

УДК 661.666.4

DOI: 10.15587/2313-8416.2017.87784

ДОСЛІДЖЕННЯ СТВОРЕННЯ СИСТЕМИ ТРАНСПОРТНИХ ПОР У ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТИВ ШЛЯХОМ ГАЗИФІКАЦІЇ

© В. О. Скачков, В. І. Іванов, О. Р. Бережна, Т. М. Нестеренко

Розглянуто структуру пор карбонізованих вуглепластиків. Запропоновано опис пористої структури параболічним законом розподілу за чотирма локальними максимумами. Вивчено закономірності формування системи транспортних пор у структурі карбонізованих вуглепластиків з урахуванням окиснення їх бічної поверхні та реального розподілу пористої структури за величиною радіусів 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, транспортні пори

1. Вступ

Технологія одержання високощільних вуглецевих композитів припускає заповнення пористої структури карбонізованого вуглепластика піролітичним вуглецем, осаджуваним з газової фази під час розкладання природного газу.

Під час піролітичного ущільнення пористих вуглецевих композитів наявність транспортних пор та їх геометрична форма значно впливають на розподіл піролітичного вуглецю за об'ємом композиту, як за умов ізотермічного, так і термоградієнтного методів.

Висока ефективність методів піролітичного ущільнення припускає наявність профільованої пористості, яку забезпечує процес газифікації карбонізованих вуглепластиків.

Основними технологічними параметрами процесу газифікації карбонізованого вуглепластика є його загальна тривалість, температура та концентрація газового реагенту (діоксиду вуглецю), початкова пористість матеріалу, яку формують на етапах виготовлення вуглепластика та процесу його карбонізації.

2. Літературний огляд

Процес вдосконалення структури та підвищення функціональних властивостей вуглецевих композитів припускає заповнення пористої структури піролітичним вуглецем, осаджуваним з газової фази вуглеводнів [1].

Відомі ізотермічні методи осадження піролітичного вуглецю, що характеризуються рівномірним

розподілом температури за товщиною стінки пористого карбонізованого вуглепластика [1–3]. В цьому разі швидкість осадження піролітичного вуглецю знижується у міру видалення від поверхні до центру стінки композиту [4].

Термоградієнтні методи припускають підвищення температури від поверхні композиту, яку не омиває реакційний газовий потік, до його поверхні, що є приступною для газоподібних вуглеводнів. При цьому реалізується процес заповнення пористої структури піролітичним вуглеводнем у напрямі від неприступної поверхні композиту до його приступної поверхні [1, 5].

У роботі [6] подано реалізацію термоградієнтного процесу ущільнення методом радіально рухомої зони піролізу за товщиною стінки пористого вуглецевого композиту.

Одним з підходів, що дозволяють за умов ізотермічного процесу ущільнення пористої структури вуглецевих композитів вирівнювати швидкості осадження піролітичного вуглецю у центрі товщини стінки та на поверхні стінки, є метод профілізації транспортних пор шляхом газифікації у середовищі діоксиду вуглецю [7, 8].

Розробка технологічних режимів, що забезпечують вдосконалення структури і підвищення функціональних властивостей вуглецевих композитів, припускає створення уточнених методів розрахунку профілю пористої структури з урахуванням реального розподілу пор за величиною їх радіусів.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – вирішення задачі підвищення функціональних властивостей піроушільнених вуглецевих композиційних матеріалів припускає максимально повне заповнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків піровуглецем.

Завданням досліджень є розробка моделі процесу формування у пористій структурі карбонізованих вуглепластиків системи транспортних пор заданого профілю шляхом газифікації вуглепластиків у середовищі діоксиду вуглецю.

4. Розробка методики процесу профілювання пор

Процес газифікації реалізують у робочому обсязі термохімічних реакторів проточного типу в середовищі діоксиду вуглецю.

Перенесення діоксиду вуглецю дифузійно вздовж модельної пори карбонізованого вуглепластика можна описати рівнянням:

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

де C – концентрація діоксиду вуглецю; ℓ – координата щодо довжини пори вуглепластика; k – константа швидкості газифікації вуглецю; D – коефіцієнт дифузії діоксиду вуглецю; r – радіус пори; $f(C)$ – концентраційна функція.

