and fragmentation time-histories*, Chem. Eng. Sci. **42**, 1629-1634, 1987.

- [30] N.M. LAURENDEAU, *Heterogenous kinetics of coal char gasification and combustion*, Prog. Energy Combust. Sci. **4**, 221-270, 1978.
- [31] O.P. MAHAJAN, *Coal Porosity*, i [36], 51-86.
- [32] H. MARSH, *Introduction to Carbon Science*, ButterWorth, London, 1989.
- [33] B. MCENANEY og T.J. MAYS, *Porosity in Carbons and Graphites*, i [32], 153-196.
- [34] P. MEAKIN og J.M. DEUTCH, *The formation of surfaces by diffusion limited annihilation*, J. Chem. Phys. **85**, 2320-2325, 1986.
- [35] B.N. MEHTA og R. ARIS, *Communications on the theory of diffusion and reaction — VII The isothermal pth order reaction*, Chem. Eng. Sci. **26**, 1699-1712, 1971.
- [36] R.A. MEYERS (red.), *Coal Structure*, Academic Press, New York, 1982.
- [37] R.E. MITCHELL, *Experimentally Determined Overall Burning Rates of Coal Chars*, Combust. Sci. and Tech. **53**, 165-186, 1987.
- [38] K.K. MOHANTY, J.M. OTTINO og H.T. DAVIS, *Reaction and transport in disordered composite media: Introduction of percolation concepts*, Chem. Eng. Sci. **37**, 905-924, 1982.
- [39] M.F.R. MULCAHY og I.W. SMITH, *Kinetics of Combustion of Pulverized Fuel: A Review of Theory and Experiment*, Rev. Pure and Appl. Chem. **19**, 81-108, 1969.
- [40] E.E. PETERSEN, *Diffusion in a Pore of Varying Cross Section*, AIChE J. **4**, 343-345, 1958.
- [41] P. PFEIFER og D. AVNIR, *Chemistry in noninteger dimensions between two and three I: Fractal theory of heterogeneous surfaces*, J. Chem. Phys. **79**, 3558-3265, 1983.
- [42] P.A. RAMACHANDRAN og L.K. DORAISWAMY, *Modelling og Noncatalytic Gas-Solid Reactions*, AIChE J. **28**, 881-890, 1982.
- [43] P.A. RAMACHANDRAN og J.M. SMITH, *A Single-Pore Model for Gas-Solid Noncatalytic Reactions*, AIChE J. **23**, 353-361, 1977.
- [44] M. SAHIMI og T.T. TSOTSI, *Dynamic Scaling for the Fragmentation of Reactive Porous Media*, Phys. Rev. Lett. **59**, 888-891, 1987.
- [45] C.N. SATTERFIELD og T.K. SHERWOOD, *The Role of Diffusion in Catalysis*, Addison-Wesley, Reading, 1963.

- [46] N. SHAH og J.M. OTTINO, *Transport and reaction in evolving, disordered composites—I. Gasification of porous solids*, Chem. Eng. Sci. 63-72, 1987.
- [47] N. SHAH og J.M. OTTINO, *Transport and reaction in evolving, disordered composites—II. Coke deposition in a catalytic pellet*, Chem. Eng. Sci. 42, 73-82, 1987.
- [48] H.E. STANLEY og N. OSTROWSKY, *On Growth and Form*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986.
- [49] D. STAUFFER, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London 1985.
- [50] L.J. SU og D.D. PERLMUTTER, *Effect of Pore Structure on Char Oxidation Kinetics*, AIChE J. 31, 973-981, 1985.
- [51] J. SZEKELY og J.W. EVANS, *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary*, Chem. Eng. Sci. 25, 1091-1107, 1970.
- [52] B.J. WATERS, R.G. SQUIRES, N.M. LAURENDAU og R.E. MITCHELL, *Evidence for Formation of CO₂ in the Vicinity of Burning Pulverized Carbon Particles*, Comb. Flame 74, 91-106, 1988.
- [53] A. WHEELER, *Advances in Catalysis vol. III*, Academic Press, New York, 1951.

- 1/78 "TANKER OM EN PRAKSIS" - et matematikprojekt.
Projektrapport af: Anne Jensen, Lena Lindenskov, Marianne Kesselhahn og Nicolai Lomholt.
Vejleder: Anders Madsen
- 2/78 "OPTIMERING" - Menneskets forøgede beherskelsesmuligheder af natur og samfund.
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen, Gert Kreinøe og Peter H. Lassen
Vejleder: Bernhelm Boss.
- 3/78 "OPCAVESAMLING", breddekursus i fysik.
Af: Lasse Rasmussen, Aage Bonde Kræmmer og Jens Højgaard Jensen.
- 4/78 "TRE ESSAYS" - om matematikundervisning, matematiklæreruddannelsen og videnskabsrindalismen.
Af: Mogens Niss
Nr. 4 er p.t. udgået.
- 5/78 "BIBLIOGRAFISK VEJLEDNING til studiet af DEN MODERNE FYSIKS HISTORIE".
Af: Helge Kragh.
Nr. 5 er p.t. udgået.
- 6/78 "NOGLE ARTIKLER OG DEBATINDLÆG OM - læreruddannelse og undervisning i fysik, og - de naturvidenskabelige fags situation efter studenteroprøret".
Af: Karin Beyer, Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 7/78 "MATEMATIKKENS FORHOLD TIL SAMFUNDSØKONOMIEN".
Af: B.V. Gnedenko.
Nr. 7 er udgået.
- 8/78 "DYNAMIK OG DIAGRAMMER". Introduktion til energy-bond-graph formalismen.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 9/78 "OM PRAKSIS' INDFLYDELSE PÅ MATEMATIKKENS UDVIKLING". - Motiver til Kepler's: "Nova Stereometria Doliorum Vinariorum".
Projektrapport af: Lasse Rasmussen.
Vejleder: Anders Madsen.
