

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Арис. Анализ процессов в химических реакторах. «Химия», 1967.
2. Т. И. Зеленьяк. Дифференциальные уравнения, 1966, 2, 205.
3. В. И. Мукосей, Л. М. Письмен, Ю. И. Харкац. ИФЖ, 1967, 6.
4. М. А. Красносельский. Топологические методы в теории нелинейных уравнений. ГТТИ, 1956.
5. Функциональный анализ. Под ред. С. Г. Крейна, СМБ, «Наука», 1964.
6. G. R. Cavalas. Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 477.
7. Л. М. Письмен, Ю. И. Харкац. Докл. АН СССР, 1966, 168, 632.
8. Б. В. Вольтер. I международный конгресс ИФАК, 1960.
9. Л. М. Письмен. Кинетика и катализ, 1966, 7, 874.

УДК 536.48

## ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДА ПРИ НАЛИЧИИ СУБЛИМАЦИИ И САМОДИФФУЗИИ

*Е. С. Головина, Л. Л. Котова*

*(Москва)*

Известно [1, 2], что в области наиболее высоких температур, где наблюдается интенсивное реагирование углерода с газами, процесс находится в своем предельном диффузионном состоянии — скорость его взаимодействия определяется характеристиками переноса газа и слабо зависит от температуры. Весь подводимый к реагирующей поверхности газ благодаря большой интенсивности процесса неизбежно расходуется вблизи внешней поверхности образца, не проникая в его объем. Концентрация окислителя у поверхности близка к нулю. Считается до сих пор на основании результатов, полученных при сравнительно низких температурах, что благодаря этому должно происходить изменение геометрических размеров реагирующего образца с сохранением неизменной плотности в объеме.

Однако как показали последние экспериментальные данные [3], при расширении температурного диапазона исследования более 2000° К, в условиях, когда реализуется развитый диффузионный режим реагирования, происходит расход твердой фазы из внутренних частей тела и уменьшение плотности в его объеме. Наиболее отчетливо это наблюдается на примере реакции углерода с двуокисью углерода.

Практически используемая величина для суммарного описания процесса взаимодействия углерода с газом — удельная скорость суммарного расходования твердого вещества —  $K_s^c$  должна, на основании изложенного, для всего широкого диапазона температур, а не только для низких, выражаться суммой, состоящей из удельной поверхностной скорости взаимодействия  $K_s^s$  и из удельной объемной скорости взаимодействия  $K_s^v$ , т. е.

$$K_s^v = K_s^s + K_s^c.$$

Эта последняя величина,  $K_s^v$ , характеризует, в конечном счете, изменение среднего удельного веса.

При изменении температуры процесса доля каждого слагаемого будет сильно изменяться. Как при низких температурах, так и при самых высоких  $K_s^c$  будет близко к  $K_s^v$ . В средней области температур  $K_s^v$  мало и  $K_s^c = K_s^s$ .

При низких температурах, однако, в условиях реагирования, близких к кинетическим,  $K_s^v$  является следствием диффузии окислителя в объем пористого тела и протекания реакции в его объеме. В области же высоких температур уменьшение плотности в объеме может быть следствием выноса из объема тем или иным механизмом углерода к границе раздела фаз, где происходит реакция.

Представляется, что можно говорить о двух сопутствующих явлениях:

1) сублимации графита, которая при высоких температурах должна иметь место и которая может происходить как с поверхности, так и в объеме образца, с последующим выносом паров углерода из объема к поверхности;

2) самодиффузии атомов углерода из объема к поверхности, где происходит реакция.

При указанных высоких температурах как в любом твердом теле, так и в таком поликристаллическом теле, как графит, подвижность углеродных атомов высока, материал изобилует дефектами и, следовательно, должна существовать диффузия самой твердой фазы [8, 9].

Реакция на поверхности образца и теплообмен с внешней средой с неизбежностью должны привести к возникновению градиентов концентраций и температур по глубине образца, что может вызвать направленный поток углеродной массы и повышенную самодиффузию углерода из объема к поверхности. В пористом поликристаллическом материале диффузия может проходить по зернам, между зерен, по их границам и наиболее активно по поверхностям пор.