Рівняння (1) доповнюють граничними умовами

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

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

де C_0'' – концентрація діоксиду вуглецю на поверхні карбонізованого вуглепластика; h – половина товщини стінки вуглепластика.

Вирішення рівняння (1) з умовами (2) і (3) задає розподіл концентрації діоксиду вуглецю за довжиною пори карбонізованого вуглепластика:

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

де z – корінь характеристичного рівняння

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

Пористу структуру карбонізованих вуглепластиків задають кривою розподілу пор по величині їх радіусів, яка має чотири локальні максимуми [9].

Для кожної групи пор щільність їх розподілу за розмірами можна апроксимувати параболічною залежністю:

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

де a_i – параметр розподілу.

На функцію (4) накладається умова нормування, що задає частку пор у межах локальних груп, з урахуванням якого параметр розподілу a_i має вигляд:

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

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

Значення середнього радіусу пор \bar{r}_i у межах кожного локального максимуму можна розрахувати як

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

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу вздовж циліндричного реактора проточного типу з урахуванням його розкладання на нагрітих поверхнях і в пористій структурі карбонізованого вуглепластика можна подати як [10]:

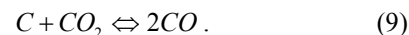
$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot \theta \cdot C, \quad (8)$$

де U – швидкість перебігу реакційного газу вздовж реактора; β – коефіцієнт масопровідності;

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

q_n – відносна пористість поверхні карбонізованого вуглепластика; R – радіус реактора; N – кількість характерних максимумів пор.

Реакцію газифікації записують у вигляді:



Для реакції (9) розподіл реакційного газу вздовж реактора з урахуванням ступеня його розкладання можна записати як

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

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

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

де α – міра розкладання діоксиду вуглецю; $C_{CO_2}^{ex}$ – концентрація діоксиду вуглецю на вході до реактора;

$U_{\text{вх}}$, U – швидкість подачі газів на вході та вздовж реактора відповідно.

Рівняння (8) з урахуванням співвідношень (10)–(12) можна записати як

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

Для рівняння (13) гранична умова визначає значення міри розкладання реакційного газу на вході до реактора

$$\alpha|_{x=0} = 0. \quad (14)$$

З вирішення рівняння (13) з урахуванням умови (14) ступінь розкладання діоксиду вуглецю за довжиною реактора α визначиться як

$$\alpha(x) = \left(\frac{2k \cdot \theta \cdot \beta}{3U_{\text{вх}}} \right)^{0,5}. \quad (15)$$

Використання вирішень (4) і (15) припускає відомими значення констант швидкості газифікації різних форм вуглецю у середовищі CO_2 .

5. Результати дослідження

Визначення кінетичних параметрів процесу газифікації скловуглецю, піролітичного та технічного вуглецю, які є складеними компонентами матриці карбонізованого вуглепластика, виконано експериментальним шляхом. Кількісні значення кінетичних параметрів процесу газифікації подано у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри констант швидкостей газифікації

Кінетичний параметр	Одиниця виміру	Піролітичний вуглець	Скло-вуглець	Технічний вуглець
Енергія активації E	кДж/кг	3656,0	6000,0	266,8
Передекспонента k_0	м ² /кг·с	0,96	4484,9	0,00036

Для середніх значень радіусів чотирьох локальних максимумів пор на кривих програми одержано залежності розподілу концентрації діоксиду вуглецю (C_1/C_0) уздовж пор від відношення поточного значення довжини пор (x) до їх максимального зна-

чення (y) (рис. 1), а також залежності змінювання відношення поточного радіусу пори до його максимального значення (r_1) за товщиною стінки карбонізованого вуглепластика (рис. 2).

