

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

2010. – Т.434, № 4. – С.499-501.

14. Спивак С.И., Исмагилова А.С. Информативность кинетических измерений и обратные задачи химической кинетики. // Доклады Академии наук. – 2013. – Т.451, №3. – С.296-298.

15. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М: Наука, 1975. – 394 с.

16. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19024. Программа для нахождения независимых маршрутов сложной химической реакции / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 27 марта 2013 г.

17. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19433. Программа для нахождения базиса ключевых веществ / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 1 августа 2013 г.

18. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19737. Программа для нахождения базиса ключевых веществ путем декомпозиции химической реакции по маршрутам / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И.. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 9 декабря 2013 г.

УДК 622.646.023:536.24

ДЕЯКІ АСПЕКТИ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ПОВЕРХНЮ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Скачков В.О., Иванов В.І., Нестеренко Т.М., Бережна О.Р., Мосейко Ю.В.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ БОРА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Скачков В.А., Иванов В.И., Нестеренко Т.Н., Бережная О.Р., Мосейко Ю.В.

SOME ASPECTS FOR KINETIC ОСАЖДЕНИЯ BORON FROM GAS PHASE ON SURFACE OF CARBON FIBRES

Skachcov V.A., Ivanov V.I., Nesterenko T.N., Berezhnaya O.R., Mosejko Yu.V.

Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, Україна
colourmet@zgia.zp.ua

Запропоновано підхід до визначення константи швидкості розкладання диборану та товщини дифузійного шару в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу за умов осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон.

Ключові слова: диборан, розкладання, термохімічний реактор, кристалічний бор, вуглецеві волокна

Предложен подход для определения константы скорости разложения диборана и толщины дифузионного слоя в проточном термохимическом реакторе изобарного типа в

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

условиях осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон.

Ключевые слова: диборан, разложение, термохимический реактор, кристаллический бор, углеродные волокна

Approach for determination of constant speed of decomposition of diborane and thickness diffusive layer in the running thermo-chemical reactor of isobar type at the conditions of setting of incrustation as the crystalline boron on the surface of carbon fibres is offered.

Keywords: diborane, decomposition, thermo-chemical reactor, crystalline coniferous boron, carbon fibres

Одним з перспективних напрямів сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композитів з низькою питомою вагою, зокрема боровуглецевих композитів на основі вуглецевих волокон і борної матриці із щільністю 1,6...1,8 г/см³ [1].

Борну матрицю можна одержати осадженням бору з газової фази на основі його хлоридів за температури 1100...1400 °С. При цьому необхідні характеристики бору реалізуються тільки у вузькому інтервалі температур допустимої зони розкладання трихлорида бору (BCl₃). Для зв'язування звільнених атомів хлору застосовують водень, при цьому залишається проблема утилізації газоподібного хлориду водню.

Найбільш перспективним є одержання борної матриці розкладанням диборану (C₂H₆), що реалізують в інтервалі температур 450...700 °С та не супроводжується появою додаткових хімічно активних продуктів.

Для створення безпористої борної матриці застосовують метод осадження з рухомою зоною розкладання диборану щодо товщини вуглецевого каркасу, що засновано на створенні заданого градієнта температури за об'ємом каркасу [2].

Практична реалізація процесу одержання боровуглецевих композитів потребує знання раціональних технологічних параметрів: температури та концентрації диборану, а також швидкості його надходження до реактора розкладання.

Завданням справжніх досліджень є розробка методики розрахунків константи швидкості хімічної реакції та товщини дифузійного шару під час осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному термохімічному реакторі на основі опису фізико-хімічних процесів, які відбуваються у його робочому об'ємі.

Реактор для осадження бору подають як кварцовий циліндр, усередині якого, коаксіально до нього, розташовують інший кварцовий циліндр меншого діаметра. На бічній поверхні циліндра меншого діаметра рівномірно укладають вуглецеві волокна, які піддають нагріванню ніхромовим нагрівачем, що розташований усередині даного циліндра. На вхід реактора подають гідрид бору, на його виході одержують диборан, що не прореагував, а також продукти його повного та неповного розкладання. Реактор є ізобарним, що значно спрощує моделювання процесу осадження бору [3].