-
- 10/79 "TERMODYNAMIK I GYMNASIET".
Projektrapport af: Jan Christensen og Jeanne Mortensen.
Vejledere: Karin Beyer og Peder Voetmann Christiansen.
- 11/79 "STATISTISKE MATERIALER".
Af: Jørgen Larsen.
- 12/79 "LINEÆRE DIFFERENTIALLIGNINGER OG DIFFERENTIALLIGNINGSSYSTEMER".
Af: Mogens Brun Heefelt.
Nr. 12 er udgået.
- 13/79 "CAVENDISH'S FORSØG I GYMNASIET".
Projektrapport af: Gert Kreinøe.
Vejleder: Albert Chr. Paulsen.
- 14/79 "BOOKS ABOUT MATHEMATICS: History, Philosophy, Education, Models, System Theory, and Works of".
Af: Else Høyrup.
Nr. 14 er p.t. udgået.
- 15/79 "STRUKTUREL STABILITET OG KATASTROFER i systemer i og udenfor termodynamisk ligevægt".
Specialeopgave af: Leif S. Striegler.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
- 16/79 "STATISTIK I KRÆFTFORSKNINGEN".
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 17/79 "AT SPØRGE OG AT SVARE i fysikundervisningen".
Af: Albert Christian Paulsen.
- 18/79 "MATHEMATICS AND THE REAL WORLD", Proceedings af an International Workshop, Roskilde University Centre, Denmark, 1978.
Preprint.
Af: Bernhelm Booss og Mogens Niss (eds.)
- 19/79 "GEOMETRI, SKOLE OG VIRKELIGHED".
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen og Per H.H. Larsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 20/79 "STATISTISKE MODELLER TIL BESTEMMELSE AF SIKRE DOSER FOR CARCINOGENE STOFFER".
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
Vejleder: Jørgen Larsen
- 21/79 "KONTROL I GYMNASIET-FORMAL OG KONSEKVENSER".
Projektrapport af: Crilles Bacher, Per S.Jensen, Preben Jensen og Torben Nysteen.
- 22/79 "SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (1)".
1-port lineært response og støj i fysikken.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 23/79 "ON THE HISTORY AF EARLY WAVE MECHANICS - with special emphasis on the role af reality".
Af: Helge Kragh.
-
- 24/80 "MATEMATIKOPFATTELSE HOS 2.C'ERE".
a+b
1. En analyse. 2. Interviewmateriale.
Projektrapport af: Jan Christensen og Knud Lindhardt Rasmussen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 25/80 "EKSAMENSOPGAVER", Dybdemodulet/fysik 1974-79.
- 26/80 "OM MATEMATISKE MODELLER".
En projektrapport og to artikler.
Af: Jens Højgaard Jensen m.fl.
- 27/80 "METHODOLOGY AND PHILOSOPHY AF SCIENCE IN PAUL DIRAC'S PHYSICS".
Af: Helge Kragh.
- 28/80 "DIELEKTRISK RELAXATION - et forslag til en ny model bygget på væskemes viscoelastiske egenskaber".
Projektrapport af: Gert Kreinøe.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 29/80 "ODIN - undervisningsmateriale til et kursus i differentiaalligningsmodeller".
Projektrapport af: Tommy R. Andersen, Per H.H. Larsen og Peter H. Lassen.
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 30/80 "FUSIONSENERGIEN - - - ATOMSAMFUNDETS ENDESTATION".
Af: Oluf Danielsen.
Nr. 30 er udgået.
- 31/80 "VIDENSKABSTEORETISKE PROBLEMER VED UNDERVISNINGSSYSTEMER BASERET PÅ MÆNGDELÆRE".
Projektrapport af: Troels Lange og Jørgen Karrebæk.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
Nr. 31 er p.t. udgået.
- 32/80 "POLYMERE STOFFERS VISCOELASTISKE EGENSKABER - BELYST VED HJÆLP AF MEKANISKE IMPEDANSMÅLINGER - GER MOSSBAUEREFFEKT MÅLINGER".
Projektrapport af: Crilles Bacher og Preben Jensen.
Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 33/80 "KONSTITUERING AF FAG INDEN FOR TEKNISK - NATURVIDENSKABELIGE UDDANNELSER. I-II".
Af: Arne Jakobsen.
- 34/80 "ENVIRONMENTAL IMPACT AF WIND ENERGY UTILIZATION".
ENERGY SERIES NO. I.
Af: Bent Sørensen
Nr. 34 er udgået.

- 35/80 "HISTORISKE STUDIER I DEN NYERE ATOMFYSIKS UDVIKLING".
Af: Helge Kragh.
- 36/80 "HVAD ER MENINGEN MED MATEMATIKUNDERVISNINGEN?".
Fire artikler.
Af: Mogens Niss.
- 37/80 "RENEWABLE ENERGY AND ENERGY STORAGE".
ENERGY SERIES NO. 2.
Af: Bent Sørensen.
-
- 38/81 "TIL EN HISTORIE TEORI OM NATURERKENDELSE, TEKNOLOGI OG SAMFUND".
Projektrapport af: Erik Gade, Hans Hedal, Henrik Lau og Finn Physant.
Vejledere: Stig Andur Pedersen, Helge Kragh og Ib Thiersen.
Nr. 38 er p.t. udgæet.
- 39/81 "TIL KRITIKKEN AF VÆKSTØKONOMIEN".
Af: Jens Højgaard Jensen.
- 40/81 "TELEKOMMUNIKATION I DANMARK - oplæg til en teknologivurdering".
Projektrapport af: Arne Jørgensen, Bruno Petersen og Jan Vedde.
Vejleder: Per Nørgaard.
- 41/81 "PLANNING AND POLICY CONSIDERATIONS RELATED TO THE INTRODUCTION OF RENEWABLE ENERGY SOURCES INTO ENERGY SUPPLY SYSTEMS".
ENERGY SERIES NO. 3.
Af: Bent Sørensen.