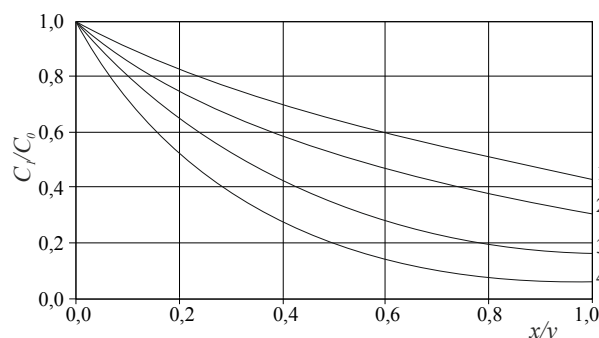


Рис. 1. Розподіл діоксиду вуглецю за довжиною пор з середніми значеннями радіусів, мкм: 1 – 16,5; 2 – 2,85; 3 – 0,713; 4 – 0,0085

З аналізу кривих рис. 1 і 2 виходить, що транспортні пори мають радіус, значення якого зростає від середини товщини карбонізованого вуглепластика до його поверхні.

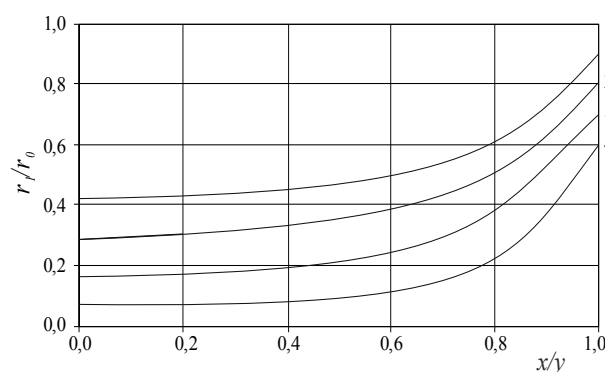


Рис. 2. Змінювання відношення поточного радіусу пори до його максимального значення за товщиною стінки вуглепластика, мкм: 1 – 16,5; 2 – 2,85; 3 – 0,713; 4 – 0,0085

6. Висновки

1. Розроблена математична модель забезпечує проведення розрахунків процесу газифікації пористої структури з визначенням швидкості подачі і концентрації діоксиду вуглецю.

2. Розрахункові параметри процесу газифікації та сформований профіль пор забезпечують умови для рівномірного газофазного осадження піровуглецю по товщині стінки карбонізованого вуглецевого композиційного матеріалу.

Література

- Скачков, В. О. Методи газофазного ущільнення карбонізованих вуглепластиків піровуглецем [Текст] / В. О. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко, О. Р. Бережна // ScienceRise. – 2016. – Т. 10, № 2 (27). – С. 16–21. doi: 10.15587/2313-8416.2016.80473
- Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
- Федосеев, Д. В. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы [Текст] / Д. В. Федосеев, Р. К. Жучко, А. Г. Гривцов. – М.: Наука, 1978. – 100 с.

4. Скачков, В. О. Модель процесу формування щільності вуглецевих композиційних матеріалів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко, С. М. Григорьев, А. В. Карпенко // Математичне моделювання. – 2000. – Т. 2, № 5. – С. 75–77.

5. Гурин, В. А. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов [Текст]: сб. науч. тр. / В. А. Гурин, В. Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Т. 4, № 76. – С. 13–31.

6. 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. – 1999. – Т. 4, № 76. – С. 32–45.

7. Скачков, В. А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода [Текст]: наук. пр. / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металургія. – 2012. – Т. 3, № 38. – С. 114–120.

8. Скачков, В. А. О моделировании процесса профилирования пористой структуры углеродных композитов [Текст]: наук.-метод. конф. / В. О. Скачков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко, Ю. В. Мосейко // Проблеми математичного моделювання. – Дніпродзержинськ, 2015. – С. 67–70.

9. Байгушев, В. В. Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В. В. Байгушев. – Днепропетровск, 2006. – 140 с.

10. Скачков, В. А. Моделирование процесса разложения углеводородов в термических реакторах проточного типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Н. А. Карпенко, В. И. Середич // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 33–35.

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук, професор Крицька Т. В.
Дата надходження рукопису 13.12.2016*

Скачков Віктор Олександрович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006
E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

Іванов Віктор Ілліч, старший науковий співробітник, кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

Бережна Ольга Русланівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

Нестеренко Тетяна Миколаївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006