

УДК 620.22:661.666

МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ ПІД ЧАС ІЗОТЕРМІЧНОГО УЩІЛЬНЕННЯ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ

Запропоновано математичну модель масоперенесення під час ущільнення карбонізованих вуглепластиків піролітичним вуглецем. Модель враховує транспортування газоподібних вуглеводнів до пористої структури вуглепластика, їх наступне розкладання та утворення на нагрітих поверхнях піролітичного вуглецю
Ключові слова: вуглепластик, перенесення маси, ущільнення, математична модель

Предложена математическая модель массопереноса при уплотнении карбонизованных углепластиков пиролитическим углеродом. Модель учитывает транспортировку газообразных углеводородов в пористую структуру вуглепластика, их последующее разложение и образование на нагретых поверхностях пиролитического углерода

Ключевые слова: массоперенос, уплотнение, углепластик, математическая модель

It is offered the mathematical model of mass transfer at the compression of carbonized carboplastics by pyrolytical carbon. A model takes into account transporting of gaseous hydrocarbons in porous structure of carboplastic, them following decomposition and formation on the heated surfaces of pyrolytical carbon

Keywords: mass transfer, compression, carboplastic, mathematical model

В.О. Скачков

Кандидат технічних наук, доцент*
 Кафедра металургії кольорових металів
 Контактний тел.: (06 12) 223-83-10
 e-mail: colourmet@zgia.zp.ua

В.І. Іванов

Старший викладач*
 Кафедра металургії кольорових металів
 Контактний тел.: (06 12) 223-83-24.
 e-mail: colourmet@zgia.zp.ua

С.А. Воденніков

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри *
 Кафедра металургії чорних металів
 Контактний тел.: (06 12) 223-82-03.
 e-mail: mf@zgia.zp.ua

Ю.В. Мосейко

Кандидат педагогічних наук, доцент.
 Кафедра металургії чорних металів
 *Запорізька державна інженерна академія
 пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006.
 Контактний тел.: (06 12) 223-82-50.
 e-mail: colourmet@zgia.zp.ua

1. Вступ

Для технології виробництва вуглецевих композитів одним з важливих переділів є ущільнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків піролітичним вуглецем із газової фази. Під час ущільнення у більшості випадків використовують природний газ, основним компонентом якого є метан [1].

У об'ємі ізотермічного реактора проточного типу відбувається розкладання метану (див. схему) з утворенням радикалів (CH_2^* , C_2H^*), вуглеводнів [C_2H_2 і $\Sigma\text{C}_n\text{H}_m$ (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} та інші)], а також вуглецю сажі $\text{C}_{\text{ТВ}}$.

Наявність вищенаведеної схеми протікання гомогенних реакцій супроводжується ускладненням процесів дифузії початкових речовин і продуктів реакцій до нагрітих поверхонь карбонізованих вуглепластиків та їх пористої структури. На всіх нагрітих поверхнях вуглепластиків відбуваються гетерогенні реакції

з осадженням твердої фази – піролітичного вуглецю [2-4]. Процес заповнення пористої структури вуглепластиків піролітичним вуглецем є складним комплексом взаємозалежних хімічних і конвективно-дифузійних процесів перенесення.

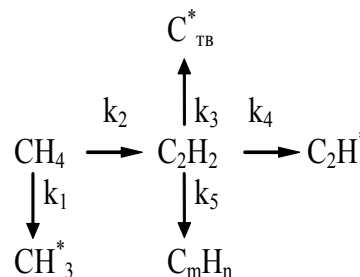


Схема розкладання природного газу в обсязі реактора

2. Постановка завдання

Дану роботу присвячено вирішенню задачі перенесення маси під час ущільнення карбонізованих вуглепластиків у проточних термохімічних реакторах.

3. Розробка математичної моделі перенесення маси під час ущільнення карбонізованих вуглепластиків

У реакторі додержують постійний тиск і постійну температуру стінок. Карбонізовані вуглепластики та стінки реактора мають практично однакову температуру. Безпосередньо близько до нагрітих поверхонь вуглепластиків температура реакційних газів відповідає температурі стінок реактора. При видаленні від стінок температура газів зменшується та в області основних ліній течії газових потоків має мінімальне значення. За температури термічного розкладання природного газу реалізується перенесення теплоти випромінюванням.

