

УДК 661.666.4

В.О. Скачков, доцент, канд. техн. наук
В.І. Іванов, ст. науковий співробітник
Т.М. Нестеренко, доцент, канд. техн. наук
О.Р. Бережна, доцент, канд. техн. наук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ СИСТЕМИ ТРАНСПОРТНИХ ПОР У СТРУКТУРІ КАРБОНІЗОВАНОГО ВУГЛЕПЛАСТИКА ПІД ЧАС ЙОГО ГАЗИФІКАЦІЇ

Запорізька державна інженерна академія

Рассмотрены закономерности формирования системы транспортных пор в структуре карбонизированного углепластика при его газификации в объеме проточного реактора изотермического типа. Решена задача переноса диоксида углерода по длине пор карбонизированного углепластика, обеспечивающего профилирование его структуры в процессе газификации. Установлены кинетические параметры процесса газификации трех форм углеродных материалов: пиролитического углерода, стеклоуглерода и технического углерода.

Ключевые слова: карбонизированный углепластик, профилирование структуры, система транспортных пор, диоксид углерода, газификация, энергия активации

Розглянуто закономірності формування системи транспортних пор у структурі карбонізованого вуглепластика під час газифікації в обсязі проточного реактора ізотермічного типу. Вирішено задачу перенесення діоксиду вуглецю за довжиною пор карбонізованого вуглепластика, що забезпечує профілювання його структури під час газифікації. Встановлено кінетичні параметри процесу газифікації трьох форм вуглецевих матеріалів: піролітичного вуглецю, скловуглецю та технічного вуглецю.

Ключові слова: карбонізований вуглепластик, профілювання структури, система транспортних пор, діоксид вуглецю, газифікація, енергія активації

The formation of mechanisms for pores of transport system in the structure of carbonized carbon-filled plastic at its gasification in the volume of flowing reactor of isothermal type are considered. The task of dioxide carbon transfer along length of pores for carbonized carbon-filled plastic, which provides profiling of its structure at the gasification process is solved. Kinetic parameters of gasification process for three forms of carbon material: pyrolytic carbon, glass carbon and technical carbon are determined.

Keywords: carbonized carbon-filled plastic, profiling of structure, pores of transport system, dioxide carbon, gasification, activation energy

Вступ. До складу вуглецевих композитів входять вуглецеві волокна, карбонізована феноло-формальдегідна смола та піролітичний вуглець. На стадії виготовлення вуглепластика здійснюють повне обволікання вуглецевих волокон рідким в'язким матеріалом. Після твердіння зазначеного матеріалу та завершення процесу карбонізації вуглепластика поверхня волокна характеризується наявністю шару скловуглецю, при цьому піролітичний вуглець частково заповнює пористий об'єм карбонізованого в'язкого матеріалу. Проте під час подальшого піролітичного ущільнення вуглепластика в ізотермічному реакторі проточного типу утворюється технічний вуглець (сажа), що заповнює об'єм великих транспортних пор зазначеного матеріалу.

Наявність транспортних пор у структурі карбонізованого вуглепластика та їх геометрична форма забезпечують якісне ущільнення зазначеного матеріалу під час осадження піролітичного

вуглецю з газової фази, як за умов ізотермічного методу, так і методу радіального переміщення зони піролізу [1,2].

Головними технологічними параметрами процесу газифікації карбонізованого вуглепластика є його загальна тривалість, температура та концентрація реакційного газу (діоксиду вуглецю), а також початкова пористість, яку формують на етапах виготовлення вуглепластика та його карбонізації.

Постановка завдання. Завданням роботи є розробка математичної моделі процесу формування системи транспортних пор у структурі карбонізованого вуглепластика під час його газифікації.

Головна частина досліджень. Зазначений процес реалізують у середовищі діоксиду вуглецю під час його перебігу за довжиною робочого обсягу термохімічного реактора проточного типу.

Перенесення діоксиду вуглецю дифузійно за довжиною пори описують системою рівнянь:

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{2k}{D \cdot r} \cdot f(C); \quad (1)$$

$$C|_{x=0} = C_n; \quad (2)$$

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=y} = 0, \quad (3)$$

де C – концентрація діоксиду вуглецю; x – координата за довжиною пори; k – константа швидкості газифікації вуглецю; D – коефіцієнт дифузії діоксиду вуглецю в суміші газів; r – радіус пори; $f(C)$ – концентраційна функція; C_n – концентрація діоксиду вуглецю на поверхні карбонізованого вуглепластика; y – половина товщини стінки вуглепластика.