- 42/81 "VIDENSKAB TEORI SAMFUND - En introduktion til materialistiske videnskabsopfattelser".
Af: Helge Kragh og Stig Andur Pedersen.
- 43/81 1. "COMPARATIVE RISK ASSESSMENT OF TOTAL ENERGY SYSTEMS".
2. "ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DECENTRALIZATION".
ENERGY SERIES NO. 4.
Af: Bent Sørensen.
- 44/81 "HISTORISKE UNDERSØGELSER AF DE EKSPERIMENTELLE FORUDSÆTNINGER FOR RUTHERFORDS ATOMMODEL".
Projektrapport af: Niels Thor Nielsen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
-
- 45/82 Er aldrig udkommet.
- 46/82 "EKSEMPLARISK UNDERVISNING OG FYSISK ERKENDELSE-1+11 ILLUSTRERET VED TO EKSEMPLER".
Projektrapport af: Torben O. Olsen, Lasse Rasmussen og Niels Dreyer Sørensen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
- 47/82 "BARSEBÄCK OG DET VÆRST OFFICIELT-TÆNKELIGE UHELD".
ENERGY SERIES NO. 5.
Af: Bent Sørensen.
- 48/82 "EN UNDERSØGELSE AF MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ ADGANGSKURSUS TIL KØBENHAVNS TEKNIKUM".
Projektrapport af: Lis Ellertzen, Jørgen Karrebæk, Troels Lange, Preben Nørregaard, Lissi Pedersen, Laust Rishøj, Lill Røn og Isac Showiki.
Vejleder: Mogens Niss.
- 49/82 "ANALYSE AF MULTISPEKTRALE SATELLITBILLEDER".
Projektrapport af: Preben Nørregaard.
Vejledere: Jørgen Larsen og Rasmus Ole Rasmussen.
- 50/82 "HERSLEV - MULIGHEDER FOR VEDVARENDE ENERGI I EN LANDSBY".
ENERGY SERIES NO. 6.
Rapport af: Bent Christensen, Bent Hove Jensen, Dennis B. Møller, Bjarne Laursen, Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 51/82 "HVAD KAN DER GØRES FOR AT AFHJÆLPE PIGERS BLOKERING OVERFOR MATEMATIK ?"
Projektrapport af: Lis Ellertzen, Lissi Pedersen, Lill Røn og Susanne Stender.
- 52/82 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS".
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 53/82 "THE CONSTITUTION OF SUBJECTS IN ENGINEERING EDUCATION".
Af: Arne Jacobsen og Stig Andur Pedersen.
- 54/82 "FUTURES RESEARCH" - A Philosophical Analysis of Its Subject-Matter and Methods.
Af: Stig Andur Pedersen og Johannes Witt-Hansen.
- 55/82 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi.
Af: Else Høytrup.
Vedr. tekst nr. 55/82 se også tekst nr. 62/83.
- 56/82 "EN - TO - MANGE" -
En undersøgelse af matematisk økologi.
Projektrapport af: Troels Lange.
Vejleder: Anders Madsen.
-
- 57/83 "ASPECT EKSPERIMENTET"-
Skjulte variable i kvantemekanikken?
Projektrapport af: Tom Juul Andersen.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
Nr. 57 er udgæet.
- 58/83 "MATEMATISKE VANDRINGER" - Modelbetragtninger over spredning af dyr mellem småbiotoper i agerlandet.
Projektrapport af: Per Hammershøj Jensen og Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 59/83 "THE METHODOLOGY OF ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES NO. 7.
Af: Bent Sørensen.
- 60/83 "MATEMATISK MODEKSPERTISE"- et eksempel.
Projektrapport af: Erik O. Gade, Jørgen Karrebæk og Preben Nørregaard.
Vejleder: Anders Madsen.
- 61/83 "FYSIKS IDEOLOGISKE FUNKTION, SOM ET EKSEMPEL PÅ EN NATURVIDENSKAB - HISTORISK SET".
Projektrapport af: Annette Post Nielsen.
Vejledere: Jens Høytrup, Jens Højgaard Jensen og Jørgen Vogelius.
- 62/83 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi 2. rev. udgave.
Af: Else Høytrup.
- 63/83 "CREATING ENERGY FUTURES: A SHORT GUIDE TO ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES No. 8.
Af: David Crossley og Bent Sørensen.
- 64/83 "VON MATEMATIK UND KRIEG".
Af: Bernhelm Booss og Jens Høytrup.
- 65/83 "ANVENDT MATEMATIK - TEORI ELLER PRAKSIS".
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Kirsten Habekost, Carsten Holst-Jensen, Annelise von Moos, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejledere: Bernhelm Booss og Klaus Grünbaum.
- 66/83 "MATEMATISKE MODELLER FOR PERIODISK SELEKTION I ESCHERICHIA COLI".
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Ole Richard Jensen og Klavs Frisdahl.
Vejledere: Jørgen Larsen og Anders Hede Madsen.
- 67/83 "ELEPSOIDE METODEN - EN NY METODE TIL LINEÆR PROGRAMMERING?".
Projektrapport af: Lone Billmann og Lars Boye.
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 68/83 "STOKASTISKE MODELLER I POPULATIONSGENETIK" - til kritikken af teoriladede modeller.
Projektrapport af: Lise Odgård Gade, Susanne Hansen, Michael Hviid og Frank Mølgård Olsen.
Vejleder: Jørgen Larsen.

- 69/83 "ELEVFORUDSÆTNINGER I FYSIK"
- en test i l.g med kommentarer.
Af: Albert C. Paulsen.
- 70/83 "INDLÆRINGS - OG FORMIDLINGSPROBLEMER I MATEMATIK PÅ VOKSENUNDERVISNINGSNIVEAU".
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Torben J. Andreasen, Svend Åge Houmann, Helle Glørup Jensen, Keld Fl. Nielsen, Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Klaus Grünbaum og Anders Hede Madsen.
- 71/83 "PIGER OG FYSIK"
- et problem og en udfordring for skolen?