Під час моделювання процесу масоперенесення реагуючих компонентів суміші реакційних газів за умов термохімічного перетворення у текучому середовищі приймають наступні припущення:

- розглядають стаціонарний режим роботи кругового осесиметричного реактора, для якого функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;

- рух газових потоків здійснюється уздовж осі реактора;

- швидкість дифузії газів уздовж осі реактора є нехтувально малою порівняно зі швидкістю руху газів;

- швидкості всіх гомогенних і гетерогенних реакцій за кожним реагуючим компонентом суміші реакційних газів у реакторі задають першим порядком за концентраціями початкових речовин і продуктів гомогенного розкладання;

- вирішення задачі здійснювали із застосуванням методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького [5], що уточнено двофазним наближенням для пористих поверхонь.

В цьому разі система рівнянь перенесення маси i -го реагуючого компоненту в суміші реакційних газів буде мати вигляд [6]:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + \Omega_i = W_i^x, \quad (1)$$

де U – швидкість газового потоку на осі реактора; C_i – концентрація i -го реагуючого компоненту в обсязі реактора; z – координата за віссю реактора;

$$\Omega_i = \frac{2\beta \cdot k_i^s \cdot C_i^s}{R \cdot \left[\beta + (1 - \omega_n) \cdot k_i^s - \pi \cdot \omega_n \cdot \frac{2k_i^s \cdot r}{D_i} \right]}; \beta - \text{константа}$$

швидкості дифузії; k_i^s , C_i^s – константа швидкості гетерогенної реакції та концентрація i -го реагуючого компоненту на поверхні ущільнюваного карбонізованого вуглепластика S відповідно; R – радіус реактора; ω_n – відносна пористість поверхні карбонізованого вуглепластика; r – радіус пори; D_i – коефіцієнт дифузії i -го реагуючого компоненту; W_i^x – швидкість хімічного

перетворення i -го реагуючого компоненту; $i = 1..6$ – номер реагуючого компоненту відповідно до наведеної схеми.

Записуючи систему рівнянь (1) для метану й основних продуктів його гомогенного розкладання у реакторі, одержують математичну модель конвективно-дифузійного масоперенесення реакційних газів, які хімічно реагують в обсязі проточного реактора ізотермічного типу та на пористих поверхнях ущільнюваного карбонізованого вуглепластика, що нагрівають, з осадженням піролітичного вуглецю:

$$\begin{aligned} \frac{d(U \cdot S \cdot \phi)}{dz} + \Omega_6 \cdot \phi &= S \cdot (k_1 + k_2) \cdot \phi; \\ \frac{d(U \cdot S \cdot \phi)}{dz} + \Omega_3 \cdot \phi &= S \cdot k_3 \cdot \phi - (k_2 + k_4 + k_6) \cdot \phi; \\ \frac{d(U \cdot S \cdot b)}{dz} + \Omega_1 \cdot b &= S \cdot k_1 \cdot \phi; \\ \frac{d(U \cdot S \cdot e)}{dz} + \Omega_2 \cdot e &= S \cdot k_2 \cdot \phi; \\ \frac{d(U \cdot S \cdot f)}{dz} + \Omega_5 \cdot f &= S \cdot k_5 \cdot \phi; \\ \frac{d(U \cdot S \cdot d)}{dz} + \Omega_4 \cdot d &= S \cdot k_4 \cdot \phi, \end{aligned} \quad (2)$$

де $\phi = 1 - x - b$; $\phi = x - e - d - f$; x, b, e, f, d – відносні долі розкладання метану до продуктів гомогенних реакцій $C_2H_2..C_nH_m, C_{TB}$ відповідно.

Константи швидкостей $k_1..k_6$ хімічних гомогенно-гетерогенних реакцій у системі (1) визначають з використанням співвідношень [7]:

$$\begin{aligned} k_1 &= -\frac{b}{(x+b) \cdot \tau} \cdot \ln \frac{c-x-b}{c}; \\ k_2 &= \frac{e}{(d+e+f) \cdot \tau} \cdot \ln \frac{\phi}{k_3 \cdot c \cdot t}; \\ k_3 &= -\frac{x}{(x+b) \cdot \tau} \cdot \ln \frac{c-x-b}{c}; \\ k_4 &= \frac{d}{(d+e+f) \cdot \tau} \cdot \ln \frac{\phi}{k_3 \cdot c \cdot t}; \\ k_5 &= \frac{f}{(d+e+f) \cdot \tau} \cdot \ln \frac{\phi}{k_3 \cdot c \cdot t}; \end{aligned} \quad (3)$$

де c – початкова концентрація метану; τ – тривалість процесу.

