

УДК 669.111.35

Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

А.Г. Кириченко, доцент, к.т.н.

А.В. Харченко, доцент, к.т.н.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА СО-Н₂ ПРИ НАУГЛЕРОЖИВАНИИ КАТАЛИЗАТОРА

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто питання впливу складу та швидкості подавання потоку газів, що містять СО, до реакційного простору на кінетику їхнього розпадання на залізних катализаторах. Встановлено наочну схему розподілу концентрації вуглецю у структурі катализатора та монооксиду вуглецю у газовій фазі.

Ключові слова: катализатор, монооксид вуглецю, водень, газовий потік, конвекція, дифузія

Рассмотрены вопросы влияния состава и скорости подачи потока СО-содержащих газов в реакционное пространство на кинетику их распада на железных катализаторах. Установлена наглядная схема распределения концентрации углерода в структуре катализатора и монооксида углерода в газовой фазе.

Ключевые слова: катализатор, монооксид углерода, водород, газовый поток, конвекция, диффузия

The questions of influence of composition and input speed for stream CO-composing gases in reactionary space on kinetics of their disintegration on ferrous catalytic agents have been considered. It is set pictorial diagram for distribution of carbon concentration in the structure of catalytic agent and carbon monoxide in a gas phase.

Keywords: catalytic agent, carbon single-oxide, hydrogen, gas stream, convection, diffusion

Введение. Реакция разложения монооксида углерода $2CO \Rightarrow C + CO_2$ всегда является предметом пристального исследования в связи с открывшимися перспективами ее использования для получения сравнительно дешевого углерода с необычными свойствами [1].

Анализ последних достижений. В последнее время издано много работ, посвященных науглероживанию железа, в которых предложено несколько механизмов взаимодействия катализаторобразующего материала с монооксидом углерода [2-7]. Применение специализированных программ позволяет расширить рамки представлений о процессах, происходящих в ходе физико-химических превращений [8-10].

Постановка задачи. Задачей настоящего исследования является исследование влияния движения газового потока СО-Н₂ на кинетику науглероживания металлов группы железа и распределение концентрации углерода и монооксида углерода методом моделирования.

Методика исследований. Для изучения влияния состава и скорости подачи газового потока в реакционное пространство при науглероживании катализатора применяли математический пакет «Femlab 2.3». В расчетах учитывали режимы диффузии в твердом теле, а также диффузии и конвекции в газовой фазе.

Для выполнения исследований была разработана микроскопическая модель взаимодействия потока газа с поверхностью катализаторобразующего материала, которая описывает науглероживание металла при контакте с газом. При этом были рассмотрены вопросы влияния движения газового потока на процесс науглероживания. Описание содержит физическую и математическую модели микроскопической системы.

Физическая модель иллюстрирует микроскопический процесс науглероживания в СО-Н₂-атмосфере. Принимали, что в твердом теле фундаментальный процесс является диффузионным, а в газовой фазе, помимо диффузии, происходит конвекция. Изучаемая газовая атмосфера СО-Н₂ и реакции $2CO \Rightarrow C + CO_2$, $CO + H_2 \Rightarrow C + H_2O$ обеспечивают передачу углерода к твердому телу.

Физическая модель основана на следующих допущениях:

- двухкомпонентный газовый состав: монооксид углерода и водород;
- поток газа находится в режиме Стокса;
- диффузионным механизмом в газе служит массовая диффузия, так как диаметры пор больше среднего значения свободного пробега молекул газа;
- газовые компоненты в твердой фазе не взаимодействуют;
- внешняя диффузия и внешнее накопление продуктов реакций являются незначительными;

в качестве кинетической модели используют модель Грабке [11];

– в области твердого тела преобладают диффузионные процессы.

Транспортировка монооксида углерода достигается диффузией и конвекцией. Область контакта состоит из пограничного слоя газа и твердого тела, толщина которого определяется различными физическими процессами. В пред-

Уравнения для описания процессов в газовой фазе [12]:

$$\begin{array}{l} \text{накопление} \quad \text{конвекция } CO \quad \text{двойная диффузия } CO \\ \frac{\partial \rho_{CO}}{\partial \tau} + \nabla(u \cdot \rho_{CO}) = D \cdot \nabla(w_{H_2} \cdot \nabla \rho_{CO} - w_{CO} \cdot \nabla \rho_{H_2}); \end{array} \quad (1)$$

$$\begin{array}{l} \text{накопление} \quad \text{конвекция } H_2 \quad \text{двойная диффузия } CO \\ \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial \tau} + \nabla(u \cdot \rho_{H_2}) = D \cdot \nabla(w_{CO} \cdot \nabla \rho_{H_2} - w_{H_2} \cdot \nabla \rho_{CO}), \end{array} \quad (2)$$