С указанных двух позиций — сублимации и самодиффузии углерода — был проведен анализ исследованного явления с целью выяснения природы и закономерностей выноса углерода из объема к поверхности и тем самым природы и закономерностей  $K_s^v$ .

Для искусственного поликристаллического графита характерна произвольная ориентация кристаллитов, отсутствие четкой границы между зернами. Даже при нагревании до температур  $\sim 3600^\circ\text{C}$  не наступает полной графитизации углерода [4]. Рентгенографические данные показали, что исходный размер кристаллитов по оси «с» равен  $154 \text{ \AA}$ , а по оси «а» —  $958 \text{ \AA}$ . Материал имеет значительное количество пор. Пористость достигает  $\sim 20\%$ , при этом основную массу составляют поры  $\sim 0,05\text{--}5 \text{ мк}$ . Кажущийся удельный вес используемого графита равен  $1,78 \text{ г/см}^3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В эксперименте исследовались закономерности взаимодействия графитизированного углерода с двуокисью углерода в области температур  $1400\text{--}3300^\circ\text{K}$  при давлении  $1 \text{ ат}$ . Основной целью опытов являлось выяснение закономерностей и роли объемной составляющей удель-

ной скорости взаимодействия  $K_s^v$ . Исследовались с той же целью закономерности сублимации углерода при атмосферном давлении при вариации температуры и скорости потока инертного газа.

Опыты были проведены с телами сферической формы диаметром 15 мм. Нагрев образцов осуществлялся в индукторе высокочастотного генератора. Газовая среда предварительно не нагревалась. Экспериментально наблюдалось изменение веса и путем фотографической фиксации изменение в течение опыта размеров сферического образца. Это позволяло подсчитывать по соотношению

$$K_s^c = \gamma \frac{dR}{dt} + \frac{R}{3} \frac{d\gamma}{dt} = K_s^s + K_s^v \quad (1)$$

$K_s^c$ ,  $K_s^s$  и  $K_s^v$ . Здесь  $R$  — радиус сферического образца, а  $\gamma$  — плотность углерода.

**Удельная объемная скорость взаимодействия  $K_s^v$ .** Ранее [2, 3] была показана общая картина, характеризующая развитие процесса газификации сферического углеродного образца, в том числе и роль внутренних областей тела при реакции с  $\text{CO}_2$  в широком интервале температур 1400—3300° К.

Результаты установили, что для наших условий реагирования при температурах  $\geq 1600^\circ \text{К}$  реализуется предельный диффузионный режим реагирования; процесс протекает в узкой зоне твердого тела, прилегающей к поверхности. Показано далее, что повышение температуры более, чем до  $2500^\circ \text{К}$ , приводит в условиях диффузионного режима реагирования к росту глубины реакции в твердом теле и к одновременному увеличению относительного диаметра частицы, который для температуры  $> 2900^\circ \text{К}$  становится практически неизменным и равным начальному. Кроме того, оказалось, что для  $T > 2500^\circ \text{К}$  глубина разрыхления сильно зависит от времени реагирования.

В соответствии с этими общими изменениями находятся и закономерности изменения  $K_s$  и  $K_s^v$ . Подсчитанные по экспериментальным

