

Е. С. ГОЛОВИНА

К ВОПРОСУ О ДИФФУЗИИ ГАЗА В УГЛЕ

(Представлено академиком Г. М. Кржижановским 7 V 1952)

Несмотря на важность вопросов молекулярного переноса вещества как в свободном пространстве, так и в твердом теле, до сих пор закономерности изменения коэффициента диффузии газов твердо не установлены и не получили должного экспериментального подтверждения. Используемая в настоящее время температурная зависимость коэффициента диффузии газа в газ страдает некоторой неопределенностью в силу неопределенности показателя степени n в соотношении вида

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (1)$$

где значение n обычно принимается в пределах от 1,5 до 2.

Многие вопросы практики (гетерогенное горение, гетерогенный катализ, газификация топлива и др.) связаны с процессами диффузии газа в твердом теле. Из-за отсутствия экспериментальных данных обычно принято оценивать диффузионный перенос газа в этом случае по данным для коэффициента диффузии газа в газ, используя соотношение (1), либо другие, в которых эффективный коэффициент диффузии газа в твердом теле выражается через коэффициент диффузии газа в газ. В качестве примера можно указать соотношение, предложенное Д. А. Франк-Каменецким ⁽¹⁾:

$$D' = D \frac{N \pi h^2}{\chi 4}; \quad (2)$$

здесь D — истинный коэффициент диффузии газа в газовой фазе, N — число пор на единицу площади, χ — коэффициент извилистости, h — средний диаметр пор.

В работе ⁽²⁾ приведены некоторые данные по коэффициенту диффузии ацетилена через пористую диафрагму из активной двуокиси марганца. Однако вследствие того, что авторы не отделили процесс диффузионного переноса от возможной химической реакции, им не удалось установить наиболее существенной закономерности диффузионного переноса, именно температурной зависимости. Их опыты охватывают лишь узкую температурную область до 80°, и, естественно, рассмотрение этого экспериментального материала не дает возможности сделать ясные заключения о температурной зависимости коэффициента диффузии газа в твердом теле. Решение задач гетерогенного горения, газификации топлива и др. требует установления закономерностей диффузионного переноса газа в пористой угольной массе. С этой целью были предприняты измерения температурной зависимости коэффициента диффузии CO₂ через угольную пластинку. Выбор именно этого газа диктовался необ-

ходимостью приблизить условия к тем, которые имеют место в процессе горения, а также тем, что при этом можно провести исследования в довольно широком интервале температур, в котором диффузионный перенос не усложняется химической реакцией. Опытные данные были получены для температур от 20 до 600°. Исследования проводились с угольными пластинками толщиной $l = 1,5$ мм типа телефонных мембран, изготовленных на Кудиновском заводе. Они приготавливались из пекового или нефтяного кокса с добавлением 33—35% связующего с последующим прессованием под давлением в 100 атм. и прокаливанием при температуре 1200°. Порозность такой пластинки электродного угля оказалась

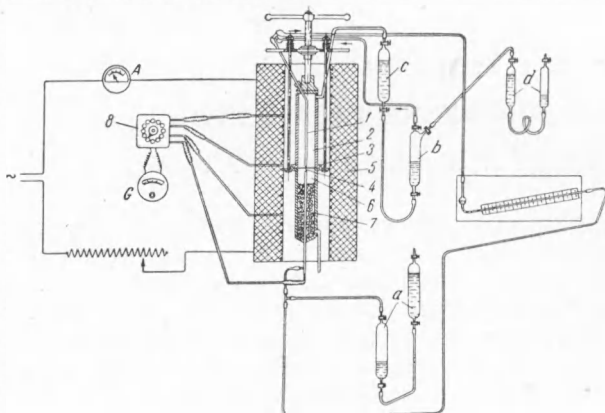


Рис. 1. Схема установки. 1 — газозаборная трубка, 2 — верхний цилиндр с холодильником, 3 — угольная пластинка, 4 — термопара, 5 — печь, 6 — нижний цилиндр, 7 — шамотная набивка, 8 — переключатель

равной 0,2. Истинный удельный вес 1,6 г/см³. Для проведения опытов была создана экспериментальная установка, схема которой изображена на рис. 1. Основная деталь установки камеры представляла собой разъемный цилиндр с внутренним диаметром 23 мм и длиной 400 мм, изготовленный из нержавеющей стали и состоящий из верхней 2 и нижней 6 камер, между фланцами которых помещалась исследуемая пластинка. С помощью винта и пружин, укрепленных на специальном диске, расположенном над верхней частью камеры, обе части подтягивались друг к другу для достижения полной герметичности. При этом между угольной пластинкой и фланцами вкладывались асбестовые прокладки, пропитанные жидким стеклом.

В нижней камере в центре угольной пластинки помещалась платино-платинородиевая термопара 4, с помощью которой замерялась температура ее поверхности. В верхней камере помещалась газозаборная трубка 1. Вся камера помещалась в электрическую нихромовую печь 5 диаметром 100 мм и длиной 500 мм, что позволяло обеспечить необходимый разогрев пластинки.