Af: Karin Beyer, Sussanne Blegaa, Birthe Olsen, Jette Reich og Mette Vedelsby.
- 72/83 "VERDEN IFØLGE PEIRCE" - to metafysiske essays, om og af C.S Peirce.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 73/83 "'EN ENERGIANALYSE AF LANDBRUG"
- økologisk contra traditionelt.
ENERGY SERIES NO. 9
Specialeopgave i fysik af: Bent Hove Jensen.
Vejleder: Bent Sørensen.
-
- 74/84 "MINIATURISERING AF MIKROELEKTRONIK" - om videnskabeliggjort teknologi og nytten af at lære fysik.
Projektrapport af: Bodil Harder og Linda Szkotak Jensen.
Vejledere: Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 75/84 "MATEMATIKUNDERVISNINGEN I FREMTIDENS GYMNASIUM"
- Case: Lineær programmering.
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank Mølgaard Olsen.
Vejledere: Mogens Brun Heefelt og Jens Bjørneboe.
- 76/84 "KERNEKRAFT I DANMARK?" - Et høringssvar indkaldt af miljøministeriet, med kritik af miljøstyrelsens rapporter af 15. marts 1984.
ENERGY SERIES No. 10
Af: Niels Boye Olsen og Bent Sørensen.
- 77/84 "POLITISKE INDEKS - FUP ELLER FAKTA?"
Opinionsundersøgelser belyst ved statistiske modeller.
Projektrapport af: Svend Åge Houmann, Keld Nielsen og Susanne Stender.
Vejledere: Jørgen Larsen og Jens Bjørneboe.
- 78/84 "JEVNSTRØMSLEDNINGSEVNE OG GITTERSTRUKTUR I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Hans Hedal, Frank C. Ludvigsen og Finn C. Physant.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 79/84 "MATEMATIK OG ALMENDANNELSE".
Projektrapport af: Henrik Coster, Mikael Wennerberg Johansen, Povl Kattler, Birgitte Lydholm og Morten Overgaard Nielsen.
Vejleder: Bernhelm Booss.
- 80/84 "KURSUSMATERIALE TIL MATEMATIK B".
Af: Mogens Brun Heefelt.
- 81/84 "FREKVENSafhængig LEDNINGSEVNE I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Jørgen Wind Petersen og Jan Christensen.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 82/84 "MATEMATIK - OG FYSIKUNDERVISNINGEN I DET AUTOMATISEREDE SAMFUND".
Rapport fra et seminar afholdt i Hvidovre 25-27 april 1983.
Red.: Jens Højgaard Jensen, Bent C. Jørgensen og Mogens Niss.
- 83/84 "ON THE QUANTIFICATION OF SECURITY":
PEACE RESEARCH SERIES NO. 1
Af: Bent Sørensen
nr. 83 er p.t. udgået
- 84/84 "NOGLE ARTIKLER OM MATEMATIK, FYSIK OG ALMENDANNELSE".
Af: Jens Højgaard Jensen, Mogens Niss m. fl.
- 85/84 "CENTRIFUGALREGULATORER OG MATEMATIK".
Specialrapport af: Per Hedegård Andersen, Carsten Holst-Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 86/84 "SECURITY IMPLICATIONS OF ALTERNATIVE DEFENSE OPTIONS FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 2
Af: Bent Sørensen.
- 87/84 "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED SOLIDS".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 88/84 "RISE, FALL AND RESURRECTION OF INFINITESIMALS".
Af: Detlef Laugwitz.
- 89/84 "FJERNVARMEOPTIMERING".
Af: Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
- 90/84 "ENERGI I L.G - EN TEORI FOR TILRETTELÆGGELSE".
Af: Albert Chr. Paulsen.
-
- 91/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
1. Lærervejledning
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 92/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
2. Materiale
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 93/85 "THE SEMIOTICS OF QUANTUM - NON - LOCALITY".
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 94/85 "TREENIGHEDEN BOURBAKI - generalen, matematikeren og ånden".
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank M. Olsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 95/85 "AN ALTERNATIV DEFENSE PLAN FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 3
Af: Bent Sørensen
- 96/85 "ASPEKTER VED KRAFTVARMEFORSYNING".
Af: Bjarne Lillethorup.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 97/85 "ON THE PHYSICS OF A.C. HOPPING CONDUCTIVITY".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 98/85 "VALGMULIGHEDER I INFORMATIONSSALDEREN".
Af: Bent Sørensen.
- 99/85 "Der er langt fra Q til R".
Projektrapport af: Niels Jørgensen og Mikael Klintorp.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 100/85 "TALSISTEMETS OPBYGNING".
Af: Mogens Niss.
- 101/85 "EXTENDED MOMENTUM THEORY FOR WINDMILLS IN PERTURBATIVE FORM".
Af: Ganesh Sengupta.
- 102/85 OPSTILLING OG ANALYSE AF MATEMATISKE MODELLER, BELYST VED MODELLER OVER KØRS FODEROPTAGELSE OG - OMSÆTNING".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Kirsten Habekost, Lill Røn og Susanne Stender.
Vejleder: Klaus Grünbaum.

- 103/85 "ØDSLE KOLDKRIGERE OG VIDENSKABENS LYSE IDEER".
 Projekt rapport af: Niels Ole Dam og Kurt Jensen.
 Vejleder: Bent Sørensen.
- 104/85 "ANALOGREGNEMASKINEN OG LORENZLIGNINGER".
 Af: Jens Jäger.
- 105/85 "THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT OF THE GLASS REANSTITION".
 Af: Tage Christensen.
 "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY".
 Af: Jeppe C. Dyre.
 Contributions to the Third International Conference on the Structure of Non - Crystalline Materials held in Grenoble July 1985.
- 106/85 "QUANTUM THEORY OF EXTENDED PARTICLES".
 Af: Bent Sørensen.
- 107/85 "EN MYG GØR INGEN EPIDEMI".
