

УДК 661.666.4

В.А. Скачков, доцент, к.т.н.

В.И. Иванов, ст. научн. сотрудник

О.Р. Бережная, ст. преподаватель, к.т.н.

ПРОФИЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто закономірності формування заданої щільності та поруватості вуглецевих композитів у процесі їх газифікації в обсязі проточних реакторів ізотермічного типу. Подано та вирішено систему диференціальних рівнянь, що описують змінювання щільності вуглецевих композитів залежно від концентрації газового реагенту, який забезпечує їх газифікацію. Досліджено процес газифікації у середовищі двооксиду вуглецю трьох видів вуглецевих матеріалів: піролітичного вуглецю, скловуглецю та технічного вуглецю. Визначено кінетичні параметри газифікації зазначених вуглецевих матеріалів, встановлено значення енергії активації для піролітичного вуглецю, скловуглецю та технічного вуглецю.

Рассмотрены закономерности формирования заданной плотности и пористости углеродных композитов в процессе их газификации в объеме проточных реакторов изотермического типа. Представлена и решена система дифференциальных уравнений, описывающих изменение плотности углеродных композитов в зависимости от концентрации газового реагента, обеспечивающего их газификацию. Исследован процесс газификации в среде диоксида углерода трех видов углеродных материалов: пиролитического углерода, стеклоуглерода и технического углерода. Определены кинетические параметры газификации указанных углеродных материалов, установлены значения энергии активации для пиролитического углерода, стеклоуглерода и технического углерода.

Введение. Углеродные композиты состоят из углеродных волокон, карбонизованной феноло-формальдегидной смолы и пиролитического углерода. На стадии изготовления углепластика технологическими методами осуществляют полное обволакивание углеродных волокон жидким связующим материалом. После отверждения связующего материала и последующего завершения процесса карбонизации углепластика поверхность волокна характеризуется наличием слоя стеклоуглерода. Пиролитический осажденный углерод частично заполняет пористое пространство карбонизованного связующего материала. Однако в процессе газофазного осаждения пиролитического углерода в объеме проточного реактора изотермического типа происходит образование технического углерода (сажи), который имеет возможность заполнять объем крупных транспортных пор углепластика. В связи с этим процесс газификации углеродных композитов необходимо исследовать на образцах из стеклоуглерода, пиролитического углерода и сажи.

В процессе газофазного уплотнения пористых углеродных композитов наиболее важное значение имеет пористая структура. Наличие транспортных пор и их геометрическая форма обеспечивают качественное пиролитическое уплотнение, как в условиях изотермического метода, так и метода радиально перемещающейся зоны пиролиза [1,2].

Высокая эффективность изотермического метода уплотнения предполагает наличие профилированной пористости, которую обеспечивают расчетные параметры процесса газификации углеродных композитов [3].

Изучение закономерностей развития внутренней структуры углеродных композитов при взаимодействии с газовыми реагентами позволяет определить технологические параметры, необходимые для формирования заданной плотности и пористости по толщине материала.

Основными технологическими параметрами газификации являются продолжительность процесса, начальная пористость углеродного композита, температура и концентрация газового реагента. Начальная пористость формируется на этапах изготовления углепластика и процесса его карбонизации и определяет диффузионные потоки газового реагента в объеме газифицируемого углеродного композита.

Постановка задачи. Построение системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс формирования профилированной пористой структуры углеродных композитов, и получение конечных решений, а также разработка методики проведения процесса газификации компонентов карбонизованных углеродных композитов, определение скорости их газификации и кинетических параметров данного процесса в среде диоксида углерода.

Основная часть исследований. Температура и концентрация газового реагента задают скорость процесса газификации, которая, в свою очередь, определяет структуру пор по толщине углеродного композита.

Если толщина углеродного композита значительно больше толщины слоя, в котором локализуется реакция газификации, то процесс формирования плотности композита описывается системой дифференциальных уравнений:

$$v \cdot \frac{d\rho}{dx} = \beta \cdot k \cdot S \cdot C ; \quad (1)$$

$$v \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dC}{dx} \right) - k \cdot S \cdot C , \quad (2)$$

где ρ – плотность углеродного композита, кг/м³; C – концентрация газового реагента, кг/м³; D – коэффициент диффузии, м²/с; S – удельная реакционная поверхность, м²/м³; k – константа скорости газификации, 1/(м²·с); v – линейная скорость движения фронта газификации, м/с; β – стехиометрический фактор реакции газификации; x – координата, направленная от поверхности в глубину углеродного композита, м.

