

Канд. техн. наук В. А. Скачков, В. И. Иванов, канд. техн. наук Т. Н. Нестеренко,
канд. техн. наук О. Р. Бережная

Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье

О ФОРМИРОВАНИИ СИСТЕМЫ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР В СТРУКТУРЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Изучены закономерности формирования системы транспортных пор в структуре карбонизованных углепластиков при газификации в среде диоксида углерода. Рассмотрена задача переноса диоксида углерода по длине пор углепластика, обеспечивающего заданное профилирование его структуры в процессе газификации.

Ключевые слова: карбонизованный углепластик, газификация, диоксид углерода, профилирование структуры, система транспортных пор.

Введение

Технология получения высокоплотных композиционных материалов на основе углерода предусматривает заполнение пористой структуры карбонизованных углепластиков пиролитическим углеродом, осаждаемым из газовой фазы при разложении природного газа. На стадии изготовления углепластика выполняют полное обволакивание углеродных волокон жидким связующим материалом. После отверждения связующего материала и завершения процесса карбонизации на поверхности углеродного волокна формируется слой стеклоглерода, а пиролитический углерод частично заполняет пористое пространство карбонизованного связующего. При последующем газофазном осаждении пиролитического углерода на поверхности и в объеме пористой структуры карбонизованных углепластиков происходит образование технического углерода (сажи), который стремится заполнить объем крупных транспортных пор материала.

В процессе осаждения пиролитического углерода в пористую структуру карбонизованных углепластиков транспортные поры и их геометрическая форма обеспечивают качественное уплотнение как в условиях метода радиально перемещающейся зоны пиролиза, так и изотермического метода [1, 2].

Высокая эффективность методов пиролитического уплотнения предполагает наличие профилированной пористости в карбонизованных углепластиках, которую обеспечивают расчетные параметры процесса газификации.

Основными технологическими параметрами данного процесса служат начальная пористость карбонизованных углепластиков, которую формируют на этапах их изготовления и последующей карбонизации, общая продолжительность процесса, а также температура и концентрация газового реагента (диоксида углерода).

Постановка задачи

Изучение процесса формирования системы транспортных пор в структуре карбонизованных углепластиков при их газификации.

Теория и анализ полученных результатов

Вышеуказанный процесс реализуется в среде диоксида углерода при омывании данным газом поверхности карбонизованных углепластиков, размещенных в термохимических реакторах проточного типа.

Перенос диоксида углерода диффузией по длине поры карбонизованного углепластика описывается уравнением:

$$\frac{d^2C}{d\ell^2} = \frac{2k}{Dr} f(C), \quad (1)$$

где C – концентрация диоксида углерода; ℓ – координата по длине поры углепластика; k – константа скорости газификации углерода; D – коэффициент диффузии диоксида углерода; r – радиус поры; $f(C)$ – концентрационная функция.

Уравнение (1) дополняется граничными условиями

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

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

где C_0^H – концентрация диоксида углерода на поверхности карбонизованного углепластика; h – половина толщины стенки углепластика.

Решение уравнения (1) с условиями (2) и (3) задает распределение концентрации диоксида углерода по длине поры углепластика:

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

где z – корень характеристического уравнения $z = (2k/r \cdot D)^{0,5}$.

Уравнение (4) применимо для пор, которые принадлежат каждому из четырех локальных групп порограммы углеродных композитов [3]. Первая группа пор характеризуется размером эффективных радиусов от 0,001 до 0,03 мкм; вторая группа пор – 0,03...2,50 мкм; третья группа пор – 2,50...10,0 мкм и четвертая группа пор – 10...200 мкм. Доля пор первой группы составляет 38 %, второй группы – 32 %, третьей – 19 % и четвертой группы – 11 %.

Для каждой группы пор плотность их распределения по размерам можно аппроксимировать параболической зависимостью:

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2. \quad (5)$$

На функцию (5) накладывается условие нормирования, которое задает долю пор в пределах локальных групп, и параметр распределения a_i имеет вид:

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}, \quad (6)$$

где q_i – доля пор в пределах i -й локальной группы; r_{1i} , r_{2i} – минимальный и максимальный размер радиусов пор соответственно в пределах i -й локальной группы.

Тогда величину среднего радиуса пор \bar{r}_i в пределах i -й группы можно рассчитать как

$$\bar{r}_i = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}, \quad (7)$$

Дифференциальное уравнение переноса реакционного газа по длине проточного реактора, с учетом его разложения на нагретых поверхностях пористой структуры карбонизованного углепластика, имеет вид [4]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot \theta \cdot C, \quad (8)$$

где U – скорость течения реакционного газа по длине реактора; β – коэффициент теплопроводности;

$$\theta = \frac{1}{R \cdot \left[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i \right]}; \quad R - \text{радиус}$$

реактора;

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

r_i, p_i – средний эффективный радиус и относительная

часть i -й характерной группы пористой структуры карбонизованного углепластика соответственно; N – количество характерных групп пор.