Вирішення зазначеної системи рівнянь надає розподіл концентрації діоксиду вуглецю за довжиною пори:

$$C = \frac{C_0 \cdot \left\langle \exp(-a \cdot x) + \exp[a \cdot (x - 2y)] \right\rangle}{1 + \exp(-2a \cdot y)}, \quad (4)$$

Таблиця 1 – Параметри пористої структури карбонізованого вуглепластика

Номер діапазону	Радіус пори, мкм:			Частка пор, %
	мінімальний	максимальний	середній	
1	0,0010	0,0300	0,0085	38
2	0,0300	2,5000	0,7130	32
3	2,5000	10,0000	2,8500	19
4	10,0000	200,000	16,5000	11

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу з урахуванням його розкладання на нагрітих поверхнях пористої структури карбонізованого вуглепластика за довжиною проточного реактора циліндричної форми має вигляд [4]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot \varepsilon \cdot C, \quad (6)$$

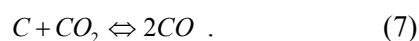
де U – швидкість течії реакційного газу за довжиною реактора; β – коефіцієнт масопровідності;

$\varepsilon = \frac{\beta + k \cdot (1 - q_i) + q_i \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i}{R}$; R – радіус реактора;

$\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot a_i \cdot p_i \cdot \left[\frac{\exp(-2a_i \cdot y) - \exp(2a_i \cdot y)}{2 + \exp(2a_i \cdot y) + \exp(-2a_i \cdot y)} \right]$,

r_i, p_i – середній ефективний радіус та відносна частка i -ого локального максимуму пористої структури вуглепластика відповідно; N – кількість характерних груп.

Процес газифікації у структурі карбонізованого вуглепластика відбувається за реакцією:



Для зазначеної реакції розподіл реакційних газів за довжиною реактора з урахуванням сту-

де a – корінь характеристичного рівняння, $a = (2k/r \cdot D)^{0,5}$.

Наведене рівняння застосовують для часток пор, які відповідають кожному їх локальному максимуму на кривій порограми [3].

Задаваючи розподіл пор за радіусом у межах i -го локального максимуму параболічною залежністю, середнє значення радіуса \bar{r}_i можна уявити як

$$\bar{r}_i = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}, \quad (5)$$

де q_i – частка пор у межах i -го локального максимуму; r_{1i}, r_{2i} – мінімальний і максимальний розмір радіуса пор відповідно у межах i -го локального максимуму.

Параметри пористої структури карбонізованого вуглепластика надано у табл. 1.

пеня розкладання діоксиду вуглецю можна записати як

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^{ex} \cdot (1 - \alpha); \quad (8)$$

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^{ex} \cdot (1 + 2\alpha); \quad (9)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + \alpha), \quad (10)$$

де $C_{CO_2}^{ex}$ – концентрація діоксиду вуглецю на вході до реактора; α – ступінь розкладання діоксиду вуглецю; U_{ex} – швидкість надходження реакційного газу на вході до реактора.

Рівняння (6) з урахуванням співвідношень (8)-(10) має вигляд:

$$\frac{3\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \frac{k \cdot \varepsilon \cdot \beta}{U_{ex}} = 0. \quad (11)$$

Вирішення рівняння (11) щодо ступеня розкладання діоксиду вуглецю α можна записати як

$$\alpha(x) = (2\varepsilon \cdot x)^{0,5}. \quad (12)$$

Визначаючи дослідним шляхом швидкість течії реакційного газу на виході з реактора, граничний ступінь розкладання діоксиду вуглецю задають співвідношенням:

$$\alpha(L) = \frac{U_{ex}}{U_{вих}}, \quad (13)$$

де L – довжина реакційної зони; $U_{вих}$ – швидкість течії реакційного газу на виході з реактора.