В уравнениях (1) и (2) линейная скорость движения фронта газификации определяется соотношением

$$v = \frac{K_S}{\rho_0} , \quad (3)$$

где K_S – удельная поверхностная скорость реагирования, (кг·с)/м²; ρ_0 – начальная плотность углеродного композита, кг/м³.

Величины коэффициента диффузии D и удельной реакционной поверхности S определяются пористостью композита, а, следовательно, являются функциями его плотности.

Для решения системы уравнений (1)...(2) задаются краевые условия:

$$C|_{x=0} = C_S ; \quad (4)$$

$$C|_{x \rightarrow \infty} = 0 ; \quad (5)$$

$$\rho|_{x=0} = \rho_S ; \quad (6)$$

$$\rho|_{x \rightarrow \infty} = \rho_0 , \quad (7)$$

где C_S – удельная поверхностная концентрация газового реагента, кг/м³; ρ_S – удельная поверхностная плотность углеродного композита, кг/м³.

Учитывая значительную разницу между величинами параметров C и ρ , из системы уравнений (1)...(2), получают

$$\beta \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} = v \cdot (\rho - \rho_0) . \quad (8)$$

Используя выражение (8) и уравнение (1), можно записать соотношение, которое определяет изменение плотности углеродного композита:

$$v^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \frac{d\rho}{dC} = \beta^2 \cdot k \cdot S \cdot D \cdot C . \quad (9)$$

Для интегрирования выражения (9) необходимо иметь зависимости удельной реакционной поверхности S и коэффициента диффузии D от плотности углеродного композита ρ . С этой целью воспользуемся известными соотношениями:

$$S = A \cdot \theta \cdot (1 - \theta) ; \quad (10)$$

$$D = \frac{D_c \cdot \theta}{\zeta} , \quad (11)$$

где θ – пористость углеродного композита; D_c – коэффициент диффузии в свободном пространстве, м²/с; ζ – коэффициент извилистости пор, с достаточной точностью его значение можно принять как $\zeta = 1/\theta$; A – константа, м².

Для исключения константы A из уравнения (10) можно использовать соотношение:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\theta \cdot (1 - \theta)}{\theta_0 \cdot (1 - \theta_0)} , \quad (12)$$

где S_0 , θ_0 – начальная удельная реакционная поверхность, м², и пористость углеродного композита, соответственно.

Учитывая зависимость плотности углеродного композита ρ от его пористости θ , можно записать

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_{ист}} , \quad (13)$$

где $\rho_{ист}$ – истинная плотность углеродного композита, кг/м³.

Следовательно, соотношения (10) и (11) с учетом выражений (12) и (13) будут иметь вид

$$S = S_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_{ист}}\right)}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{ист}}\right)} ; \quad (14)$$

$$D = D_c \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{уст}}\right)^2. \quad (15)$$

Выполняя подстановку соотношений (14) и (15) в выражение (9), получают разрешающее уравнение

$$K_s^2 \cdot (\omega - \omega_0) \cdot \frac{d\omega}{dC} = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c \cdot (1 - \omega)^3 \cdot \omega \cdot C \cdot \omega_0}{1 - \omega_0}, \quad (16)$$

где $\omega = \frac{\rho}{\rho_{уст}}$; $\omega_0 = \frac{\rho_0}{\rho_{уст}}$.

Уравнение (16) определяет зависимость плотности углеродного композита от концентрации газового реагента. Определяющим параметром данного уравнения является константа скорости газификации k , величину которой находят экспериментальным путем.

Решение уравнения (16) с учетом краевых условий (5) и (7) можно записать в виде

$$C = \frac{1}{\phi} \cdot \left[\frac{1 - \omega_0}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)^2} - \frac{1 - 2\omega}{2\omega_0 \cdot (1 - \omega)} - \frac{1}{1 - \omega} - \ln \frac{\omega \cdot (1 - \omega_0)}{\omega_0 \cdot (1 - \omega)} \right]^{0.5}, \quad (17)$$

где $\phi = \frac{\beta^2 \cdot k \cdot S_0 \cdot D_c}{(2K_s)^2}$.

