DOI: 10.17117/na.2015.08.779

Поступила (Received): 01.08.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.08.779.pdf>

**Иванов В.И., Скачков В.А.,
Нестеренко Т.Н., Мосейко Ю.В.
К определению константы скорости
осаждения пироуглерода из пропана**

**Ivanov V.I., Skachcov V.A., Nesterenko T.N., Mosejko Yu.V.
To determination of speed deposition constant for
pyrocarbon from a propane**

Разработана методика расчетно-экспериментального определения константы скорости осаждения пироуглерода из пропана

Ключевые слова: пироуглерод, пропан, константа скорости осаждения

The method of calculation-experimental determination of speed deposition constant for pyrocarbon from a propane was worked out

Key words: pyrocarbon, propane, speed deposition constant

Иванов Виктор Ильич

Научный сотрудник

Запорожская государственная инженерная академия

Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226

Ivanov Victor Illich

Research worker

Zaporozhe state engineer academy

Ukraine, Zaporozhe, Lenin st., 226

Скачков Виктор Алексеевич

Кандидат технических наук, доцент

Запорожская государственная инженерная академия

Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226

Skachcov Victor Alexeevich

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor

Zaporozhe state engineer academy

Ukraine, Zaporozhe, Lenin st., 226

Нестеренко Татьяна Николаевна

Кандидат технических наук, доцент

Запорожская государственная инженерная академия

Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226

Nesterenko Tatyana Nicolaevna

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor

Zaporozhe state engineer academy

Ukraine, Zaporozhe, Lenin st., 226

Мосейко Юрий Викторович

Кандидат педагогических наук, доцент

Запорожская государственная инженерная академия

Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226

Mosejko Yuriy Victorovich

Candidate of Pedagogic Sciences, Associate Professor

Zaporozhe state engineer academy

Ukraine, Zaporozhe, Lenin st., 226

Процессы заполнения пористой структуры жаростойких материалов и углеродной керамики пироуглеродом предполагает точный расчет скоростей осаждения твердого углеродного осадка из газовой среды. В качестве газовой фазы используют углеводороды (метан, пропан, ацетилен и т.д.). Процессы ге-

терогенного разложения метана с образованием на нагретых поверхностях пироуглерода достаточно исследованы [1].

В ряде технологических вариантов более целесообразным является использование сжиженных углеводородов, таких как пропан и бутан. Для экспериментального определения параметров константы скоростей осаждения пироуглерода в среде сжижаемых углеводородов необходимо разработать специальную методику, учитывающую их высокую способность к сажеобразованию в застойных зонах термохимического реактора, незначительный выход водорода и существенное влияние температуры процесса на скорость пиролиза углеводородов.

Прежде всего, необходимо реализовать значительную поверхность осаждения пироуглерода, которую можно определить с достаточной точностью. Для этого в качестве поверхности осаждения пироуглерода использовали углеродные волокна диаметром 2,5 мкм. Волокна собирали в пучок заданной длины и помещали в трубчатый реактор, изготовленный из кварцевого стекла, полностью перекрывая его поперечное сечение. Такая компоновка реакционной зоны реактора позволяет значительно снизить влияние гомогенных и диффузионных процессов. Полагали, что при проведении экспериментов скорость течения реакционного газа (пропана) значительно выше скорости его диффузии; концентрация данного газа по сечению реакционной зоны реактора одинаковая; а течение газа по реактору приближается к условиям идеального вытеснения.

Для первого порядка реакции осаждения пироуглерода из тяжелых углеводородов уравнение, описывающее условия эксперимента, можно записать в виде

$$W \cdot \frac{d\tilde{N}}{dx} + \frac{2k \cdot x}{R_{y0}} = 0, \quad (1)$$

где W – линейная скорость течения газа по реакционной зоне; $W = Q / \pi \cdot R_{y0}^2$, Q – расход реакционного газа; R_{y0}^2 – приведенный радиус проходного сечения реакционной зоны; $R_{y0} = \left[(R^2 - m_0) / \pi \cdot \rho \cdot L \right]^{0.5}$, R – внутренний радиус реактора; m_0 – масса углеродных волокон до осаждения пироуглерода; ρ – удельная плотность волокон; L – длина пучка волокон; C – концентрация газа; k – константа скорости осаждения пироуглерода; x – линейная координата по оси реактора.

Решение уравнения (1) находили в виде

$$C = C_0 \cdot \exp \left[-2k \cdot x / R_{y0} \cdot W \right], \quad (2)$$

где $\tilde{N}_0$ – начальная концентрация реакционного газа.

Процесс осаждения пироуглерода описывали уравнением:

$$dm = 2\pi \cdot k \cdot C_0 \cdot R_{y0}^2 \cdot \tau \cdot \exp \left[-2k \cdot x / R_{y0} \cdot W \right] dx, \quad (3)$$

где dm – приращение массы пироуглерода на участке реакционной зоны длиной dx ; τ – длительность процесса его осаждения.

После интегрирования уравнения (3) по длине реакционной зоны x получили:

$$m_e - m_0 = \pi \cdot W \cdot C_0 \cdot R_{y0}^2 \cdot \tau \cdot \left\langle 1 - \exp \left[-2k \cdot L / R_{y0} \cdot W \right] \right\rangle, \quad (4)$$

где m_e – масса углеродных волокон после осаждения пироуглерода.

Из соотношения (4) определяли константу скорости осаждения пироуглерода k :

$$k = -\frac{Q}{2\pi \cdot R_{\text{yfo}} \cdot L} \cdot \ln \left[1 - \frac{m_e - m_0}{C_0 \cdot Q \cdot \tau} \right]. \quad (5)$$

Для константы скорости осаждения пироуглерода k , записанной в виде соотношения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E / R \cdot T), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, – энергию активации E и предэкспоненциальный коэффициент k_0 определяли по формулам:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{A_i \cdot R}{T_i} - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{A_j \cdot R}{T_i}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{T_i \cdot T_j} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i^2}}; \quad (7)$$

$$k_0 = \exp \left[\frac{1}{N} \cdot \left(\sum_{i=1}^N A_i + \frac{E}{R} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} \right) \right], \quad (8)$$

где T_i – температура в i -том опыте; τ_i – длительность процесса в i -том опыте; N – количество проведенных опытов.

При постановке экспериментов особое внимание уделяли вопросу подготовки углеродных волокон, поверхность которых является энергетически неоднородной и содержит субмикроскопические открытые поры [2]. Для устранения влияния данных факторов углеродные волокна предварительно покрывали пироуглеродом (в количестве до 6...8 % от их массы). При этом в образцах достигали полного устранения пористости, а геометрические размеры волокон практически оставались без изменения.

Эксперименты по осаждению пироуглерода в термохимическом реакторе выполняли при величине избыточного давления в его рабочем пространстве $\Delta P = 350$ Па, температуру данного процесса регулировали автоматически с точностью ± 3 °С.

Используя результаты экспериментов при температуре 630...730 °С, а также выражения (7) и (8), вычисляли параметры константы скорости осаждения пироуглерода (энергию активации и предэкспоненциальный коэффициент), которые составляют соответственно: $E = 134,316$ кДж/моль и $k_0 = 4,47 \cdot 10^4$. Имея значения указанных параметров, далее несложно рассчитать величину константы скорости осаждения пироуглерода из пропана при различной температуре в рассматриваемом интервале.

Список используемых источников:

1. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой среды. Москва: Химия, 1972. 135 с.
2. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва: Химия, 1976. 367 с.