 - flodblindhed som eksempel på matematisk modellering af et epidemiologisk problem.
 Projekt rapport af: Per Hedegård Andersen, Lars Boye, Carsten Holst Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
 Vejleder: Jesper Larsen.
- 108/85 "APPLICATIONS AND MODELLING IN THE MATHEMATICS CURRICULUM" - state and trends -
 Af: Mogens Niss.
- 109/85 "COX I STUDIETIDEN" - Cox's regressionsmodel anvendt på studenteroplysninger fra RUC.
 Projekt rapport af: Mikael Wennerberg Johansen, Poul Kattler og Torben J. Andreasen.
 Vejleder: Jørgen Larsen.
- 110/85 "PLANNING FOR SECURITY".
 Af: Bent Sørensen
- 111/85 "JORDEN RUNDT PÅ FLADE KORT".
 Projekt rapport af: Birgit Andresen, Beatriz Quinones og Jimmy Staal.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 112/85 "VIDENSKABELIGGØRELSE AF DANSK TEKNOLOGISK INNOVATION FREM TIL 1950 - BELYST VED EKSEMPLER".
 Projekt rapport af: Erik Odgaard Gade, Hans Hedal, Frank C. Ludvigsen, Annette Post Nielsen og Finn Physant.
 Vejleder: Claus Bryld og Bent C. Jørgensen.
- 113/85 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS II".
 Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 114/85 "ANVENDELSE AF GRAFISKE METODER TIL ANALYSE AF KONTIGENSTABELLER".
 Projekt rapport af: Lone Billmann, Ole R. Jensen og Arne-Lise von Moos.
 Vejleder: Jørgen Larsen.
- 115/85 "MATEMATIKKENS UDVIKLING OP TIL RENESSANCEN".
 Af: Mogens Niss.
- 116/85 "A PHENOMENOLOGICAL MODEL FOR THE MEYER-NELDEL RULE".
 Af: Jeppe C. Dyre.
- 117/85 "KRAFT & FJERNVARMOPTIMERING".
 Af: Jacob Mørch Pedersen.
 Vejleder: Bent Sørensen
- 118/85 "TILFÆLDIGHEDEN OG NØDVENDIGHEDEN IFØLGE PEIRCE OG FYSIKKEN".
 Af: Peder Voetmann Christiansen
- 120/86 "ET ANTAL STATISTISKE STANDARDMODELLER".
 Af: Jørgen Larsen
- 121/86 "SIMULATION I KONTINUERT TID".
 Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 122/86 "ON THE MECHANISM OF GLASS IONIC CONDUCTIVITY".
 Af: Jeppe C. Dyre.
- 123/86 "GYMNASIEFYSIKKEN OG DEN STORE VERDEN".
 Fysiklærerforeningen, IMFUFA, RUC.
- 124/86 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK".
 Samtlige opgaver stillet i tiden 1974-jan. 1986.
- 125/86 "UVBY, 8 - systemet - en effektiv fotometrisk spektral-klassifikation af B-, A- og F-stjerner".
 Projekt rapport af: Birger Lundgren.
- 126/86 "OM UDVIKLINGEN AF DEN SPECIELLE RELATIVITETSTEORI".
 Projekt rapport af: Lise Odgaard & Linda Szkotak Jensen
 Vejledere: Karin Beyer & Stig Andur Pedersen.
- 127/86 "GALOIS' BIDRAG TIL UDVIKLINGEN AF DEN ABSTRAKTE ALGEBRA".
 Projekt rapport af: Pernille Sand, Heine Larsen & Lars Frandsen.
 Vejleder: Mogens Niss.
- 128/86 "SMÅKRYB" - en ikke-standard analyse.
 Projekt rapport af: Niels Jørgensen & Mikael Klinton.
 Vejleder: Jeppe Dyre.
- 129/86 "PHYSICS IN SOCIETY"
 Lecture Notes 1983 (1986)
 Af: Bent Sørensen
- 130/86 "Studies in Wind Power"
 Af: Bent Sørensen
- 131/86 "FYSIK OG SAMFUND" - Et integreret fysik/historie-projekt om naturanskuelsens historiske udvikling og dens samfundsmæssige betingethed.
 Projekt rapport af: Jakob Heckscher, Søren Brønd, Andy Wierød.
 Vejledere: Jens Høyrup, Jørgen Vogelius, Jens Højgaard Jensen.
- 132/86 "FYSIK OG DANNEELSE"
 Projekt rapport af: Søren Brønd, Andy Wierød.
 Vejledere: Karin Beyer, Jørgen Vogelius.
- 133/86 "CHERNOBYL ACCIDENT: ASSESSING THE DATA. ENERGY SERIES NO. 15.
 Af: Bent Sørensen.
-
- 134/87 "THE D.C. AND THE A.C. ELECTRICAL TRANSPORT IN AsSeTe SYSTEM"
 Authors: M.B.El-Den, N.B.Olsen, Ib Høst Pedersen, Petr Visčor
- 135/87 "INTUITIONISTISK MATEMATIKS METODER OG ERKENDELSESTEORETISKE FORUDSÆTNINGER"
 MATEMATIKSPECIALE: Claus Larsen
 Vejledere: Anton Jensen og Stig Andur Pedersen
- 136/87 "Mystisk og naturlig filosofi: En skitse af kristendommens første og andet møde med græsk filosofi"
 Projekt rapport af Frank Colding Ludvigsen
 Vejledere: Historie: Ib Thiersen
 Fysik: Jens Højgaard Jensen
- 137/87 "HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE FASTE STOFFER" - Resume af licentiatafhandling
 Af: Jeppe Dyre
 Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 119/86 "DET ER GANSKE VIST - - EUKLIDS FEMTE POSTULAT KUNNE NOK SKABE RØRE I ANDEDAMMEN".
 Af: Iben Maj Christiansen
 Vejleder: Mogens Niss.

- 138/87 "JOSEPHSON EFFECT AND CIRCLE MAP."