Реакцию газификации записывают в виде:



Для реакции (9) распределение реакционного газа по длине реактора с учетом степени его разложения можно записать как

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^{ex} \cdot (1 - \alpha); \quad (10)$$

$$C_{CO} = C_{CO_2}^{ex} \cdot (1 + 2\alpha); \quad (11)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + \alpha), \quad (12)$$

где $C_{CO_2}^{ex}$ – концентрация диоксида углерода на входе в реактор; U_{ex}, U – скорость подачи газов на входе и по длине реактора соответственно.

Уравнение (8) с учетом соотношений (10)–(12) будет иметь вид:

$$\frac{3\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \frac{k \cdot \beta \cdot \theta}{U_{ex}} = 0. \quad (13)$$

Из решения уравнения (13) степень разложения диоксида углерода определится как

$$\alpha(x) = (2\theta \cdot x)^{0,5}. \quad (14)$$

Использование решений (4) и (14) предполагает известными величины констант скорости газификации для стеклоуглерода, пиролитического и технического углерода, которые служат составными компонентами матричного материала при его профилировании в среде диоксида углерода.

Определение кинетических параметров процесса газификации для вышеуказанных форм углерода, выполнено в работе [5]. Исследованиями установлено, что максимальное значение энергии активации (6,0 МДж/кг) имеет стеклоуглерод, минимальное значение (0,27 МДж/кг) – технический углерод.

Различие значений указанного параметра для исследуемых материалов связано с их структурой. Так, стеклоуглерод характеризуется глобулярной структурой, состоящей из лентоподобных образований атомов углерода. Технический углерод представляет собой микропорошок, частицы которого имеют эффективный размер от нескольких атомов углерода до нескольких сотен нанометров. Пиролитический углерод, полученный осаждением на нагретой поверхности в среде природного газа, обладает упорядоченной кристаллической структурой, 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.

В табл. 1 и 2 представлены распределение концентрации диоксида углерода (C_1/C_0), а также отношение начального радиуса поры к его текущему значению (r_0/r_1) по толщине стенки (по длине пор) карбонизованного углепластика соответственно для средних значений радиусов четырех локальных групп пор: I – 16,50 мкм; II – 2,85 мкм; III – 0,72 мкм; IV – 0,085 мкм.

Таблица 1 – Распределение диоксида углерода C/C_0 по длине пор различного радиуса

Отношение l/h	Значение параметра C/C_0 в зависимости от среднего радиуса группы пор			
	I	II	III	IV
0	1,00	1,00	1,00	1,00
0,2	0,83	0,73	0,62	0,53
0,4	0,72	0,59	0,42	0,24
0,6	0,60	0,46	0,29	0,12
0,8	0,51	0,35	0,20	0,09
1,0	0,43	0,29	0,16	0,06

Таблица 2 – Изменение радиуса поры r/r_0 по ее длине

Отношение l/h	Значение параметра r/r_0 в зависимости от среднего радиуса группы пор			
	I	II	III	IV
0	0,42	0,27	0,17	0,07
0,2	0,43	0,31	0,19	0,08
0,4	0,45	0,33	0,21	0,09
0,6	0,51	0,39	0,23	0,11
0,8	0,62	0,52	0,38	0,21
1,0	0,90	0,81	0,69	0,69

Список литературы

1. 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 : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32–45.
2. Скачков В. О. Модель процесу формування щільності вуглецевих композиційних матеріалів / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Т. М. Нестеренко та ін. // Математичне моделювання. – 2000. – № 2 (5). – С. 75–77.
3. Байгушев В. В. Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения / Диссертация канд. техн. наук: / Вла-

димир Владимирович Байгушев. – Днепропетровск : УГХТУ, 2006. – 140 с.

4. Скачков В. А. Моделирование процесса разложения углеводородов в термических реакторах проточного типа / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Н. А. Карпенко и др. // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 33–35.

5. Скачков В. А. Профілювання пористої структури і щільності вуглеродних композитів в середі діоксида вуглецю / В. А. Скачков, В. І. Иванов, О. Р. Бережная // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 3(38). – С. 114–120.

Одержано 06.04.2016

Скачков В.О., Иванов В.І., Нестеренко Т.І., Бережна О.Р. Про формування системи транспортних пор у структурі карбонізованих вуглепластиків

Вивчено закономірності формування системи транспортних пор у структурі карбонізованих вуглепластиків під час газифікації у середовищі діоксиду вуглецю. Розглянуто задачу перенесення діоксиду вуглецю за довжиною пор вуглепластика, що забезпечує задане профілювання його структури під час газифікації.

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

Skachkov V., Ivanov V., Nesterenko T., Berezhnaya O. About formation of system of transport pores system in structure of carbonized carbon-fibre-reinforced plastics

Formation mechanisms of transport pores system in the structure of carbonized carbon-fibre-reinforced plastics at its gasification in the medium of dioxide carbon are studied. The task of dioxide carbon transfer along length of pores for carbon-fibre-reinforced plastic, which provides given profiling of its structure at the gasification process is considered.

Keys words: carbonized carbon-fibre-reinforced plastic, gasification, dioxide carbon, profiling of structure, system of transport pores.