Коефіцієнт масопровідності β визначають за формулою

$$\beta = \frac{\alpha^2(L) \cdot U_{ex} \cdot R \cdot [k \cdot (1 - q_i) - \pi \cdot q_i \cdot \sum \Omega_i]}{2k \cdot L - \alpha^2(L) \cdot U_{ex} \cdot R} \quad (14)$$

Використання вирішень (4), (12) і (13) є можливим у разі якщо відомі значення констант швидкості газифікації різних форм вуглецю у середовищі діоксиду вуглецю.

Лінійну швидкість газифікації W різних форм вуглецю, що досліджують, обчислюють як

$$W = W_{num} \cdot S, \quad (15)$$

де W_{num} – питома швидкість процесу газифікації, $W_{num} = k \cdot C / \rho$; ρ – щільність компонента ву-

глеластика; $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$; k_0 – передекспонента; E – енергія активації процесу газифікації; R – універсальна газова стала; T – температура процесу; S – площа поверхні порошку.

Рівняння (15) подано без урахування процесу дифузії реакційного газу в об'єм порошоків, що припустимо у разі, коли висота порошокоподібного шару є достатньо малою.

Використовуючи співвідношення (15), а також експериментальні дані, що одержано у роботі [5], обчислено значення кінетичних параметрів процесу газифікації для компонентів матричного матеріалу: скловуглецю (СВ), піролітичного вуглецю (ПВ) та технічного вуглецю (ТВ), характеристики яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Характеристики компонентів матричного матеріалу СП (досліди 1,2), ПВ (досліди 3,4) і ТВ (досліди 5,6)

Характеристика	Значення параметра залежно від номеру дослідження					
	1	2	3	4	5	6
Маса наважки, 10^{-3} кг	1,2584	1,1528	0,5421	0,6424	0,2948	0,2284
Поверхня наважки, $\cdot 10^4$ м ²	6660	6113	84,05	99,60	294800	228400
Питома поверхня, $\cdot 10^3$ м ² /кг	0,5303	0,5303	0,0155	0,0155	100,0	100,0

Значення передекспоненти та енергії активації для компонентів матричного матеріалу подано у табл. 3.

Таблиця 3 – Кінетичні параметри константи швидкості газифікації зазначених матеріалів

Параметр	Значення параметра залежно від форм матеріалу:		
	СВ	ПВ	ТВ
Передекспонента k_0 , м ² /кг·с	4484,9	0,96	0,00036
Енергія активації E , кДж/кг	6000,0	3656,0	266,8

За даними табл. 3 встановлено, що максимальне значення енергії активації є характерним для скловуглецю, а її мінімальне значення – для технічного вуглецю.

Такі відмінності у значеннях енергії активації пояснюються структурою матеріалів, що вивчають. Так, скловуглець має глобулярну структуру, яка складається із стрічкоподібних ланцюгів атомів вуглецю. Технічний вуглець є мікропорошком, частинки якого мають ефективний розмір від декількох атомів вуглецю до декількох сотень мікрометрів. На поверхні великих частинок технічного вуглецю спостерігається тонкий шар піролітичного вуглецю [6,7]. Піролітичний вуглець, що одержано на нагрітій поверхні карбонізованого вуглепластика шляхом його

осадження з газової фази у середовищі природного газу, характеризується впорядкованою кристалічною структурою, що складається з атомних площин, які розташовано паралельно поверхні підкладки осадження, при цьому атоми вуглецю розміщено у вершинах правильних шестикутників.

Для середніх значень радіусів чотирьох локальних максимумів пор на кривій порограми (табл. 1) побудовано залежності розподілу діоксиду вуглецю (C_1/C_0) за довжиною пор (рис. 1), а також залежності відношення початкового радіуса пори до його поточного значення (r_0/r_1) за товщиною стінки вуглепластика (рис. 2).

