

В.А. Скачков, В.И. Иванов, Г.А. Колобов, Ю.В. Мосейко

К РАСЧЕТУ ГАЗОФАЗНОГО УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В ПЛОСКОМ РЕАКТОРЕ

Запорожская государственная инженерная академия

Разработана методика расчета процесса уплотнения углеродных композиционных материалов в рабочем объеме плоского реактора. Методика учитывает распределение концентрации реакционного газа (пропана) по длине реактора, его доставку к нагретым поверхностям и последующее разложение, а также диффузию пиролитического углерода в пористую структуру уплотняемого материала.

Углеродные композиционные материалы имеют значительные преимущества по удельной упругости и прочностным характеристикам, термо- и хемостойкости в сравнении с большинством материалов, а также характеризуются низким удельным весом. Однако расширение области применения данных материалов в значительной мере сдерживается высокой ценой, основную часть которой составляет стоимость энергетических затрат на их производство. Наиболее длительным технологическим циклом изготовления указанных материалов является уплотнение пористой структуры карбонизованных углепластиков из газовой фазы, которое реализуют при температуре 1000–1100°C. Так, снижение уровня температуры процесса газофазного уплотнения пористой структуры углеродных композиционных материалов до 600–700°C при использовании сжиженных газов, в частности пропана, позволяет найти подход к проблеме энергосбережения [1].

В работах [2–4] рассмотрены вопросы газофазного уплотнения пористой структуры углеродных композиционных материалов, однако не учтена реальная структура пор данных материалов и не выполнена оценка ее влияния на процесс уплотнения.

Задачей настоящих исследований является разработка методики расчета процесса газофазного уплотнения пористых углеродных композиционных материалов пиролитическим углеродом в плоском реакторе при разложении пропана и его диффузии в реальную пористую структуру для условий изотермического нагрева.

Известно, что реальная пористая структура данных композиционных материалов представляется порогаммой с распределением эффективного радиуса пор в пределах от нескольких нанометров до нескольких сотен микрометров. Для более точного расчета процесса газофазного уплотнения реальных конструкций из углеродных компози-

онных материалов в расчетные модели необходимо вводить реальную структуру пористого объема указанных материалов.

Дифференциальное уравнение диффузии реакционного газа (пропана) в модельной поре с эффективным радиусом r при его разложении на ее поверхности имеет вид [3]:

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

где C — концентрация пропана; ℓ — координата по длине поры; k — константа скорости разложения пропана 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 ($2hz$) стенки углеродного композиционного материала.

Решение уравнения (1) с учетом условий (2) и (3) можно записать как

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

где z — корень характеристического уравнения

$$z = \left(\frac{2k}{r \cdot D} \right)^{0.5}.$$

Распределение пор в углеродных композиционных материалах характеризуется порогаммой,

имеющей четыре характерные группы [5]:

- первая группа – размер эффективных радиусов в диапазоне от 0,001 до 0,030 мкм;
- вторая группа – 0,03–2,50 мкм;
- третья группа – 2,50–10,00 мкм;
- четвертая группа – 10–200 мкм.

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

В объеме реактора реализуются два диффузионных потока реакционного газа (пропана): один поток направлен от центра реактора на беспористую поверхность его стенки, второй поток – на пористую поверхность углеродного композиционного материала.

Величину потока пропана на беспористую поверхность стенки реактора можно определить методом равнодоступных поверхностей Франк-Каменецкого [5]. В этом случае концентрацию данного газа на поверхности реактора C_0^P рассчитывают с использованием выражения

$$C_0^P = \frac{\beta \cdot C}{\beta + k}, \quad (5)$$

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

На поверхности углеродного композиционного материала происходит разложение пропана на пористых участках и его диффузия в четыре группы пор с осаждением пиролитического углерода на их поверхности.