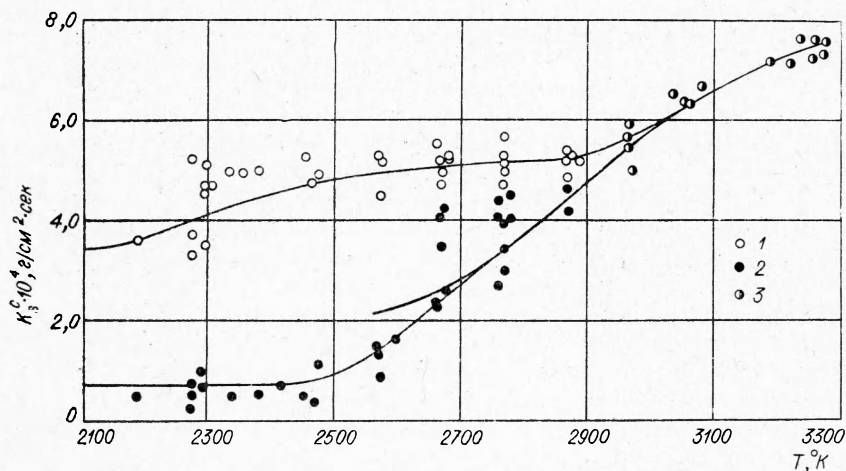


Рис. 1. Зависимость полной удельной скорости взаимодействия углерода с двуокисью углерода  $K_s^c$  и ее объемной составляющей  $K_s^v$  от температуры; концентрация двуокиси углерода 50%, скорость потока  $\omega = 0,6$  м/сек.

1 —  $K_s^c$ ; 2 —  $K_s^v$ ; 3 —  $K_s^c = K_s^v$ .

данным для изменения веса и диаметра во времени значения  $K$  и  $K_s^v$  для выбранной реакции дают картину, представленную на рис. 1.

Для температур до  $2500^\circ$   $K_s^v$  сравнительно с  $K_s^c$  мало. При дальнейшем повышении температуры объемная доля удельной скорости  $K_s^v$  заметно растет и при  $T > 2900^\circ \text{K}$   $K_s^v = K_s^c$ , т. е. расход массы идет только из объема с изменением плотности образца и с сохранением неизменными его геометрических размеров [3].

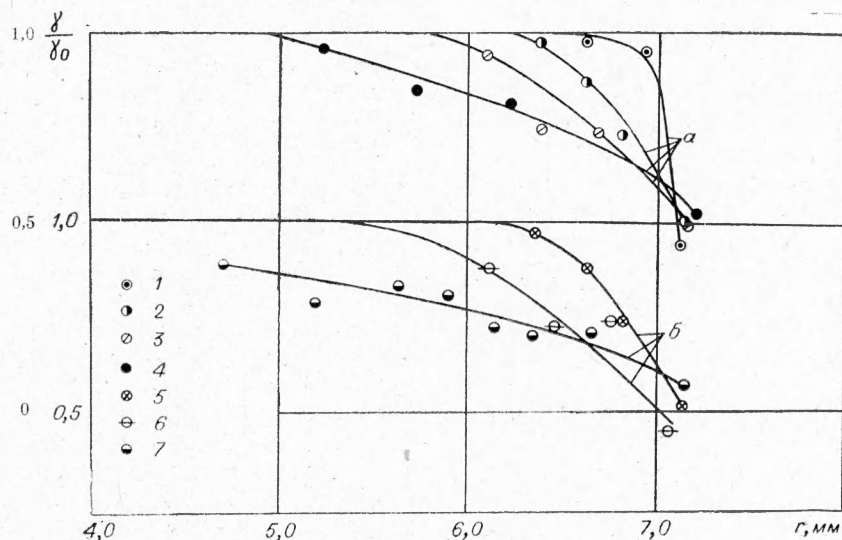


Рис. 2. Распределение плотности углерода по радиусу сферической частицы для разных температур и степеней уноса. Температура,  $^\circ\text{K}$ : 1 — 2280, 2 — 2770, 3 — 2890, 4 — 2970; степень уноса углерода, %: 5 — 18,5, 6 — 25, 7 — 29.

Характер распределения плотности в объеме такого сферического тела был установлен экспериментально путем последовательного снятия слоев углерода толщиной  $0,2 \text{ мм}$  и оценки плотности в этих слоях [3]. Кратко напомним эти результаты, они приведены на рис. 2, где даны результаты для температур  $2280\text{—}2970^\circ \text{K}$  для степени уноса углерода  $18,5\%$  (а) и (б) для одной температуры  $2770^\circ \text{K}$ , но для разных степеней уноса от  $18$  до  $29\%$ , что отвечает диапазону времен опыта  $150\text{—}300 \text{ сек}$ .