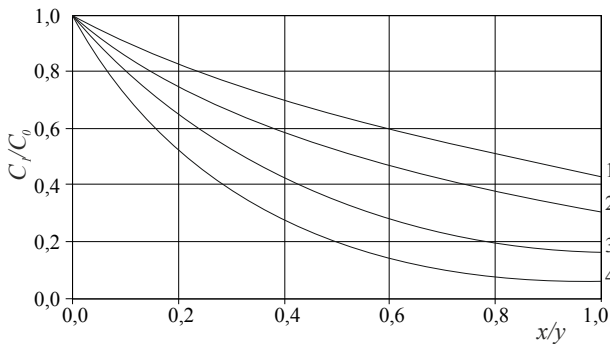


Рисунок 1 – Розподіл діоксиду вуглецю за довжиною пори: 1 - 16,5 мкм; 2 - 2,85 мкм; 3 - 0,713 мкм; 4 - 0,0085 мкм

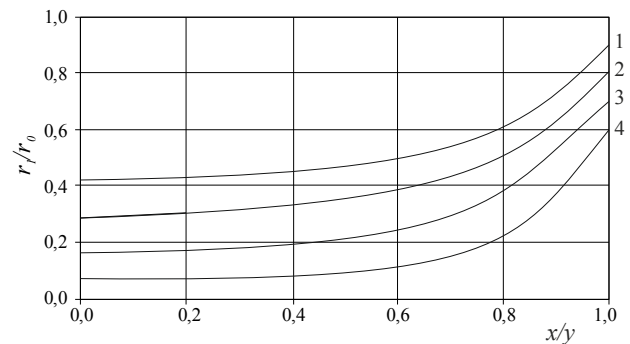


Рисунок 2 – Змінювання відношення початкового радіуса пори до його поточного значення за товщиною стінки вуглепластика: 1 - 16,5 мкм; 2 - 2,85 мкм; 3 - 0,713 мкм; 4 - 0,0085 мкм

За даними рис. 1 і 2 та робіт [8,9] з'ясовано, що транспортні пори карбонізованого вуглепластика, яких одержано у середовищі діоксиду вуглецю, мають конусоподібну геометричну форму з радіусом, який зростає від середини товщини вуглепластика до його поверхні.

Висновки

1. Розроблено математичну модель формування системи транспортних пор у пористій структурі карбонізованого вуглепластика під час

його газифікації у термохімічних реакторах проточного типу.

2. Транспортні пори, що одержано під час газифікації, характеризуються конусоподібною формою зі значенням радіусу, який збільшується у напрямі до поверхні вуглепластика.

3. Запропоновано кінцеві співвідношення, що дозволяють оцінити пористість карбонізованого вуглепластика під час його газифікації у середовищі діоксиду вуглецю.

Бібліографічний список

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. – Библиогр.: с. 44-45.
2. **Скачков, В. О.** Модель процесу формування щільності вуглецевих композиційних матеріалів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко та ін. // Математичне моделювання. – 2000. – № 2 (5). – С. 75-77. – Библиогр.: с. 77.
3. **Байгушев, В. В.** Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения [Текст] / Диссертация кандидата техн. наук: / Владимир Владимирович Байгушев. – Днепропетровск : УХТУ, 2006. – 140 с.
4. **Скачков, В. А.** Моделирование процесса разложения углеводородов в термических реакторах проточного типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Н. А. Карпенко и др. // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 33-35. – Библиогр.: с. 35.
5. **Скачков, В. А.** Математическая модель процесса пиролиза природного газа в проточных реакторах изотермического типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. И. Середич, Н. А. Карпенко // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 1994. – № 4. – С. 25-27. – Библиогр.: с. 27.
6. **Скачков, В. А.** Профілювання пористої структури і щільності вуглецевих композитів в середі діоксида вуглецю [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 3 (38). – С. 114-120. – Библиогр.: с. 120.
7. **Теснер, П. А.** Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 135-136. – 1250 экз.
8. **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. – Библиогр.: с. 68-69.
9. **Скачков, В. А.** О моделировании процесса профилирования пористой структуры углеродных композитов [Текст] / В. О. Скачков, В. И. Иванов, Т. М. Нестеренко и др. // Проблеми математичного моделювання : матеріали Всеукр. науково-метод. конф. – 25-27.05.2016. – Дніпродзержинськ. – Біла К.О., 2015. – С. 67-70. – Библиогр.: с. 70.
10. **Скачков, В. А.** К определению кинетических параметров газификации карбонизованных углепластиков [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Т. Н. Нестеренко и др. // Cutting-edge science : materials of XII Interna-

tional research and practice conf. – 30.04-07.05.2016. – Sheffield (UK). – Science and Education Ltd, 2016. – С. 14-16. – Бібліогр.: с. 16.

Стаття надійшла до редакції 21.09.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

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