Вважають, що процеси ущільнення реалізуються за виконанням наступних умов:

- швидкість осадження піролітичного вуглецю у пористій структурі ущільнюваного карбонізованого вуглепластика є достатньо малою;

- пористість ущільнюваного карбонізованого вуглепластика є функцією часу, що повільно змінюється.

В цьому разі задачу про масоперенесення в одиничній циліндровій порі карбонізованого вуглепластика можна сформулювати таким чином:

$$\frac{d^2 C_i}{d\ell^2} = \frac{2k_i^s \cdot C_i}{\bar{r} \cdot D_i}; \tag{4}$$

$$\vartheta \cdot \frac{d\rho}{d\ell} = \sum_{i=1}^N S_i \cdot k_i^s \cdot C_i; \tag{5}$$

$$C_i|_{\ell=0} = C_i^0; \tag{6}$$

$$\left. \frac{dC_i}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0; \tag{7}$$

$$\rho|_{\ell=0} = \rho_0, \tag{8}$$

де ℓ, \bar{r} – глибина та середній радіус пори відповід-

но; ϑ – швидкість зростання піролітичного вуглецю; S_i – питома реакційна поверхня карбонізованого вуглепластика; $2h$ – товщина карбонізованого вуглепластика; ρ_0 – початкова щільність матеріалу вуглепластика; N – кількість реагуючих компонентів у обсязі реактора.

Вирішення рівняння (4) з урахуванням умов (5)... (8) можна подати у вигляді співвідношень:

$$C_i = \frac{C_i^0 \cdot \left\{ \exp \left[\left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \cdot (\ell - 2h) \right] + \exp \left[-\ell \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right] \right\}}{1 + \exp \left[2\ell \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right]} \tag{9}$$

де C_i^0 – початкова концентрація i -го реагуючого

компоненту.

В зв'язку з тим, що значення питомої реакційної поверхні карбонізованого вуглепластика S_i відповідає питомій поверхні пор її можна визначити за формулою:

$$S_i = \frac{2(\rho_n - \rho)}{\bar{r} \cdot \rho_n \cdot \rho}, \tag{10}$$

де ρ_n – дійсна щільність матеріалу карбонізованого вуглепластика.

Після підставлення формули (10) до диференційно

го рівняння (5), та маючи на увазі, що $\vartheta = \frac{1}{\rho_0} \cdot \sum_{i=1}^N k_i^s \cdot C_i$, можна записати:

$$\frac{d\rho}{d\ell} = \frac{2(\rho_n - \rho)}{\bar{r} \cdot \rho_n \cdot \rho} \cdot \sum_{i=1}^N h_i \cdot C_i \cdot \frac{\rho_0}{\sum_{i=1}^N k_i^s}. \tag{11}$$

Подальше інтегрування співвідношення (11) за ρ (у межах від ρ_0 до ρ) та за ℓ (у межах від 0 до ℓ) дозволяє одержати трансцендентне рівняння щодо параметра, який характеризує змінювання щільності карбонізованого вуглепластика за товщиною його стінки:

$$\rho_n \cdot \ln \left(\frac{\rho_n - \rho}{\rho_n - \rho_0} \right) = \frac{2\rho_0}{\bar{r} \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \cdot \rho_n \cdot \sum_{i=1}^N k_i^s} \cdot \sum_{i=1}^N k_i^s \cdot C_i^0 \cdot \left\{ \frac{1 + \exp \left[(\ell - 2h) \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right] - \exp \left[-\ell \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right]}{1 - \exp \left[-2h \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right]} - \frac{\exp \left[-2h \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right]}{1 - \exp \left[-2h \cdot \left(\frac{2k_i^s}{\bar{r} \cdot D_i} \right)^{0.5} \right]} \right\}, \tag{12}$$

Для реалізації обчислювального експерименту на ПЕОМ з використанням запропонованої математичної моделі розроблено комп'ютерну програму на алгоритмічній мові TURBO-PASKAL.

4. Оцінювання працездатності розробленої моделі

Початковими даними для розрахунків є склад і витрата природного газу; геометричні параметри реактора; початкова пористість карбонізованого вуглепластика; середній радіус пор; товщина стінки заготовки з карбонізованого вуглепластика; температура та залишковий тиск у обсязі реактора; тривалість процесу осадження піролітичного вуглецю; енергія активації процесів розкладання індивідуальних вуглеводнів.