Из рисунка видно, что по мере повышения температуры и увеличения времени реагирования углерод выносится из все более глубоких слоев тела, т. е. налицо сугубо нестационарный процесс. Следует также обратить внимание на тот факт, что значение относительной поверхностной плотности для широкого диапазона температур и степеней уноса  $15\text{—}29\%$  оказывается не столь различной и колеблется около значения, близкого к  $0,5$ , что, как было показано [3], характерно для регулируемого режима.

**Скорость сублимации углерода** является функцией температуры и состояния окружающей среды. При сублимации в вакуум, как известно, скорость сублимации зависит от температуры и описывается известным законом Лангмюра — Кнудсена. Когда вакуум не соблюдается, процесс, кроме того, определяется соотношением между скоростью сублимации и диффузионным и конвективным переносом пара от поверхности. Кине-

тическая область сублимации отвечает условию, когда давление пара на расстоянии, равном длине свободного пробега молекулы, близко к нулю. В том случае, когда скорость испарения соизмерима с величиной конвективного или диффузионного уноса, будет иметь место равновесное испарение и давление пара у поверхности равно равновесному.

Протекание химической реакции на границе углерод — активный газ внесет свои особенности в процесс сублимации. Наиболее вероятно допустить, что на границе при наличии химической реакции парциальное давление пара будет приближаться к нулю, а условия сублимации к кинетическим. Исходя из этого представляется, что для определения природы объемной составляющей  $K_s^v$  необходимо знать скорость сублимации, отвечающую кинетическому режиму. Поэтому было целесообразно установить закономерности скорости сублимации при атмосферном давлении при вариации температуры и скорости потока инертного газа, найти условия кинетического режима сублимации и по этим данным оценить предельно возможную скорость сублимации для заданной температуры.

Опыты проводились в потоке аргона (остаточное содержание кислорода 0,001%) со сферическими частицами диаметром 15 и 12,5 мм двух марок графита, удельный вес которых  $\gamma = 1,7$  и  $\gamma = 1,95$  г/см<sup>3</sup>. Скорость сублимации определялась весовым методом. Варьировалась температура частицы от 2500 до 3550° К. Для температур 3000 и 3100° К изменялась скорость потока от 0,6 до 30 м/сек (рис. 3). Показано, что при скоростях потока до 1 м/сек скорость сублимации при указанных температурах изменяется по порядку величин от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сек. При этом энергия активации сублимации равна 178,7 ккал/моль, что близко к значению теплоты сублимации углерода [6].

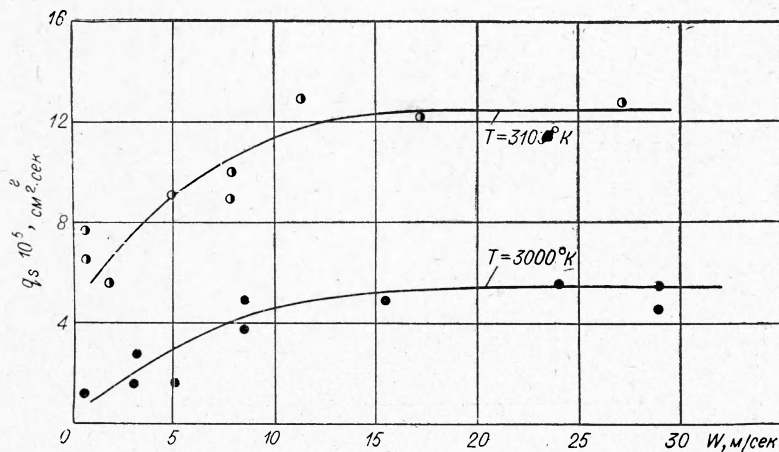


Рис. 3. Зависимость удельной скорости сублимации от скорости потока,  $\gamma = 1,78$  г/см<sup>3</sup>·сек.