где ρ_{CO} , ρ_{H_2} – плотность CO и H_2 , соответственно; u – скорость потока; D – коэффициент диффузии; ∇ – оператор Набла; w_{CO} , w_{H_2} – массовые доли CO и H_2 , соответственно,

$$w_{CO} = \rho_{CO} / (\rho_{CO} + \rho_{H_2}), \quad w_{H_2} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{CO} + \rho_{H_2}}.$$

Поток Стокса можно представить следующими уравнениями:

$$3(u_{xx} + u_{yy}) = p_{x,общ}; \quad (3)$$

$$3(v_{xx} + v_{yy}) = p_{y,общ}; \quad (4)$$

$$p_{общ} = p_{CO} + p_{H_2}, \quad (5)$$

где $p_{общ}$, p_{CO} , p_{H_2} – общее давление, давление CO , давление H_2 , соответственно; u и v – скорости в направлении координат x и y , соответственно.

Уравнения для описания процессов в твердой фазе:

$$\begin{array}{l} \text{накопление} \quad \text{твёрдофазная диффузия} \\ \frac{\partial \rho_{CO}}{\partial \tau} = \nabla(D_C \cdot \nabla \rho_C) \end{array}; \quad (6)$$

Тогда результирующие отношения для граничного потока могут быть выражены как

$$\frac{1}{M_{CO}} \cdot j_{CO} + \frac{1}{M_{H_2}} \cdot J_{H_2} = 0; \quad (7)$$

$$\frac{1}{M_{CO}} \cdot j_{CO} + \frac{1}{M_C} \cdot J_C = 0; \quad (8)$$

елах контактной области возможно существование трех процессов: передача компонента в газовой фазе, реакции на границе раздела фаз и передача компонента в твердом теле.

В математической модели представлены основные уравнения в частных производных диффузионных и конвективных процессов, происходящих при взаимодействии в газовой и твердой фазе.

$$j_C = k_1 \cdot \frac{\rho_{CO}}{\rho_{H_2}} - k_2 \cdot \rho_C \cdot \rho_{H_2}; \quad (9)$$

$$u = 0; \quad (10)$$

$$v = 0, \quad (11)$$

где k_1 , k_2 – эмпирические коэффициенты; M_{CO} , M_C , M_{H_2} – молекулярная масса CO , C и H_2 ; j_{CO} , j_C , J_{H_2} – массовые потоки CO , C и H_2 , соответственно.

Граничные условия для газа можно представить в виде

$$j_{CO} = n \cdot D \cdot (w_{H_2} \cdot \nabla \rho_{CO} - w_{CO} \cdot \nabla \rho_{H_2}); \quad (12)$$

$$j_{H_2} = n \cdot D \cdot (w_{CO} \cdot \nabla \rho_{H_2} - w_{H_2} \cdot \nabla \rho_{CO}); \quad (13)$$

$$j_C = D_C \frac{\partial \rho_C}{\partial n}, \quad (14)$$

где n – единица нормали.

Вначале создавали геометрическую модель, максимально приближенную к реальным условиям. В качестве катализаторобразующих материалов использовали дисперсные легковосстановимые оксиды с высокой концентрацией дефектов в исходном состоянии.

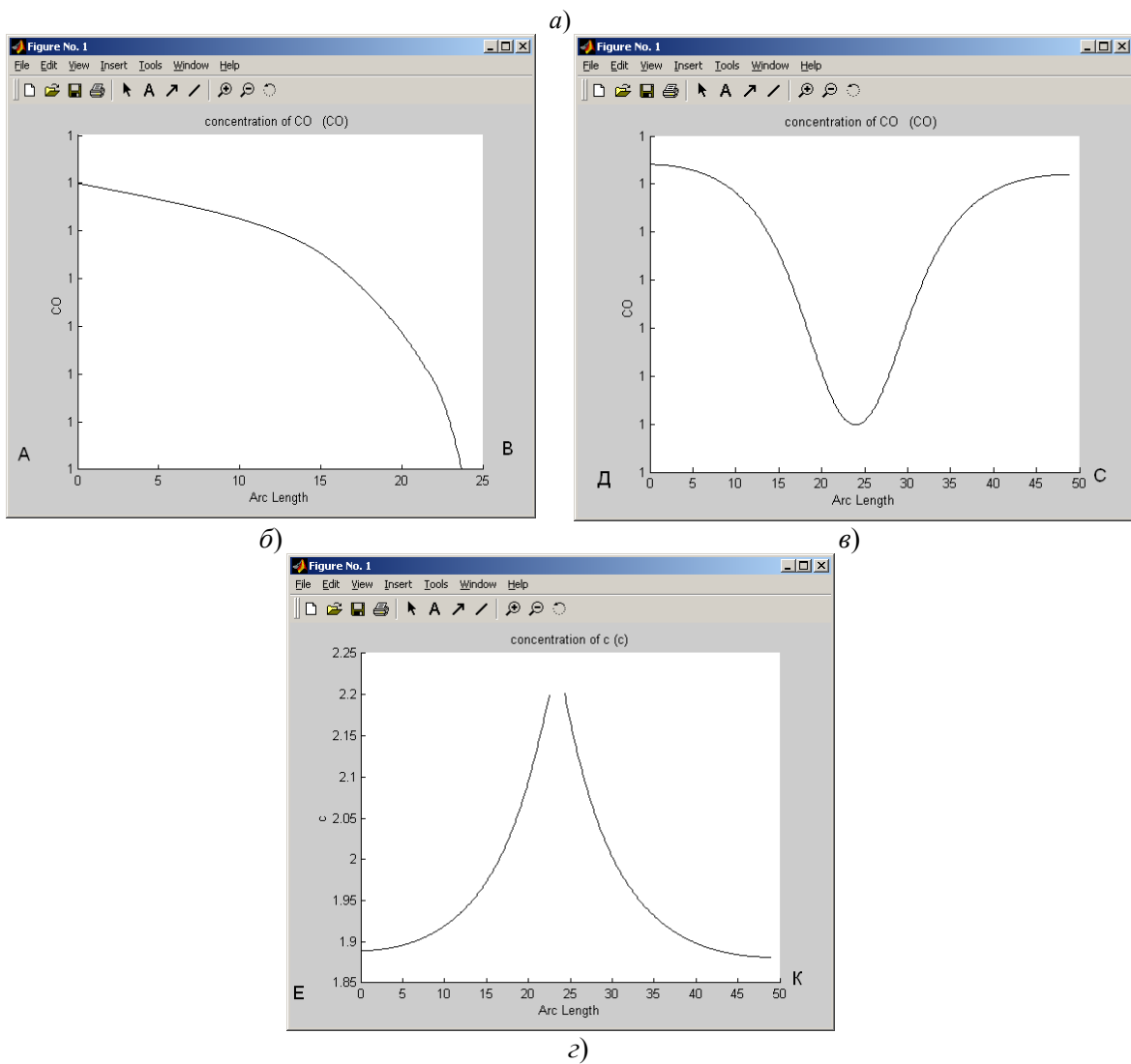
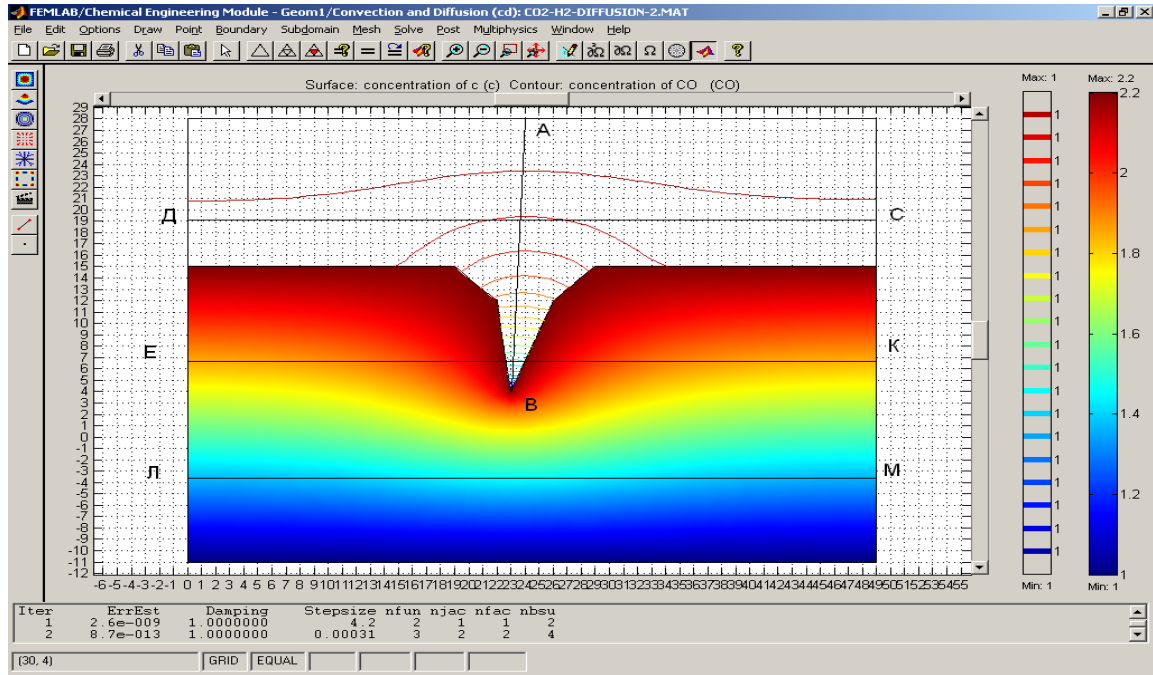
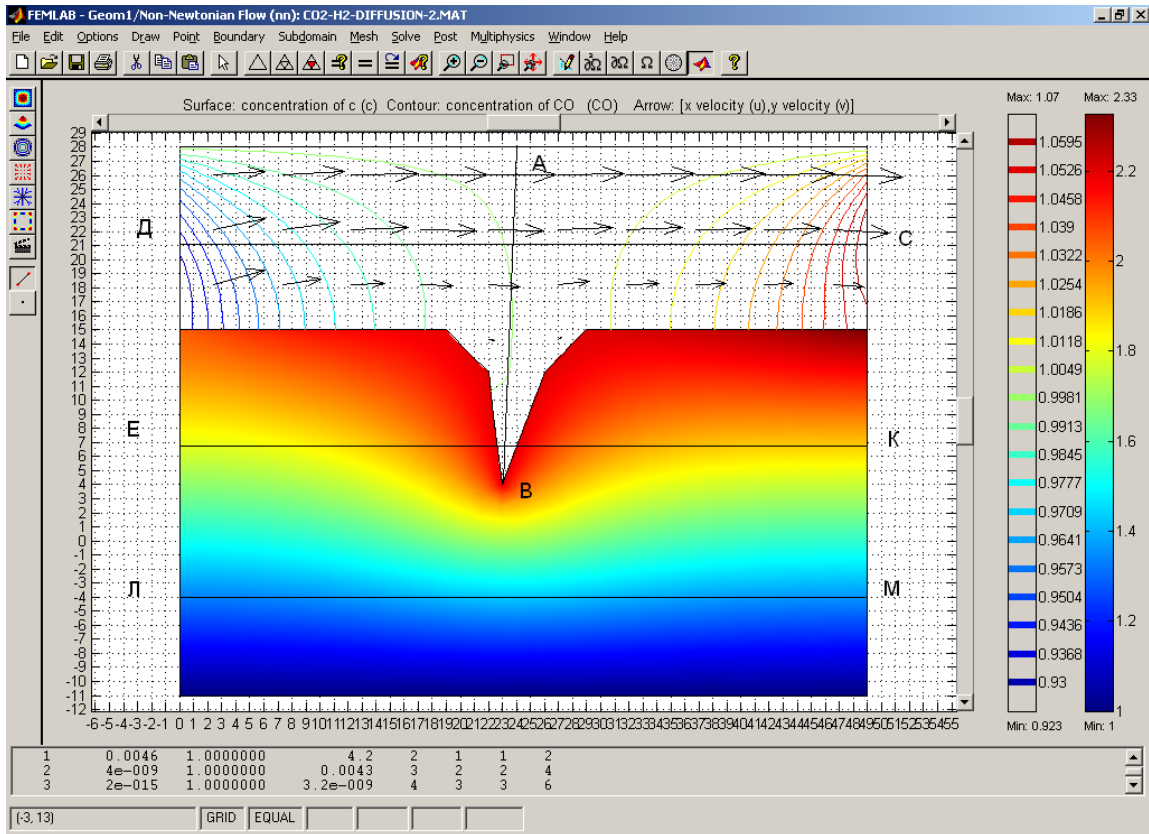
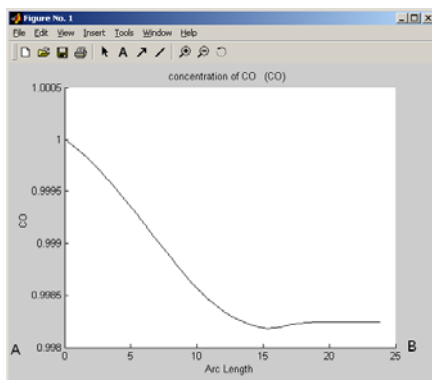