Вихідними параметрами слугують розподіл концентрації індивідуальних вуглеводнів (радикалів) в обсязі реактора та пористій структурі ущільнюваного карбонізованого вуглепластика; швидкість осадження піролітичного вуглецю; розподіл щільності карбонізованого вуглепластика за товщиною його стінки на різних ділянках.

Бінарні коефіцієнти дифузії обчислюють за співвідношеннями Чепмена-Енського. Коефіцієнти дифузії компонентів у суміші реакційних газів розраховують за формулою Бланка. Швидкість осадження піролітичного вуглецю на поверхнях ущільнюваного карбонізованого вуглепластика визначають з використанням відомого методу [1].

Як приклад виконували розрахунок процесу піролітичного ущільнення карбонізованого вуглепластика на основі графітованих вуглецевих тканин і феноло-формальдегідного зв'язувача новолачного типу в середовищі природного газу (95,30 % CH₄; 2,4 H₂; 0,90 % N₂; 0,85 % C₃H₈; 0,50 % C₂H₆; 0,05 % C₄H₁₀) за температури 1000...1040 °С та залишкового тиску 1,0 кПа (витрата газу – 1×10⁻³ м³/с, відкрита пористість карбонізованого вуглепластика – 28 %, середній радіус пор – 9,0 мкм).

Розподіл щільності за товщиною вуглепластика після його газозфазного ущільнення

Відстань від поверхні, мм	Щільність, г/см ³		
	початкова	розрахункова	фактична
0	1,070	1,293	1,291
2	1,070	1,285	1,282
4	1,070	1,274	1,267
6	1,070	1,257	1,263
8	1,070	1,251	1,252

З метою ідентифікації математичної моделі (12) проведено зіставлення розрахункових значень щільності карбонізованого вуглепластика з фактичними даними, одержаними під час проведення оптико-механічних досліджень (див. таблицю). Розбіжність теоретичних та експериментальних значень щільності не перевищувала 0,6 %, що підтверджує достовірність запропонованої моделі та застосовність її для кількісної оцінки розподілу щільності матеріалу за товщиною стінки карбонізованого вуглепластика під час його ізотермічного ущільнення піролітичним вуглецем із газової фази.

5. Висновки

Розроблено математичну модель масоперенесення реагуючих компонентів реакційного газу в термохімічних реакторах проточного типу під час ізотермічного ущільнення карбонізованих вуглепластиків піролітичним вуглецем із газової фази. Результати практичних розрахунків зафіксували

достатній ступінь збіжності теоретичних даних та експериментальних результатів.

Література

1. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
2. Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов [Текст] / Р. З. Магарил. – М.: Наука, 1973. – 251 с.
3. Макаров К. И. Исследование кинетики термического превращения метана [Текст] / К. И. Макаров, В. К. Печик // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. XIV. – Вып. 6. – С. 1484-1500.
4. Дерягин Б. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы [Текст] / Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев. – М.: Наука, 1977. – 155 с.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 491 с.
6. Скачков В. А. Моделирование процесса разложения углеводородов в термических реакторах проточного типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. И. Середич // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 33-35.
7. Скачков В. О. До визначення констант швидкостей гомогенних реакцій піролізу метану [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Г. В. Карпенко // Матеріали VIII міжнарод. научно-практ. конф. «Образование и наука без границ». – Днепропетровск: Наука и образование, 2005. – Т. 12. – С.

УДК 519.67

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.С. Воденникова

Ассистент

Кафедра металлургии черных металлов
 Запорожская государственная инженерная академия
 пр. Ленина, 226, м. Запорожье, Украина, 69006
 Контактный тел.: (06 1) 223-82-250
 E-mail: mf@zgia.zp.ua

Представлено результати дослідження багатокомпонентних композиційних матеріалів і розробки математичної моделі прогнозування температурних коефіцієнтів лінійного розширення

Ключові слова: композиційні матеріали, прогнозування, теплофізичні характеристики

Представлены результаты исследования многокомпонентных композиционных материалов и разработки математической модели прогнозирования температурных коэффициентов линейного расширения

Ключевые слова: композиционные материалы, прогнозирование, теплофизические характеристики

The results of research of multicomponent composition materials and development of mathematical model of prognostication of temperature coefficients of linear expansion are presented

Keywords: composition materials, prognostication, thermophysical characteristics