С учетом изложенного концентрацию данного газа на пористой поверхности углеродного композиционного материала C_0^{Π} вычисляют по формуле

$$C_0^{\Pi} = \frac{\beta \cdot C}{\left[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i \right]}, \quad (6)$$

где q_n – пористость поверхности 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 композиционного материала соответственно; N – число характерных групп пор ($N=4$).

Рассматривают плоский реактор шириной B_p и длиной L . В центральной его части, между боковыми стенками реактора, располагают плоскую пластину из углеродного композиционного материала шириной B_n и толщиной $2h$. Пропан равномерно обтекает данную пластину с обеих сторон и диффундирует на поверхности стенок реактора и

пластины. Стенки реактора и пластина нагреты до постоянной температуры, при которой пропан разлагается на нагретых поверхностях с отложением твердого осадка (пиролитического углерода) в соответствии с уравнением:



Константа скорости гетерогенного разложения пропана k на нагретых поверхностях определена в работе [1].

Дифференциальное уравнение переноса пропана по длине плоского реактора с учетом его разложения имеет вид:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{B_p}{\beta + k} + \frac{B_n}{\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right], \quad (8)$$

где U – скорость подачи реакционного газа (пропана) в реактор; x – координата, направленная по длине реактора от входа пропана в реактор.

Из уравнения (7) следует:

$$C_{C_3H_8} = C_{вх}^{C_3H_8} \cdot (1 - \alpha); \quad (9)$$

$$C_{H_2} = C_{вх}^{C_3H_8} \cdot 4\alpha; \quad (10)$$

$$U = U_{вх} \cdot (1 + 3\alpha), \quad (11)$$

где $C_{вх}^{C_3H_8}$ – концентрация пропана на входе в реактор; α – удельная степень разложения пропана по длине реактора.

С учетом соотношений (9)–(11) уравнение (8) можно записать как:

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

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

Уравнение (12) задает степень разложения пропана по длине реактора, которая учитывает процессы осаждения пиролитического углерода на стенках реактора и в пористой структуре пластины композиционного материала.

Выполняя разделение переменных в уравнении (12) и интегрируя его левую часть в пределах от 0 до α , а правую часть – от 0 до x с учетом

малой величины удельной степени разложения пропана, будем иметь

$$\alpha(x) = \frac{(1+8\gamma \cdot x)^{0,5} - 1}{4}. \quad (13)$$

Для нахождения константы скорости диффузии β опытным путем определяют скорость выхода реакционных газов $U_{\text{вых}}$ и вычисляют предельную степень разложения пропана на выходе из реактора $\alpha(L)$

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

Подставляя соотношение (14) в уравнение (13) для $x=L$, получают выражение для определения константы скорости диффузии пропана от ядра реактора к поверхности разложения

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

где $Q = F \cdot (B_p - V) + k \cdot (B_n - V)$;

$$F = k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i;$$

$$G = \frac{V \cdot k \cdot F}{V - B_p - B_n}; \quad V = \frac{U_{\text{вых}} \cdot [(4\alpha + 1)^2 - 1]}{8k \cdot L}.$$

Предложен подход к оценке уплотнения углеродных композиционных материалов в плоском реакторе с учетом распределения концентрации

реакционного газа (пропана) по длине реактора и доставки к нагретым поверхностям, его диффузии в пористую структуру уплотняемых материалов и последующего разложения с осаждением пиролитического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачков В.А., Шаповалов Р.А., Иванов В.И. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода // *Металлургия: научн. тр. Запорож. гос. инж. академии. – Запорожье: ЗГИА, 2000. – Вып.3. – С.52-55.*
2. Колесников С.А., Костилов В.И., Васильева А.М. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах // *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: ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып.4(76). – С.3-12.*
4. Гурин В.А., Гурин И.В., Фурсов С.Г. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып.4(76). – С.32-45.*
5. Байгушев В. В. Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения: дис-канд. техн. наук. – Днепропетровск, 2006. – 140 с.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

Поступила в редакцию 10.09.2012