После подстановки выражений (13) и (16) в уравнение (1) и несложных преобразований получили соотношение, которое описывает распределение плотности по толщине углеродного композита:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2K_s \cdot (t - 1) \cdot t}{\beta \cdot D_c \cdot t_0} \cdot \left[\frac{t_0}{2(1 - t_0) \cdot t^2} + \frac{1 - 2t}{2(1 - t_0) \cdot t} - \frac{1}{t} - \ln \frac{(1 - t) \cdot t_0}{t \cdot (1 - t_0)} \right]^{0.5}, \quad (18)$$

где $t = 1 - \omega$; $t_0 = 1 - \omega_0$.

Численное решение уравнения (18) позволяет оценивать распределение плотности по толщине углеродного композита, изменение его пористой структуры в процессе газификации и реализовать температурно-временные параметры, обеспечивающие заданный градиент пористости материала.

Для определения кинетических параметров процесса профилирования пористой структуры разработана методика и проведено экспериментальное исследование данного процесса.

В качестве углеродных материалов использовали пиролитический углерод (ПУ), стеклоуглерод (СУ) и технический углерод (ТУ) в виде сажи.

Получение образцов пиролитического углерода осуществляли путем его осаждения на поверхности углеродных волокон в среде природного газа. Порошок стеклоуглерода получали методом размолла компактного материала, полученного карбонизацией отвержденной феноло-формальдегидной смолы (90 весовых частей СФ-010 и 10 весовых частей ГМТА). В качестве образцов технического углерода использовали навески канальной сажи.

Процессы подготовки и проведения экспериментов реализованы по следующей схеме:

– подготовка навески;

- расчет ее удельной поверхности;
- размещение навески на силоизмерительном устройстве;
- герметизация установки;
- разогрев нагревателя до установленной температуры;
- подача реакционного газа с заданной скоростью;
- ввод навески в зону с установленной температурой;
- регистрация потери массы навески;
- отбор и анализ реакционных газов;
- расчет параметров газификации.

Таблица 1 – Характеристики исходных материалов

Наименование характеристики	Номера опытов						
	1	2	3	4	5	6	7
материал навески	ПУ	ПУ	ПУ	СУ	СУ	ТУ	ТУ
удельная поверхность, $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,5303	0,5303	0,5303	0,0155	0,0155	100,0	100,0
масса навески, 10^3 кг	1,3098	1,2584	1,1528	0,5421	0,6424	0,2948	0,2284
поверхность навески, 10^4 м^2	6940	6660	6113	84,05	99,60	294800	228400

Линейную скорость газификации W порошкообразных углеродных материалов определяли как

$$W = W_{y\partial} \cdot S, \quad (19)$$

где $W_{y\partial}$ – удельная скорость газификации, $1/(\text{м}\cdot\text{с})$; S – площадь поверхности порошка, м^2 .

Уравнение (20) записано без учета процесса диффузии реакционного газа в объеме порошка. Это допустимо в том случае, когда высота порошкообразной навески достаточно мала.

Удельную скорость газификации задавали в виде:

$$W_{y\partial} = \frac{k \cdot C}{\rho}, \quad (20)$$

где k – константа скорости газификации, $1/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; C – концентрация реакционного газа, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В уравнении (20) константу скорости газификации k можно представить с использованием формулы Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (21)$$

где k_0 – предэкспонента, $1/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; E – энергия активации процесса газификации, $\text{Дж}/\text{кг}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; T – температура процесса, К .

Используя соотношения (19)...(21) и экспериментальные данные, представленные в табл. 2, рассчитывали параметры констант скоростей газификации для углеродных материалов, приведенных в табл. 1. Полученные значения энергии активации и предэкспоненты представлены в табл. 3.