В нижней камере во все время опыта циркулировал углекислый газ, поступающий из бюретки *a* и выходящий из камеры в свободное пространство. В верхней камере происходила циркуляция из бюретки *b* азота, который как бы «смывал» углекислый газ, продиффундировавший через пластинку в верхний цилиндр, и уносил его в газособирающий цилиндр *c*. Для более тонкой регулировки давления в камерах была установлена бюретка *d*.

Во время опыта давление в обеих камерах поддерживалось одинаковым. Наблюдения за давлением в камерах велись с помощью наклонного манометра. Перед опытом обе реакционные камеры тщательно промывались азотом и после того, как пластинка была нагрета до требуемой температуры, открывались краны одновременно во всех бюретках *a*, *b*, *c* и *d* и пускался в ход секундомер. Начиналась циркуляция СО₂ в нижней камере и N₂ в верхней и собирался рабочий газ из верхней камеры в газособирающий цилиндр. Одновременно с этим производились замеры температуры угольной пластинки и печи. После опыта по бюретке *c* замерялся объем проциркулировавшего азота. Из газосо-

бирающего цилиндра с газ шел на анализ на CO_2 . Зная процентное содержание CO_2 и объем азота в бюретке с и присоединив к последнему также объем верхней реакционной камеры и газоподводящих проводов, мы имели возможность подсчитать количество углекислоты, продиффундировавшей через угольную пластинку.

Эти данные дали возможность подсчитать коэффициент диффузии по соотношению $D = Vt/St$, где V — объем продиффундировавшего газа в см^3 , l — толщина пластинки в см, S — площадь пластинки в см^2 , t — время диффузии в сек.

Необходимо отметить, что при проведении эксперимента значительные трудности представляло сохранение одинакового давления в обеих камерах. Этим, главным образом, и объясняется довольно большой разброс экспериментальных точек.

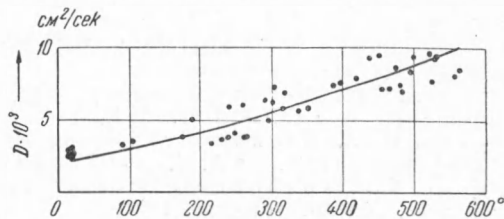


Рис. 2

Полученные экспериментальные данные для температур от 20 до 600° представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведена зависимость коэффициента диффузии CO_2 $D_i \cdot 10^3$ от температуры. В системе координат $\lg D_i = (\lg \frac{T}{T_0})$ эти данные с некоторым разбросом укладываются на прямую линию (см. рис. 3). Это говорит о том, что зависимость коэффициента диффузии D_i от температуры аналогична зависимости коэффициента D от температуры в свободном пространстве:

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n,$$

где D_i — коэффициент внутренней диффузии.

Экспериментальные данные дают возможность подсчитать значение показателя степени n и константы D_i^0 . В нашем случае оказывается $n = 1,34$, т. е. несколько меньше, чем для обычного коэффициента диффузии газа в газ. Отсюда также можно определить D_i^0 , которое принимает значение

$$D_i^0 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

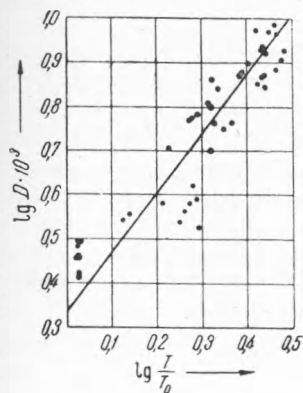


Рис. 3

Весьма характерно, что значение коэффициента внутренней диффузии D_i^0 , полученное Л. Хитриным⁽³⁾ расчетным путем ($2,55 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$), почти в точности совпадает с нашими данными. Интересно также отметить согласие по порядку величин наших экспериментальных данных и данных⁽²⁾ для плотных диафрагм из восстановленного железного технического аммиачного катализатора: $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таким образом, можно считать, что температурная зависимость коэффициента диффузии CO_2 через плотные угольные пластинки выражается соотношением

$$D_i \cong 2,2 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,3}.$$

С небольшой погрешностью это соотношение может быть использовано и для других газов. Для твердых тел, отличающихся своими структур-

ными особенностями от рассмотренного нами угля, очевидно, отличие будет состоять в различных значениях констант n и D_i^0 .

Считаю своим долгом выразить большую признательность чл.-корр. АН СССР А. С. Предводителю и проф. Л. Н. Хитрину за ценные указания и советы и А. В. Сорокиной за участие в проведении экспериментов.

Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. АН СССР, 1947. ² В. А. Рейтер, Г. И. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская и Б. И. Толчина. Тр. Всесоюзн. совещ. по катализу, Киев, 1950. ³ А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова, Х. И. Колодцев и М. К. Гродзовский, под общ. ред. А. С. Предводителева, Горение углерода, 1949.