Paper presented at The International Workshop on Teaching Nonlinear Phenomena at Universities and Schools, "Chaos in Education". Balaton, Hungary, 26 April-2 May 1987.
By: Peder Voetmann Christiansen
- 139/87 "Machbarkeit nichtbeherrschbarer Technik durch Fortschritte in der Erkennbarkeit der Natur"
Af: Bernhelm Booss-Bavnbek
Martin Bohle-Carbonell
- 140/87 "ON THE TOPOLOGY OF SPACES OF HOLOMORPHIC MAPS"
By: Jens Gravesen
- 141/87 "RADIOMETERS UDVIKLING AF BLODGASAPPARATUR - ET TEKNOLOGIHISTORISK PROJEKT"
Projektrapport af Finn C. Physant
Vejleder: Ib Thiersen
- 142/87 "The Calderón Projektor for Operators With Splitting Elliptic Symbols"
by: Bernhelm Booss-Bavnbek og
Krzysztof P. Wojciechowski
- 143/87 "Kursusmateriale til Matematik på NAT-BAS"
af: Mogens Brun Heefelt
- 144/87 "Context and Non-Locality - A Peircean Approach
Paper presented at the Symposium on the Foundations of Modern Physics The Copenhagen Interpretation 60 Years after the Como Lecture. Joensuu, Finland, 6 - 8 august 1987.
By: Peder Voetmann Christiansen
- 145/87 "AIMS AND SCOPE OF APPLICATIONS AND MODELLING IN MATHEMATICS CURRICULA"
Manuscript of a plenary lecture delivered at ICMTA 3, Kassel, FRG 8.-11.9.1987
By: Mogens Niss
- 146/87 "BESTEMMELSE AF BULKRESISTIVITETEN I SILICIUM"
- en ny frekvensbaseret målemetode.
Fysikspeciale af Jan Vedde
Vejledere: Niels Boye Olsen & Petr Višćor
- 147/87 "Rapport om BIS på NAT-BAS"
redigeret af: Mogens Brun Heefelt
- 148/87 "Naturvidenskabsundervisning med Samfundsperspektiv"
af: Peter Colding-Jørgensen DLH
Albert Chr. Paulsen
- 149/87 "In-Situ Measurements of the density of amorphous germanium prepared in ultra high vacuum"
by: Petr Višćor
- 150/87 "Structure and the Existence of the first sharp diffraction peak in amorphous germanium prepared in UHV and measured in-situ"
by: Petr Višćor
- 151/87 "DYNAMISK PROGRAMMERING"
Matematikprojekt af:
Birgit Andresen, Keld Nielsen og Jimmy Staal
Vejleder: Mogens Niss
- 152/87 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PROJECTIONS AND THE TOPOLOGY OF CERTAIN SPACES OF ELLIPTIC BOUNDARY VALUE PROBLEMS"
by: Bernhelm Booss-Bavnbek
Krzysztof P. Wojciechowski
- 153/87 "HALVLEDERTEKNOLOGIENS UDVIKLING MELLEM MILITÆRE OG CIVILE KRÆFTER"
Et eksempel på humanistisk teknologihistorie
Historiespeciale
Af: Hans Hedal
Vejleder: Ib Thiersen
- 154/87 "MASTER EQUATION APPROACH TO VISCOUS LIQUIDS AND THE GLASS TRANSITION"
By: Jeppe Dyre
- 155/87 "A NOTE ON THE ACTION OF THE POISSON SOLUTION OPERATOR TO THE DIRICHLET PROBLEM FOR A FORMALLY SELFADJOINT DIFFERENTIAL OPERATOR"
by: Michael Pedersen
- 156/87 "THE RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL FOR AC CONDUCTION IN DISORDERED SOLIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 157/87 "STABILIZATION OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS BY FINITE DIMENSIONAL BOUNDARY FEEDBACK CONTROL: A pseudo-differential approach."
by: Michael Pedersen
- 158/87 "UNIFIED FORMALISM FOR EXCESS CURRENT NOISE IN RANDOM WALK MODELS"
by: Jeppe Dyre
- 159/87 "STUDIES IN SOLAR ENERGY"
by: Bent Sørensen
- 160/87 "LOOP GROUPS AND INSTANTONS IN DIMENSION TWO"
by: Jens Gravesen
- 161/87 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PERTURBATIONS AND STABILIZATION OF DISTRIBUTED PARAMETER SYSTEMS: Dirichlet feedback control problems"
by: Michael Pedersen
- 162/87 "PIGER & FYSIK - OG MEGET MERE"
AF: Karin Beyer, Sussanne Blegaa, Birthe Olsen, Jette Reich, Mette Vedelsby
- 163/87 "EN MATEMATISK MODEL TIL BESTEMMELSE AF PERMEABILITETEN FOR BLOD-NETHINDE-BARRIEREN"
Af: Finn Langberg, Michael Jarden, Lars Frellesen
Vejleder: Jesper Larsen
- 164/87 "Vurdering af matematisk teknologi
Technology Assessment
Technikfolgenabschätzung"
Af: Bernhelm Booss-Bavnbek, Glen Pate med
Martin Bohle-Carbonell og Jens Højgaard Jensen
- 165/87 "COMPLEX STRUCTURES IN THE NASH-MOSER CATEGORY"
by: Jens Gravesen

- 166/88 "Grundbegreber i Sandsynlighedsregningen"
Af: Jørgen Larsen
- 167a/88 "BASISSTATISTIK 1. Diskrete modeller"
Af: Jørgen Larsen
- 167b/88 "BASISSTATISTIK 2. Kontinuerte modeller"
Af: Jørgen Larsen
- 168/88 "OVERFLADEN AF PLANETEN MARS"
Laboratorie-simulering og MARS-analoger undersøgt ved Mossbauerspektroskopi.