Таблица 2 – Режимы опытов и параметры газификации

Номер опыта	Температура, К	CO ₂		Убыль массы, 10 ⁻⁶ кг	Скорость газификации:	
		концентрация, 10 ⁴ кг/м ³	расход, 10 ⁻¹⁰ м ³ /с		массовая, 10 ⁻⁹ кг/с	линейная, 10 ⁻¹¹ м/с
1	843	63,36	3,42	4,56	4,73	0,31
	913	58,52		5,67	2,52	0,16
	963	55,40		6,55	6,24	0,41
	1033	51,48		14,90	1,61	1,06
	1133	47,08		29,55	17,54	1,15
2	963	55,66	3,12	3,83	2,84	0,20
			2,64	4,04	3,40	0,22
			2,01	2,41	2,01	0,13
			1,05	2,21	1,84	0,12
			0,67	2,13	1,77	0,11
3	963	11,57	0,67	2,00	0,07	0,05
		20,15	1,52	2,44	0,18	0,12
		24,60		2,04	0,17	0,11
		33,52		1,64	0,14	0,09
4	913	58,52		2,92	9,60	0,74
	963	55,40	5,20		0,29	20,00
	1033	51,48	22,90		20,11	138,00
	1133	47,08	73,10		38,40	263,30
5	1133	51,70	1,35	40,50	1,65	86,10
			2,42	32,10	1,70	99,15
			1,07	9,80	0,59	34,63
			0,25	5,60	0,30	17,62
6	843	62,04	2,92	6,99	3,33	0,06
	913	58,96		19,29	2,10	0,04
	963	56,76		11,20	0,67	0,01
	1033	53,24		18,90	1,07	0,02
	1133	45,32		30,01	1,76	0,03
7	1133	47,08	3,58	9,09	1,12	0,02
			2,88	30,06	1,92	0,03
			2,63	13,28	1,33	0,02

Таблица 3 – Кинетические параметры константы скоростей газификации

Материал	Единица измерения	ПУ	СУ	ТУ
Энергия активации E	кДж/кг	3656,0	6000,0	266,8
Предэкспонента k_0	м ² /кг·с	0,96	4484,9	0,00036

Из табл. 3 следует, что максимальное значение энергии активации имеет стеклоуглерод, минимальное значение – технический углерод. Наличие указанного различия обуславливается структурой исследуемых материалов.

Стеклоуглерод имеет глобулярную структуру, состоящую из лентоподобных образований атомов углерода. Общая пористость стеклоуглерода составляет 1...3 %, открытая пористость – 12...15 %. Технический углерод представляет собой микропорошок, частицы которого имеют эффективный размер от нескольких атомов углерода до нескольких сотен микрометров. На поверхности крупных частиц технического углерода наблюдается тонкий слой пиролитического углерода [4,5].

Пиролитический углерод, полученный осаждением на нагретой поверхности в среде природного газа, имеет упорядоченную кристаллическую структуру, которая

складывается из атомных плоскостей, располагаемых параллельно поверхности подложки осаждения, при этом атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников.

Практическое отсутствие пористости пиролитического углерода и частиц технического углерода, высокая степень упорядоченности их структуры обеспечивают значения линейной скорости газификации на два порядка ниже, чем для стеклоуглерода.

Заключение.

1. Получены конечные соотношения для оценки плотности и пористости углеродных композитов в процессе газификации.

2. Проведен комплекс исследований по газификации углеродных материалов (пиролитического углерода, стеклоуглерода и технического углерода) в среде диоксида углерода. Установлено, что скорости газификации углеродных материалов имеют нелинейный характер, при этом их минимальные значения находятся в интервале температур 900...950 К. Определены энергии активации процессов газификации пиролитического углерода, стеклоуглерода и технического углерода: 3656,0; 6000,0 и 266,8 кДж/кг, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурин, В. А.* Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза [Текст] / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
2. *Скачков, В. О.* Моделювання й аналіз методів газофазового ущільнення поруватих вуглець-вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, В. Д. Карпенко // Математичне моделювання. – 2004. – № 2 (12). – С. 47-51.
3. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков / Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.
4. *Кнорре, В. Г.* Сажа из ацетилена [Текст] / В. Г. Кнорре, П. А. Теснер // Процессы горения в химической технологии и металлургии : сборник научных трудов. – Черноголовка : ОИХФ АН СССР, 1975. – С. 58-69.
5. *Теснер, П. А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 135-136.

Стаття надійшла до редакції 02.10.2012 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков