

В.А. Скачков⁽¹⁾, доцент, к.т.н.
В.И. Иванов⁽¹⁾, ст. преподаватель
А.В. Скачков⁽²⁾, зам. директора

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛОСКОМ РЕАКТОРЕ

⁽¹⁾Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ООО «Гирос», г. Запорожье

Запропоновано методику розрахунку процесу ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів у робочому обсязі плоского реактора. Методика передбачає розрахунок розподілу концентрації реакційного газу за довжиною реактора даного типу з урахуванням його доставлення до нагрітих поверхонь і подальшої дифузії до пористої структури ущільнюваних композиційних матеріалів.

Предложена методика расчета процесса уплотнения пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов в рабочем объеме плоского реактора. Методика предусматривает расчет распределения концентрации реакционного газа по длине реактора данного типа с учетом его доставки к нагретым поверхностям и последующей диффузии в пористую структуру уплотняемых композиционных материалов.

Введение. Расширение сферы применения углерод-углеродных композиционных материалов зависит от снижения их себестоимости, которая в значительной степени определяется энергозатратами. Снижение температуры уплотнения пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов до 600...700 °С путем использования сжиженных газов позволяет найти подход к проблеме энергосбережения [1].

Анализ достижений. Вопросы уплотнения пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов рассмотрены в работах [2-4]. Однако в данных работах не рассмотрена реальная структура пор углерод-углеродных композиционных материалов и не выполнена оценка ее влияния на процесс уплотнения. В работе [3] сделана попытка учета пористой структуры в процессе уплотнения углерод-углеродных композиционных материалов. Пористая структура была представлена эффективной пористостью с характерным радиусом усредненной поры.

Постановка задачи. Задачей данных исследований является разработка методики расчета процесса уплотнения пористых углерод-углеродных композиционных материалов с учетом диффузии реакционного газа в реальную пористую структуру в условиях изотермического нагрева.

Основная часть исследований. Известно, что реальная пористая структура углерод-углеродных композиционных материалов представляется порограммой с распределением эффективного радиуса пор в пределах от нескольких нанометров до нескольких сотен микрометров. С целью более точного расчета процессов уплотнения реальных конструкций из углерод-углеродных композиционных материалов необходимо ввести в расчетные модели реальную структуру пористого объема указанных материалов.

Диффузия в пористом пространстве Дифференциальное уравнение диффузии

реакционного газа в модельной поре с эффективным радиусом r в условиях его разложения на поверхности поры запишется в виде [3]:

$$\frac{d^2 C}{d\ell^2} = \frac{2k}{r \cdot D} \cdot C, \quad (1)$$

где C – концентрация реакционного газа; ℓ – координата по длине поры; k – константа скорости разложения реакционного газа на нагретой поверхности; D – коэффициент диффузии в поре.

Уравнение (1) дополняется граничными условиями

$$C|_{\ell=0} = C_0^{\Pi}; \quad (2)$$

$$\left. \frac{dC}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0, \quad (3)$$

где C_0^{Π} – концентрация реакционного газа у входа в пору; h – половина толщины $(2h)$ стенки углерод-углеродных композиционных материалов.

Решение уравнения (1) с учетом условий (2) и (3) имеет вид

$$C(\ell) = C_0^{\Pi} \cdot \left[\frac{\exp(z \cdot \ell)}{1 + \exp(2z \cdot h)} + \frac{\exp(-z \cdot \ell)}{1 + \exp(-2z \cdot h)} \right], \quad (4)$$

где z – корень характеристического уравнения.

В уравнении (4) величина z определяется соотношением

$$z = \left(\frac{2k}{r \cdot D} \right)^{0,5}. \quad (5)$$

Распределение пор в углерод-углеродных композиционных материалах характеризуется порограммой, имеющей четыре характерные группы пор [5]:

- первая группа пор распределена в диапазоне размеров эффективных радиусов от 0,001 до 0,03 мкм;
- вторая группа 0,03...2,50 мкм;
- третья группа 2,50...10,0 мкм;
- четвертая группа 10...200 мкм.

Доля пор первой группы составляет 38%, второй группы – 32%, третьей – 19% и четвертой – 11%.

Диффузионные процессы в объеме реактора. В объеме пористого реактора реализуются два диффузионных потока. Один поток реакционного газа направлен от центра реактора на его беспористую стенку, второй поток реакционного газа – на пористую поверхность углерод-углеродного композиционного материала.

Поток на беспористую поверхность стенки реактора может быть определен методом равнодоступных поверхностей Франк-Каменецкого [6]. В этом случае концентрацию реакционного газа на поверхности реактора C_0^P можно рассчитывать по формуле

$$C_0^P = \frac{\beta \cdot C}{\beta + k}, \quad (6)$$

где C – концентрация реакционного газа в ядре реактора; β – константа скорости диффузии.

Соотношение (6) учитывает удельную скорость разложения реакционного газа на беспористой поверхности стенки реактора.

На поверхности углерод-углеродного композиционного материала реакционный газ разлагается на беспористых участках, диффундирует в поры четырех групп с осаждением пиролитического углерода на их поверхности.

С учетом изложенного, концентрация реакционного газа на пористой поверхности углерод-углеродных композиционных материалов C_0^{Π} определяется как

$$C_0^{\Pi} = \frac{\beta \cdot C}{\left[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i \right]}, \quad (7)$$

где q_n – пористость поверхности углерод-углеродного композиционного материала;

$\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot z_i \cdot p_i \cdot \left[\frac{\exp(-2z_i \cdot h) - \exp(2z_i \cdot h)}{2 + \exp(2z_i \cdot h) + \exp(-2z_i \cdot h)} \right]$; r_i , p_i – средний эффективный радиус и относительная доля i -той характерной группы пористой структуры углерод-углеродного композиционного материала соответственно; N – число характерных групп пор.

Массоперенос реакционного газа по длине реактора. Рассматривают плоский реактор шириной b_p и длиной L . В центре, между боковыми стенками реактора располагают плоскую пластину углерод-углеродного композиционного материала шириной b_n и толщиной $2h$. Реакционный газ (пропан) равномерно обтекает пластину углерод-углеродного композиционного материала с обеих сторон, диффундирует из центра потока пропана на поверхности стенок реактора и пластины углерод-углеродного композиционного материала. Стенки реактора и пластина углерод-углеродного композиционного материала нагреты до постоянной температуры T , при которой пропан разлагается на нагретых поверхностях с отложением твердого осадка – пиролитического углерода – в соответствии с уравнением



Константу скорости разложения уравнения (8) задают в виде соотношения Аррениуса

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (9)$$

где E – энергия активации процесса (8); k_0 – предэкспонента; R – газовая постоянная.

Дифференциальное уравнение переноса реакционного газа по длине плоского реактора с учетом его разложения можно записать

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{b_p}{\beta + k} + \frac{b_n}{\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right], \quad (10)$$

где U – скорость тока реакционного газа по длине реактора; x – координата, направленная по длине реактора от входа реакционного газа в реактор.

Из уравнения (8) следует:

$$\begin{aligned} C_{C_3H_8} &= C_{ex}^{C_3H_8} \cdot (1 - \alpha) ; \\ C_{H_2} &= C_{ex}^{C_3H_8} \cdot 4\alpha ; \\ U &= U_{ex} \cdot (1 + 3\alpha) , \end{aligned} \quad (11)$$

где $C_{ex}^{C_3H_8}$ – концентрация C_3H_8 на входе в реактор; U – скорость подачи реакционного газа в реактор; α – удельная степень разложения C_3H_8 по длине реактора.

С учетом соотношений (11) уравнение (10) имеет вид:

$$\frac{2(1 - 3\alpha)}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0 , \quad (12)$$

$$\text{где } \gamma = \frac{k \cdot \beta}{U_{ex}} \cdot \left[\frac{b_p}{\beta + k} + \frac{b_n}{\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right] .$$

Уравнение (12) задает степень разложения пропана по длине реактора, которое учитывает процессы осаждения пиролизического углерода на стенках реактора и в пористой структуре пластины углерод-углеродного композиционного материала.

Разделяя в уравнении (12) переменные и интегрируя его левую часть от 0 до α , а правую часть – от 0 до x , с учетом малой величины удельной степени разложения C_3H_8 , будем иметь

$$\alpha(x) = 0,25 \left[(1 + 8\gamma \cdot x)^{0,5} - 1 \right] . \quad (13)$$

В уравнениях (6) и (7) величина константы скорости диффузии β неизвестна. Для ее определения необходимо реализовать специальную методику. Опытным путем определить скорость выхода реакционных газов $U_{вых}$ и вычислить предельную степень разложения C_3H_8 на выходе из реактора

$$\alpha(L) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{U_{ex}}{U_{вых}} - 1 \right) . \quad (14)$$

Подставляя соотношение (14) в уравнение (13) для $x = L$ и учитывая переменные, входящие в уравнение (12), получают

$$\beta = Q + (Q^2 - G)^{0,5} , \quad (15)$$

$$\text{где } Q = F \cdot (b_p - V) + k \cdot (b_n - V); \quad F = k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i ;$$

$$G = \frac{V \cdot k \cdot F}{V - b_p - b_n} ; \quad V = \frac{U_{ex} \left[(4\alpha + 1)^2 - 1 \right]}{8k \cdot L} .$$

Константа скорости гетерогенного разложения пропана на нагретых поверхно-

стях определена в работе [1]. Формула (15) дает возможность определить константу скорости диффузии пропана от ядра реактора к поверхности разложения.

Выводы. Разработана методика расчета распределения концентрации реакционного газа по длине плоского реактора с учетом его доставки к нагретым поверхностям, диффузии в пористую структуру уплотняемых углерод-углеродных композиционных материалов и разложения реакционного газа с осаждением пиролитического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачков В. А. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // *Металлургия (Научные труды ЗГИА)*. – Запорожье: ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52-55.
2. Колесников С. А. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах / С. А. Колесников, В. И. Костиков, А. М. Васильева // *Химия твердого топлива*. – 1991. – №. 6. – С. 114-122.
3. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // *Вопросы атомной науки и техники*. – Харьков: 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.
4. Гурин В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // *Вопросы атомной науки и техники*. – Харьков: 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
5. Байгушев В. В. Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения. Дисс. канд. техн. наук: / Владимир Владимирович Байгушев. – Днепропетровск, 2006. – 140 с.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

Стаття надійшла до редакції 20.12.2009 р.
Рецензент, проф. Б.П. Серета