Fysikspeciale af:
Birger Lundgren
Vejleder: Jens Martin Knudsen
Fys.Lab./HCØ
- 169/88 "CHARLES S. PEIRCE: MURSTEN OG MØRTEL TIL EN METAFYSIK."
Fem artikler fra tidsskriftet "The Monist" 1891-93.
Introduktion og oversættelse:
Peder Voetmann Christiansen
- 170/88 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK"
Samtlige opgaver stillet i tiden 1974 - juni 1988
- 171/88 "The Dirac Equation with Light-Cone Data"
af: Johnny Tom Ottesen
- 172/88 "FYSIK OG VIRKELIGHED"
Kvantemekanikkens grundlagsproblem i gymnasiet.
Fysikprojekt af:
Erik Lund og Kurt Jensen
Vejledere: Albert Chr. Paulsen og Peder Voetmann Christiansen
-
- 173/89 "NUMERISKE ALGORITMER"
af: Mogens Brun Heefelt
- 174/89 "GRAFISK FREMSTILLING AF FRAKTALER OG KAOS"
af: Peder Voetmann Christiansen
- 175/89 "AN ELEMENTARY ANALYSIS OF THE TIME DEPENDENT SPECTRUM OF THE NON-STATONARY SOLUTION TO THE OPERATOR RICCATI EQUATION"
af: Michael Pedersen
- 176/89 "A MAXIMUM ENTROPY ANSATZ FOR NONLINEAR RESPONSE THEORY"
af: Jeppe Dyre
- 177/89 "HVAD SKAL ADAM STÅ MODEL TIL"
af: Morten Andersen, Ulla Engström, Thomas Gravesen, Nanna Lund, Pia Madsen, Dina Rawat, Peter Torstensen
Vejleder: Mogens Brun Heefelt
- 178/89 "BIOSYNTESEN AF PENICILLIN - en matematisk model"
af: Ulla Eghave Rasmussen, Hans Oxvang Mortensen, Michael Jarden
vejleder i matematik: Jesper Larsen
biologi: Erling Lauridsen
- 179a/89 "LÆRERVEJLEDNING M.M. til et eksperimentelt forløb om kaos"
af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal
Vejledere: Peder Voetmann Christiansen
Karin Beyer
- 179b/89 "ELEVHEFTE: Noter til et eksperimentelt kursus om kaos"
af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal
Vejledere: Peder Voetmann Christiansen
Karin Beyer
- 180/89 "KAOS I FYSISKE SYSTEMER eksemplificeret ved torsions- og dobbeltpendul".
af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 181/89 "A ZERO-PARAMETER CONSTITUTIVE RELATION FOR PURE SHEAR VISCOELASTICITY"
by: Jeppe Dyre
- 183/89 "MATEMATICAL PROBLEM SOLVING, MODELLING. APPLICATIONS AND LINKS TO OTHER SUBJECTS - State. trends and issues in mathematics instruction"
by: WERNER BLUM, Kassel (FRG) og MOGENS NISS, Roskilde (Denmark)
- 184/89 "En metode til bestemmelse af den frekvensafhængige varmfylde af en underafkølet væske ved glasovergangen"
af: Tage Emil Christensen
-
- 185/90 "EN NÆSTEN PERIODISK HISTORIE"
Et matematisk projekt
af: Steen Grode og Thomas Jessen
Vejleder: Jacob Jacobsen
- 186/90 "RITUAL OG RATIONALITET i videnskabers udvikling"
redigeret af Arne Jakobsen og Stig Andur Pedersen
- 187/90 "RSA - et kryptografisk system"
af: Annemette Sofie Olufsen, Lars Frellesen og Ole Møller Nielsen
Vejledere: Michael Pedersen og Finn Munk
- 188/90 "FERMICONDENSATION - AN ALMOST IDEAL GLASS TRANSITION"
by: Jeppe Dyre
- 189/90 "DATAMATER I MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ GYMNASIET OG HØJERE LÆREANSTALTER"
af: Finn Langberg

- 190/90 "FIVE REQUIREMENTS FOR AN APPROXIMATE NONLINEAR RESPONSE THEORY"
by: Jeppe Dyre
- 191/90 "MOORE COHOMOLOGY, PRINCIPAL BUNDLES AND ACTIONS OF GROUPS ON C^* -ALGEBRAS"
by: Iain Raeburn and Dana P. Williams
- 192/90 "Age-dependent host mortality in the dynamics of endemic infectious diseases and SIR-models of the epidemiology and natural selection of co-circulating influenza virus with partial cross-immunity"
by: Viggo Andreasen
- 193/90 "Causal and Diagnostic Reasoning"
by: Stig Andur Pedersen
- 194a/90 "DETERMINISTISK KAOS"
Projektrapport af : Frank Olsen
- 194b/90 "DETERMINISTISK KAOS"
Kørselsrapport
Projektrapport af: Frank Olsen
- 195/90 "STADIER PÅ PARADIGMETS VEJ"
Et projekt om den videnskabelige udvikling der førte til dannelse af kvantemekanikken.
Projektrapport for 1. modul på fysikuddannelsen, skrevet af:
Anja Boisen, Thomas Hougård, Anders Gorm Larsen, Nicolai Ryge.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 196/90 "ER KAOS NØDVENDIGT?"