Из рис. 3 видно, что для  $T = 3000^\circ K$  уже для скорости потока  $w = 8$  м/сек скорость сублимации не зависит от скорости потока, а максимальное ее значение составляет  $5,5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сек. Для температуры  $3100^\circ K$  скорость потока, отвечающая кинетическому режиму сублимации, составляет уже 10 м/сек, а максимальное значение  $q_s \approx 12 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сек.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Экспериментальные результаты по скорости сублимации графита при различных скоростях потока газа позволяют оценить коэффициент сублимации данного графита и предельно возможную скорость сублимации.

Для неравновесной сублимации, когда давление пара на расстоянии, равном длине свободного пробега молекулы, не равно нулю, а некоторому приближенно считается [5], что

$$g_s = \alpha (p_s - p_c) \sqrt{\frac{M_k}{2\pi RT_w}}, \quad (2)$$

где  $T_w$  — температура сублимирующей стенки графита;  $M_k$  — молекулярный вес пара углерода;  $p_s$  — суммарное давление насыщенного пара углерода.

В состав пара углерода входят молекулы от C до C<sub>7</sub> при температурах до 3500°K — это главным образом молекулы C, C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>. Зависимость  $\sum_{n=1}^3 p_{C_n}$  и парциальных давлений  $p_C, p_{C_2}, p_{C_3}$  от температуры подсчитана по данным [7]. Расчеты  $M_k$  и  $p_s$  были отнесены к этим трем молекулам C, C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>.

Используя экспериментальные данные для условий, когда скорость сублимации не зависит от скорости потока и, следовательно, можно положить  $p_c = 0$ , по соотношению (2) подсчитывается коэффициент сублимации  $\alpha$ . Для графита при  $T = 3000^\circ\text{K}$  и  $3100^\circ\text{K}$  он оказался равным 0,04. Учитывая, что  $\alpha$  слабо зависит от температуры [5], можно подсчитать предельные значения скорости сублимации  $g_s^{\text{lim}}$  для графита с  $\gamma = 1,7 \text{ г/см}^3$ . Эти значения даны на рис. 4.

Таким образом, имеется возможность сравнить объемную скорость взаимодействия  $K_s^v$  с предельно возможной скоростью сублимации  $g_s^{\text{lim}}$ . На этом же рис. 4 представлены эти данные в виде расчетной прямой

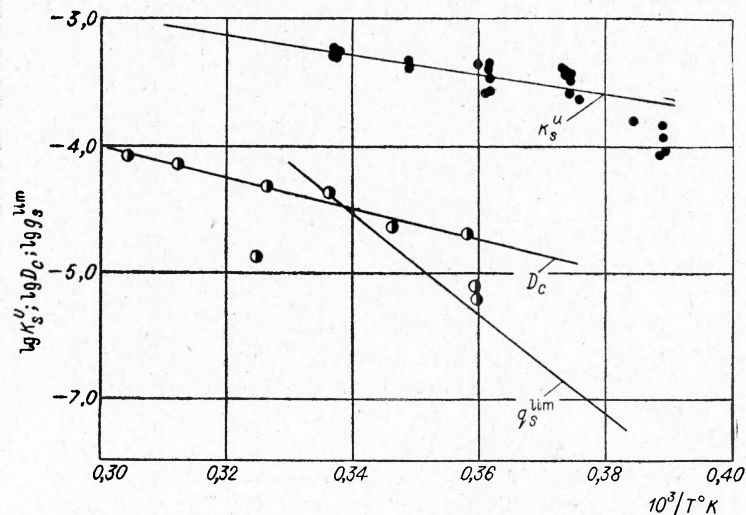


Рис. 4. Зависимость логарифмов скорости сублимации (предельной), коэффициента самодиффузии углерода и объемной составляющей удельной скорости взаимодействия углерода с двуокисью углерода от обратной величины температуры.