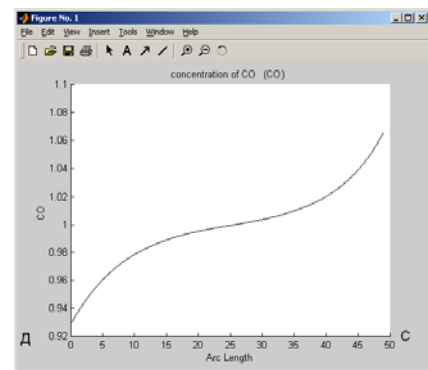
Рисунок 1 – Распределение концентрации CO в газе и C в твердой фазе (а) по сечениям: б) сечение А-В; в) сечение Д-С; 2) сечение Е-К



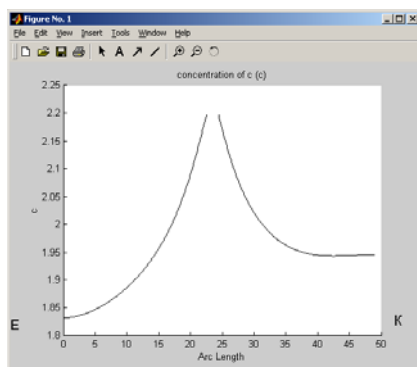
а)



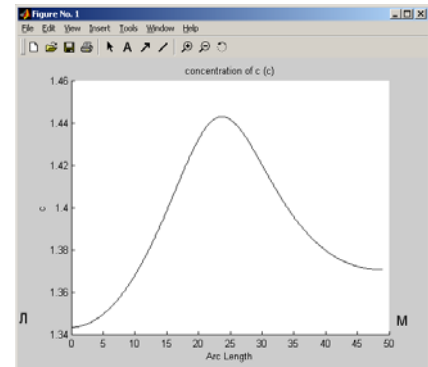
б)



в)



г)



д)

Рисунок 2 – Распределение концентрации CO в газе и C в твердой фазе (а) по сечениям: б) сечение А-В; в) сечение Д-С; г) сечение Е-К; д) сечение Л-М

Зародыши новой фазы формируются на активных центрах, в качестве которых могут служить поверхностные дефекты, ассоциаты, кластеры, выходы дислокаций на поверхность кристалла и т. п. Строение решеток графита и карбида Fe_3C существенно отличается от решетки $\alpha-Fe$. Поэтому новая фаза при науглероживании железа может формироваться вне объема исходной фазы, а диффузия углерода в ней возможна по точечным и протяженным дефектам.

Макромеханизм науглероживания железа основывается на предположении, что на всех этапах процесса местом реагирования служит граница раздела исходной твердой фазы ($\alpha-Fe$) и газовой фазы (CO) [13,14], а образование новой фазы возможно в местах с наименьшей потенциальной энергией (поверхностные дефекты, дефекты кристаллической решетки, выход дислокаций на поверхность).

Физические свойства веществ, граничные условия, генерацию сетки конечных элементов задавали программой в соответствующих меню.

В результате расчетов получали распределение температуры и концентрации, картины движения потоков и др. (см. рис. 1). На рис. 1 линии соответствуют распределению концентрации углерода (C) в твердой фазе и его монооксида (CO) в газе, где рассматривали стационарный объем газа над поверхностью катализатора. В твердой фазе максимум концентрации C находится на свободной поверхности. Изменение оттенков характеризует распределение концентрации (максимум концентрации располагается на границе раздела фаз). Путем выполнения сечений по различным направлениям, получали графическое распределение концентрации C и CO (рис. 1,б-1,г).

На рис. 2 представлено распределение концентрации C и CO при различных скоростях подачи реакционного газа в условиях конвективного теплообмена и диффузии в твердой фазе.

В отличие от расчета (см. рис. 1), в данном случае показано влияние скорости подачи газового потока на формирование углеродной фазы и конвективных процессов, происходящих в газовой фазе. Градиент температуры газа над поверхностью катализатора определяет характер взаимного перемешивания газовых потоков, что, в конечном итоге, сказывается на скорости взаимодействия и перемещении реагентов в газовой фазе, реакции на границе раздела фаз, а также перемещении реагентов в твердом теле. Стрелки указывают направление движения газового потока, а их размер соответствует значению скорости в точке, из которых они выходят.