- en projektrapport om kaos' paradigmatiske status i fysikken.
af: Johannes K. Nielsen, Jimmy Staal og Peter Bøggild
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 197/90 "Kontrafaktiske konditionaler i HOL"
af: Jesper Voetmann, Hans Oxvang Mortensen og Aleksander Høst-Madsen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 198/90 "Metal-Isolator-Metal systemer"
Speciale
af: Frank Olsen
- 199/90 "SPREDT FÆGTNING" Artikelsamling
af: Jens Højgaard Jensen
- 200/90 "LINEÆR ALGEBRA OG ANALYSE"
Noter til den naturvidenskabelige basisuddannelse.
af: Mogens Niss
- 201/90 "Undersøgelse af atomare korrelationer i amorfe stoffer ved røntgendiffraktion"
af: Karen Birkelund og Klaus Dahl Jensen
Vejledere: Petr Višcor, Ole Bakander
- 202/90 "TEGN OG KVANTER"
Foredrag og artikler, 1971-90.
af: Peder Voetmann Christiansen
- 203/90 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK" 1974-1990
afløser tekst 170/88
-
- 204/91 "ERKENDELSE OG KVANTEMEKANIK"
et Breddemodul Fysik Projekt
af: Thomas Jessen
Vejleder: Petr Višcor
- 205/91 "PEIRCE'S LOGIC OF VAGUENESS"
by: Claudine Engel-Tiercelin
Department of Philosophy
Université de Paris-1
(Panthéon-Sorbonne)
- 206a+b/91 "GERMANIUMBEAMANALYSE SAMT A - GE TYNDFILMS ELEKTRISKE EGENSKABER"
Eksperimentelt Fysikspeciale
af: Jeanne Linda Mortensen og Annette Post Nielsen
Vejleder: Petr Višcor
- 207/91 "SOME REMARKS ON AC CONDUCTION IN DISORDERED SOLIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 208/91 "LANGEVIN MODELS FOR SHEAR STRESS FLUCTUATIONS IN FLOWS OF VISCO-ELASTIC LIQUIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 209/91 "LORENZ GUIDE" Kompendium til den danske fysiker Ludvig Lorenz, 1829-91.
af: Helge Kragh
- 210/91 "Global Dimension, Tower of Algebras, and Jones Index of Split Seperable Subalgebras with Unitality Condition."
by: Lars Kadison
- 211/91 "J. SANDHEDENS TJENESTE"
- historien bag teorien for de komplekse tal.
af: Lise Arleth, Charlotte Gjerrild, Jane Hansen, Linda Kyndlev, Anne Charlotte Nilsson, Kamma Tulinius.
Vejledere: Jesper Larsen og Bernhelm Booss-Bavnbek
- 212/91 "Cyclic Homology of Triangular Matrix Algebras"
by: Lars Kadison
- 213/91 "Disease-induced natural selection in a diploid host
by: Viggo Andreasen and Freddy B. Christiansen

- 214|91 "Halløj i æteren" - om elektromagnetisme. Oplæg til undervisningsmateriale i gymnasiet.
Af: Nils Kruse, Peter Gastrup, Kristian Høppe, Jeppe Guldager
Vejledere: Petr Viscor, Hans Hedal
- 215|91 "Physics and Technology of Metal-Insulator-Metal thin film structures used as planar electron emitters
by: A.Delong, M.Drsticka, K.Hladil, V.Kolarik, F.Olsen, P.Pavelka and Petr Viscor.
- 216|91 "Kvantemekanik på PC'eren"
af: Thomas Jessen
-
- 217/92 "Two papers on APPLICATIONS AND MODELLING IN THE MATHEMATICS CURRICULUM"
by: Mogens Niss
- 218/92 "A Three-Square Theorem"
by: Lars Kadison
- 219/92 "RUPNOK - stationær strømning i elastiske rør"
af: Anja Boisen, Karen Birkelund, Mette Olufsen
Vejleder: Jesper Larsen
- 220/92 "Automatisk diagnosticering i digitale kredsløb"
af: Bjørn Christensen, Ole Møller Nielsen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 221/92 "A BUNDLE VALUED RADON TRANSFORM, WITH APPLICATIONS TO INVARIANT WAVE EQUATIONS"
by: Thomas P. Branson, Gestur Olafsson and Henrik Schlichtkrull
- 222/92 On the Representations of some Infinite Dimensional Groups and Algebras Related to Quantum Physics
by: Johnny T. Ottesen
- 223/92 THE FUNCTIONAL DETERMINANT
by: Thomas P. Branson
- 224/92 UNIVERSAL AC CONDUCTIVITY OF NON-METALLIC SOLIDS AT LOW TEMPERATURES
by: Jeppe C. Dyre
- 225/92 "HATMODELLEN" Impedansspektroskopi i ultrarent en-krystallinsk silicium
af: Anja Boisen, Anders Gorm Larsen, Jesper Varmer, Johannes K. Nielsen, Kit R. Hansen, Peter Bøggild og Thomas Hougaard
Vejleder: Petr Viscor
- 226/92 "METHODS AND MODELS FOR ESTIMATING THE GLOBAL CIRCULATION OF SELECTED EMISSIONS FROM ENERGY CONVERSION"
by: Bent Sørensen
- 227/92 "Computersimulering og fysik"
af: Per M.Hansen, Steffen Holm, Peter Maibom, Mads K. Dall Petersen, Pernille Postgaard, Thomas B.Schrøder, Ivar P. Zeck
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 228/92 "Teknologi og historie"
Fire artikler af:
Mogens Niss, Jens Høyrup, Ib Thiersen, Hans Hedal
- 229/92 "Masser af information uden betydning"
En diskussion af informationsteorien i Tor Nørretranders' "Mærk Verden" og en skitse til et alternativ baseret på andenordens kybernetik og semiotik.
af: Søren Brier
- 230/92 "Vinklens tredeling - et klassisk problem"
et matematisk projekt af
Karen Birkelund, Bjørn Christensen
Vejleder: Johnny Ottesen
- 231A/92 "Elektrondiffusion i silicium - en matematisk model"
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund, Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B.Hansen
- 231B/92 "Elektrondiffusion i silicium - en matematisk model" Kildetekster
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund, Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B.Hansen
- 232/92 "Undersøgelse om den simultane opdagelse af energiens bevarelse og isærdeles om de af Mayer, Colding, Joule og Helmholtz udførte arbejder"
af: L.Arleth, G.I.Dybkjær, M.T.Østergård
Vejleder: Dorthe Posselt
- 233/92 "The effect of age-dependent host mortality on the dynamics of an endemic disease and Instability in an SIR-model with age-dependent susceptibility
by: Viggo Andreasen