для  $g_s^{\text{lim}}$  и экспериментальных данных  $K_s^v$ . Как видно, для температур 2500—2600° К эти величины разнятся на три порядка; при  $T = 2900^\circ \text{ К}$   $\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3 - 0,344\right)$  — на один порядок. Только лишь для  $T > 3000^\circ \text{ К}$  величины  $g_s^{\text{lim}}$  и  $K_s^v$  находятся в пределах одного порядка. Более того, температурные коэффициенты для  $g_s^{\text{lim}}$  и  $K_s^v$  сильно разнятся ( $E = 178\,000$  и  $\sim 30\,000$  кал/моль соответственно). Лишь при температурах, близких к 3200° К, доля испаренного углерода уже близка к 50% его полного расхода; так, при 3200° К  $K_s^v = K_s^c = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $g_s^{\text{lim}} = 3,55 \cdot 10^{-4}$ . Следовательно, в этом случае процесс взаимодействия графита с газом, по-видимому, может протекать не только через гетерогенную реакцию, но и путем гомогенного реагирования, т. е. можно предполагать, что при этих температурах процесс приближается к сублимационному режиму реагирования. Очевидно, что в этом новом режиме возможны иной механизм и кинетика реакции; могут наблюдаться новые предельные уровни для удельной скорости взаимодействия  $K_s^c$ . Не исключено, что наблюдающийся новый подъем удельной скорости взаимодействия  $K_s^c$  при повышении температуры более 3000° К обязан значительному увеличению доли гомогенного реагирования пара углерода (см. рис. 1).

Таким образом, представляется, что имеющаяся сумма знаний о процессе сублимации к настоящему времени убедительно подтверждает то, что при температурах 2500—3000° К вынос углерода из объема, или  $K_s^v$ , определяется сублимацией.

2. В связи с этим экспериментальный материал был проанализирован при допущении, что вынос твердой фазы из объема к поверхности реагирующего образца определяется самодиффузией углерода.

Как было показано ранее [3], характер распределения плотности в образцах для разных температур и времен уноса (см. рис. 2) идентичен с известной картиной распределения концентрации в твердом теле при нестационарной диффузии из полуограниченного пространства. Для условий, когда размер частиц остается практически неизменным и допускается равномерный нагрев частиц по радиусу, т. е. для  $T \geq 2700^\circ \text{ К}$ , распределение концентраций или плотности описывается соотношением [3]

$$C = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \Phi \left( \frac{R-r}{2\sqrt{D_c\tau}} \right) \right\}, \quad (3)$$

которое является решением второго уравнения Фика для одномерной нестационарной диффузии. Здесь  $C_0$  — начальная концентрация углерода;  $R$  — радиус шара;  $r$  — текущий радиус;  $D_c$  — коэффициент самодиффузии углерода;  $\tau$  — время реагирования;  $\Phi$  — интеграл ошибок — Гаусса.

По соотношению (3) и экспериментальным данным, аналогичным представленным на рис. 2, для условий регулярного режима были подсчитаны значения коэффициента самодиффузии углерода  $D_c$ , которые приведены на рис. 4 ( $E = 55000$  кал/моль;  $D = 5 \cdot 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/сек).

Полученный закон распределения концентрации (3) позволяет оценить объемную составляющую  $K^v$  и сравнить ее со значениями  $K_s^v$ , определенными суммарным образом по экспериментальным данным и приведенным на рис. 1 и 4.

В самом деле:

$$K_s^v = \mu D_C \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_R$$

или

$$\bar{K}_s^v = \frac{\mu D_C}{\tau} \int_0^{\tau} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right) d\tau, \quad (4)$$

где  $\mu$  — молекулярный (атомный) вес;  $\mu c = \gamma$  — плотность. Отсюда

$$K_s^v = \gamma_0 \sqrt{\frac{D_C}{\pi\tau}} \quad (5)$$

или

$$\lg \bar{K}_s^v = \lg \frac{\gamma_0}{\sqrt{\pi\tau}} \sqrt{D_0} - \frac{E}{2RT} \lg e. \quad (6)$$