У реакторах даного типу реалізують конвективно-дифузійне перенесення маси компонентів реакційного середовища. Рівняння перенесення реагуючих компонентів за умов хімічного перетворення в поточному середовищі представляють у вигляді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \text{div} \bar{q}_{\text{aëò}, i} + \text{div} \bar{q}_{\text{ëíá}, i} = q_{\text{ò}^i, i}, \quad (1)$$

де ρ_i – парціальна щільність i -го реагуючого компонента середовища; $\bar{q}_{\text{aëò}, i}$, $\bar{q}_{\text{ëíá}, i}$ – вектори питомого потоку перенесення маси i -го компонента у разі дифузії та

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

конвекції відповідно; $q_{\delta^3, i}$ – питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення; τ – тривалість процесу.

Вектори питомого перенесення маси i -го компонента у разі дифузії $\bar{q}_{\delta^3, i}$ та конвекції $\bar{q}_{\delta^1, i}$ визначають відповідно до співвідношень:

$$\bar{q}_{\delta^3, i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i ; \quad (2)$$

$$\bar{q}_{\delta^1, i} = \bar{U} \cdot \rho_i , \quad (3)$$

де D_{iN} – коефіцієнт дифузії i -го компонента у газовому середовищі з N компонентів; \bar{U} – швидкість потоку газового середовища.

Питому об'ємну продуктивність процесів хімічного перетворення можна подати нижченаведеним співвідношенням:

$$q_{\delta^3, i} = k_i \cdot \prod_{i=1}^N \rho_i^{n_i} , \quad (4)$$

де k_i , n_i – константа швидкості та порядок хімічної реакції за i -им компонентом відповідно.

Для зручності розглядання рівняння (1) подають через молярні концентрації, та після підставлення співвідношень (2) і (3), одержують:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \text{div}(\bar{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot \prod_{i=1}^N C_i^{n_i} , \quad (5)$$

де \tilde{N}_i – концентрація i -го компонента в об'ємі реакційного середовища.

Якщо відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожного компонента, складають систему, що містить N рівнянь типу (5), записаних для N компонентів.

Вважаючи, що об'ємні реакції є відсутніми, рівняння (5) можна записати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \text{div}(\bar{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0 . \quad (6)$$

Інтегрування рівняння (6) припускає, що початкові та граничні умови процесу є відомими. Початкові умови описують розподіл концентрації за реакційним об'ємом на початковий момент часу. Граничні умови визначають умови хімічної взаємодії на границі сполучення реакційних газів і нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища на реакційну поверхню j_k^i визначається співвідношенням:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\tilde{A}} = q_{\delta^3, \delta}^i , \quad (7)$$

де $q_{\delta^3, \delta}^i$ – швидкість гетерогенної хімічної реакції; \tilde{A}, \tilde{I} – границя та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції задають першим порядком, то одержують співвідношення:

$$q_{\delta^3, \delta}^i = k_i^a \cdot C_0^i \cdot S_{i\delta^3} , \quad (8)$$

де k_i^a – константа швидкості гетерогенної реакції; \tilde{N}_0^i – концентрація i -го компонента газового середовища на поверхні; $S_{i\delta^3}$ – питома площа реакційної поверхні.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Очевидно, що концентрація реакційного середовища (диборану) біля поверхні змінюватиметься доти, доки швидкість дифузії з об'єму реактора та швидкість стоку на реакційну поверхню відрізняться одна від одної. З часом біля реакційної поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного середовища, а швидкість дифузії буде дорівнювати швидкості стоку. Якщо прийняти лінійним закон змінювання концентрації від ядра реактора до реакційної поверхні, то градієнт даної концентрації визначають за допомогою рівняння [4]:

$$\frac{dC}{d\bar{l}} = \frac{C_i - C_0}{\delta}, \quad (9)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Підставляючи формули (8) і (9) до рівняння (7), одержують співвідношення між концентрацією реакційного середовища у потоці та його концентрацією на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_{i\dot{\delta}} \cdot k_i^a \cdot C_0^i. \quad (10)$$

Звідки

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{i\dot{\delta}} \cdot k_i^a + \beta_i}, \quad (11)$$

де β_i – константа швидкості дифузії ($\beta_i = D_{iN} / \delta$).

З метою спрощення рівняння (6) вводять наступні припущення:

– розглядають круговий вісесиметричний реактор циліндричної форми, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;

– швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж його осі є малою;

– досліджують стаціонарний, сталий та ізотермічний режим роботи реактора;

– всі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

У реакторі реакційною поверхнею слугує площа поверхні вуглецевого волокна та трубчастого каркаса, на якому закріплене волокно. Якщо враховувати, що вуглецеве волокно, яке укладене за напрямом радіуса до каркасу, має незначну товщину та зазори між окремими волокнами є достатньо значними, то дифузійними процесами в об'ємі волокна з високою мірою достовірності можна нехтувати.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиницю довжини каркасу може бути записана як

$$S_{i\dot{\delta}}^A = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_a}, \quad (12)$$

де m – маса вуглецевого волокна, укладеного уздовж каркасу; r , ρ – радіус і щільність вуглецевого волокна відповідно; L_a – довжина укладання волокна на каркасі.