Данный режим (конвективный теплообмен в газовой фазе и диффузия в твердой фазе) дает наиболее полную и реальную картину распределения реагирующих компонентов и продуктов их взаимодействия.

Выводы. На основании анализа полученных результатов можно заключить, что формирование углеродсодержащей фазы начинается с поверхности катализатора, о чем свидетельствует повышенная концентрация углерода в его поверхностном слое, которая уменьшается по глубине твердого слоя катализатора. Изменение концентрации монооксида углерода в газе по ходу взаимодействия не столь значимо. Однако, в местах поверхностных дефектов, то есть в местах потенциального формирования новой фазы, происходит обеднение газовой смеси монооксидом углерода, что свидетельствует о вовлечении последнего в процесс взаимодействия с металлической фазой.

Библиографический список

1. Колесник, Н. Ф. Газофазный рост углеродных микроволокон на металлах группы железа [Текст] / Н. Ф. Колесник // Порошковая металлургия. – 1986. – № 9. – С.57-59. – Библиогр.: с. 59.
2. Рунов, М. А. Кинетический анализ взаимодействия монооксида углерода [Текст] / М. А. Рунов, Н. Ф. Колесник, С.В. Белик // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 8. – С. 1-4. – Библиогр.: с. 4.
3. Колесник, Н. Ф. Механизм и кинетика термокаталитического разложения монооксида углерода в присутствии водорода [Текст] / Н. Ф. Колесник // Доклады АН УССР. – Серия А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1987. – № 1. – С. 75-78. – Библиогр.: с. 78.
4. Колесник, Н. Ф. Макрокинетические закономерности науглероживания катализатора при термокаталитическом разложении углеродсодержащих газов [Текст] / Н. Ф. Колесник // Доклады АН УССР. – Серия А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1986. – № 12. – С. 47-56. – Библиогр.: с. 55-56.
5. Lu, Yi. Catalytic formation of carbon nanotubes during detonation of m-dinitrobenzene [Text] / Yi Lu, Zhenping Zhu, Weize Wu, Zhenyu Liu // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 179-198. – Bibliog.: p. 196-198.
6. Orlanducci, S. Aligned arrays of carbon nanotubes: modulation of orientation and selected-area growth [Text] / S. Orlanducci, V. Sessa, M.L. Terranova etc. // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 367. – P. 109-115. – Bibliog.: p. 114-115.

7. **Rao, C. N. R.** Satishkumar Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors [Text] / C. N. R. Rao, A. Govindaraj, B. C. Rahul Sen // *Mat. Res. Innovat.* – 1998. – Vol. 2. – P. 128-141. – Bibliog.: p. 139-141.
8. **Колесник, Н. Ф.** Термодинамика распада монооксида углерода в присутствии водорода [Текст] / Н. Ф. Колесник // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 1995. – № 12. – С. 1-3. – Библиогр.: с. 3.
9. **Синярев, Г. Б.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов [Текст] / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов, Т. К. Моисеев. – М. : Наука, 1982. – 263 с. – Библиогр.: с. 260-261. – 1400 экз.
10. **Gurvich, L. V.** IVTANTERMO. A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide [Text] / L. V. Gurvich, V. S. Lorish, D. V. Chekhovskoi, V. S. Yungman. – Boca Raton, CRC Press, Inc., 1993. – 57 p. – Bibliog.: p. 55-56. – 1000 copy.
11. **Grabke, H. J.** Kinetics of gas-solid interactions [Text] / H. J. Grabke // *Materials Science Forum.* – 1994. – Vol. 154. – Pp. 69-86. – Bibliogr.: p. 84-86.
12. **Byron, B. R.** Transport Phenomena [Text] / B. R. Byron, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. – John Wiley & Son, Inc., 1960. – 780 p. – Bibliog.: p. 772-780. – 20000 copy.
13. **Ростовцев, С. Т.** Теория металлургических процессов [Текст] / С. Т. Ростовцев. – М. : Металлургия, 1956. – 516 с. – Библиогр.: с. 510-515. – 5000 экз.
14. **Богданди, Л.** Восстановление железных руд [Текст] / Л. Богданди, Г. Энгель ; пер с нем. – М. : Металлургия, 1971. – 520 с. – Библиогр.: с. 506-516. – 10000 экз.

Стаття надійшла до редакції 10.11.2015 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>