Рассчитанные значения  $K_s^v$  приведены на рис. 1 в виде жирной кривой и на рис. 4 в системе координат  $\lg K_s^v \sim \frac{1}{T} \cdot 10^3$  в виде прямой рассчитанной линии. Она удовлетворительно укладывается в области экспериментальных значений  $K_s^v$  при  $T = 2650$ — $3000^\circ\text{K}$  и лишь при  $T$ , близкой к  $2500$ — $2600^\circ$ , уходит от экспериментальных точек. Этот неизбежный результат является следствием того, что диффузионная задача решалась для условий, когда смещение границы реакции отсутствовало. При температурах  $2500$ — $2600^\circ\text{K}$  оно значительно [3] и таким образом, решение уже несправедливо.

Как отчетливо следует из рис. 1 и 4, температурная зависимость экспериментально определенной  $K_s^v$  удовлетворительно согласуется с  $K_s^v$  расчетной, определяемой температурной зависимостью  $D_C$ .

Значение энергии активации для  $K_s^v$  будет отличаться от истинного значения  $E$  для  $D_C$ , благодаря тому, что  $K_s^v \sim \sqrt{D_C}$ . Первый член соотношения (6) зависит от структурных особенностей реагирующего образца, так как  $\tau$  связано со степенью уноса вещества. Отрезок, отсекаемый прямой (6), на оси ординат будет определяться структурой или степенью уноса материала. Расчеты  $K_s^v$  проведены для степеней уноса  $15$ — $20\%$ , для которых устанавливается регулярный режим [3].

На основании полученного экспериментального материала и его анализа для области температур до  $3000^\circ\text{K}$  можно заключить, что из представленных здесь двух точек зрения на природу выноса углерода из объема при высоких температурах в настоящее время предпочтение надо отдать точке зрения, опирающейся на диффузионный вынос углерода.

При температурах, больших  $3000^\circ\text{K}$ , сублимация значительна, интенсивность основного процесса взаимодействия углерода с газом и сублимации соизмеримы и картина процесса в значительной мере усложнена. Эта область требует особого и дальнейшего экспериментального изучения.

Поступила в редакцию  
20/VIII 1968



## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин и др. Горение углерода. Изд-во АН СССР, 1949.
2. Л. Н. Хитрин, Е. С. Головина. Исследования при высоких температурах. М., «Наука», 1967.
3. Е. С. Головина, Л. Л. Котова. Теплофизика высоких температур, 1966, 4, 5.
4. П. Л. Уокер, Ф. Русинко, Л. Г. Остин. Реакция углерода с газами. ИЛ, 1963.
5. S. M. Scala, G. L. Vidale. J. of heat and mass transfer, 1960, 1, 1.
6. А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Люис. Графит и его кристаллические соединения, «Мир», 1965.
7. Л. В. Гуревич, Г. Л. Хачкурузов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1962.
8. Feldman, Goedel. a. o. J. Appl. Phys., 1952, 23, 11.
9. Cyril Wells. Atom movement. Cliveland, Ohio, 1951.

УДК 532.501.32

## ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

В. Т. Гонтковская, К. В. Прибыткова

(Москва)

Рассматривается применение различных разностных методов к решению задач с фазовым переходом. Поскольку для каждой задачи приходилось просчитывать десятки, а иногда и сотни вариантов, мы вели поиски схем, позволяющих решать поставленные задачи с заданной точностью при минимальной затрате машинного времени. Ниже разбирается решение двух задач.

1. Задача о зажигании с учетом фазового превращения в веществе. Из уравнения теплопроводности

$$\begin{aligned} (c\rho)_1 \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \right), & T < T_*; \\ (c\rho)_2 \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q k_0 e^{-E/RT}, & T > T_*; \end{aligned} \quad (1)$$

с начальным условием

$$T(0, x) = f(x) \quad (2)$$

и граничными условиями

$$\begin{aligned} -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \alpha (T - T_0), & T < T_*; \\ -\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \alpha (T - T_0), & T > T_*, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} T(t, x) = f(\infty) \end{aligned} \quad (3)$$

и условием на подвижной границе раздела фаз