Питому реакційну поверхню у реакторі визначають за допомогою співвідношення

$$S_{i\dot{\delta}} = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_a} \right), \quad (13)$$

де R – радіус трубчастого каркасу.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

З урахуванням наведених припущень рівняння перенесення реакційного середовища реактором можна записати як

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_1^a \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{i \rightarrow o} \cdot k_1^a + \beta_i} = 0, \quad (14)$$

де U – швидкість потоку диборану уздовж осі реактора; z – координатна вісь, спрямована уздовж осі реактора.

На реакційній поверхні реалізується процес осадження твердого осаду у вигляді полікристалічного бору за реакцією:



Процес розкладання диборану (15) відбувається в інтервалі температури 500...700 °С з появою іншого газоподібного продукту – водню. Як результат реакції (15), концентрація диборану уздовж реактора зменшуватиметься через його розкладання та розбавлення воднем.

Вводячи ступінь розкладання диборану α , можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{\text{ào}}^{B_2H_6}; \quad (16)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{\text{ào}}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (17)$$

$$U = U_{\text{ào}} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (18)$$

де $C_{\text{ào}}^{B_2H_6}$, $U_{\text{ào}}$ – концентрація диборану та швидкість газового потоку на вході до реактора відповідно; α – ступінь розкладання диборану.

Враховуючи співвідношення (16)-(18), рівняння (14) можна переписати у вигляді

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0, \quad (19)$$

$$\text{де } \Omega = \frac{k_{B_2H_6}^a \cdot \beta}{U_{\text{ào}}}; \quad \theta = S_{i \rightarrow o} \cdot k_{B_2H_6}^a.$$

Для рівняння (19) граничну умову задають у вигляді

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (20)$$

Тоді вирішення даного рівняння можна подати як

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (21)$$

Ступінь розкладання диборану за вказаних умов є величиною достатньо малою. Тоді, розкладаючи натуральний логарифм у ряд Макларена та нехтуючи членами другого порядку, одержують

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10(\theta + \beta)}. \quad (22)$$

Із рівняння (18) виходить

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{U_{\text{ào}}}{U_{\text{ào}}} - 1 \right), \quad (23)$$

де L – довжина реакційної зони; $U_{\text{ào}}$ – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Співвідношення (22), що записано для $z = L$, дорівнює співвідношенню (23). Тоді після нескладних перетворень можна одержати

$$k_{B_2H_6}^a = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{i\dot{e}\delta})}, \quad (24)$$

де $D_U = U_{\dot{a}\dot{e}\delta} - U_{\dot{a}\delta}$.

Рівняння (24) задає значення константи швидкості розкладання диборану на поверхні вуглецевих волокон, що закріплено на трубчастому каркасі.

Виміряну швидкість осадження бору на поверхні вуглецевих волокон можна визначити як

$$W_A = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_A \cdot S_{i\dot{e}\delta} \cdot \Delta z \cdot \tau}, \quad (25)$$

де W_A – лінійна швидкість розкладання диборану; $\Delta m = m_{A\dot{a}} - m_{\dot{a}}$ – маса осадженого бору на довжині Δz ; ρ_A – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору обчислюють з використанням співвідношення

$$W_A = \frac{k_{B_2H_6}^a \cdot \beta \cdot C_{\dot{a}\delta}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{i\dot{e}\delta}}{S_{i\dot{e}\delta} \cdot k_{A_2I_6}^a + \beta}. \quad (26)$$

Праві частини співвідношень (25) і (26) дорівнюють одна одній. Тоді виходить.

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C_{\dot{a}\delta}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{i\dot{e}\delta} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6} \cdot S_{i\dot{e}\delta}}}. \quad (27)$$

Співвідношення (27) задає значення швидкості дифузії з об'єму реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності коефіцієнта β від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

Висновки

На основі вирішення задачі перенесення газового середовища у круговому проточному термохімічному реакторі ізобарного типу із розкладанням диборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон запропоновано підхід до визначення константи його розкладання та дифузії із об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Література

1. Скачков В. А. Бороуглеродные композиционные материалы / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко // Стратегия качества в промышленности и образовании: материалы межд. научн.-практич. конференции. – Днепропетровск-Варна : Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184.
2. 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.
3. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Высшая школа, 1988. – 392 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.