

Модели и свойства высокопористых ячеистых материалов

В. Н. Анциферов, А. А. Макаров, А. М. Ханов, Г. В. Башкирцев

Предложены модели и получены зависимости, описывающие структуру и свойства высокопористых ячеистых материалов.

Ключевые слова: высокопористые проницаемые ячеистые материалы, математические модели, структура, массо- и теплообмен.

Structure and properties of the high porous cellular materials are described by suggested mathematical models and obtained relationships.

Key words: high-porous permeable cellular materials, mathematical model, structure, mass exchange, heat exchange.

Введение

В современной технике широко применяются порошковые материалы различного назначения. Важное место среди них занимают пористые проницаемые материалы, которые можно разбить на несколько групп [1]: 1) порошковые пористые (ППМ) с пористостью до 50 % и размером пор 1 – 5000 мкм, 2) волокновые (ПВМ) с пористостью до 80 % и размером пор 10 – 500 мкм, 3) сетчатые (ПСМ) с пористостью 20 – 80 % и размером каналов 20 – 200 мкм, 4) сотовые материалы (ПСМ) с пористостью 50 – 80 % и размером каналов 800 – 7000 мкм, 5) ячеистые (ПЯМ) с пористостью 75 – 97 % и размером каналов 200 – 5000 мкм.

Особый класс представляют высокопористые ячеистые проницаемые материалы (ВПЯМ). Одним из существенных признаков, по которым ВПЯМ могут быть выделены в отдельный класс, является специфичная для них структура. В основе получения ВПЯМ лежит принцип нанесения слоя вещества (металлы, оксиды, карбиды и др.) на поверхность органических структурообразующих матриц с последующей термообработкой этого композита в специальной среде и удаление матрицы путем термодеструкции. Общим для всех ВПЯМ является использование в качестве структурообразующей

матрицы открытоячеистого материала, в частности, пенополиуретана (ППУ).

Структура пенополиуретана

Выбор ППУ в качестве структурообразующей матрицы обусловлен тем, что доля полиуретана в общем его объеме не превышает 2,5 %, остальное пространство составляют пустоты. Преимущество

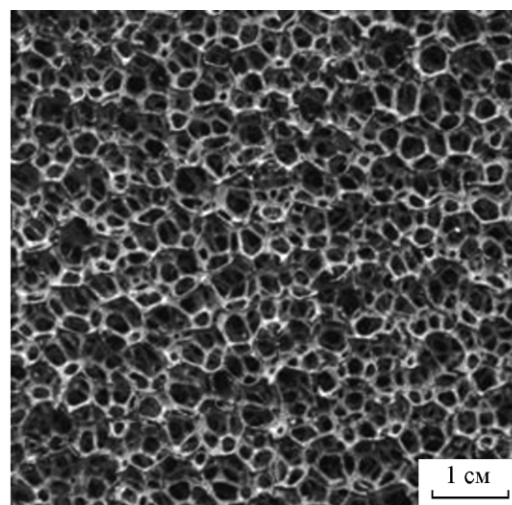


Рис. 1. Структура выщелаченного пенополиуретана.

ППУ перед другими высокопористыми полимерами состоит также в высокой однородности его структуры (рис. 1) [2].

ППУ представляет собой пространственный каркас, образованный перемычками, соединяющимися в узлах по четыре и имеющими в поперечном сечении форму криволинейного треугольника. Расположение узлов в пространстве, обусловленное технологией получения ППУ, не является полностью случайным и обладает определенной упорядоченностью. Благодаря этой особенности структура ППУ может рассматриваться как обладающая ближним порядком совокупность элементарных ячеек, имеющих форму, весьма близкую к правильному додекаэдру, в вершинах которого располагаются узлы, а ребра образованы перемычками, соединяющими узлы. Использование додекаэдра в качестве геометрической модели ячейки является в большинстве случаев приемлемым при рассмотрении структуры материала, несмотря на то, что реальные ячейки имеют форму эллипсоида, длинная ось которого ориентирована по направлению вспенивания ППУ, а соотношение длин осей ячейки — эллипсоида составляет, как правило, 1,1 — 1,3. Кроме того, углы между гранями правильного додекаэдра таковы, что не обеспечивают полного заполнения объема правильной укладкой додекаэдров и, следовательно, структура ППУ не может, строго говоря, быть представлена как совокупность послойно уложенных правильных двенадцатигранников. Тем не менее, при рассмотрении отдельно взятой ячейки представление ее в виде додекаэдра может быть целесообразным, поскольку дает возможность наиболее наглядно и просто описать ее геометрию и определить смысл таких понятий, как размер ячейки, длина перемычки и ряд других параметров, характеризующих структуру.

Основные параметры ППУ, характеризующие структуру материала — средний размер ячейки и плотность. Поскольку при получении различных высокопористых ячеистых материалов структура исходного ППУ воспроизводится в готовом материале, те же структурные параметры характеризуют ВПЯМ. Структура ВПЯМ обладает, кроме того, рядом особенностей, отличающих её от структуры пенополиуретановой матрицы: наличием канальной пористости, микро- и нанопористости перемычек, различием в состоянии их поверхности и формы, зависящих от конкретного вида и технологии получения ВПЯМ.

Поэтому, исходя из экспериментальных данных по определению параметров микроструктуры ВПЯМ: среднего числа граней и ребер в грани, относительного объема ячеек (таблица), предложена



Рис. 2. Тетракисдодекаэдр.

Таблица

Геометрические характеристики различных моделей ячеек и ВПЯМ

Тип модели	Количество граней	Количество ребер грани	Относительный объем ячейки
Пентагондодекаэдр	12	5	0,66
Простая кубическая	8	4	0,52
Гранецентрированная кубическая	12	4	0,74
Тетракисдодекаэдр	14	5,1	0,68
ВПЯМ экспериментальная	13,1	5,0	0,64

имеющая наиболее близкие геометрические характеристики, отдельная ячейка ВПЯМ — тетракисдодекаэдр (рис. 2).

Из условия максимума информационной энтропии найдена функция распределения ячеек по размерам $f(v)$, которая соответствует математически вероятной реализации структуры:

$$f(v) = f(v(r)) = Nr^2 e^{-\beta r^3}, \quad (1)$$

где $\beta = \text{const}$, r — размер ячейки, $N = \frac{3\beta}{e^{-\beta r_1^3} - e^{-\beta r_2^3}}$

— нормировочный множитель, r_1 , r_2 — минимальный и максимальный размер ячейки.

Известно, что внешний массообмен между потоком газа и пористой поверхностью характеризуется критерием Нуссельта, который используется для определения ламинарности течения.

Если при описании пористости проницаемых материалов общеприняты такие параметры как пористость и характеристика размера пор, то пористость ВПЯМ, полученных методом порошковой технологии, включает в себя канальную пористость, микро- и нанопористость стенок, перемычек и про-

странство внутри ячеек материала — макропористость.

В отдельных задачах, связанных с течением потока газа или жидкости через основу ВПЯМ, определяющий вклад в проницаемость вносит макропористость, и именно она должна быть принята в качестве параметра структуры. Однако в ячеистой структуре имеет место перекрытия окна одной ячейки окном другой ячейки, в результате чего происходит изменение режима течения. По данным [2] при канальной пористости, при скорости потока 5 – 10 м/с, реализуется ламинарный поток, а в ячеистых, при скорости 0,05 м/с, уже наблюдается турбулизация потока, что значительно повышает массообмен. Все это увеличивает эффективность применения ячеистых материалов в каталитических системах и позволяет надеяться на перспективу создания нового поколения катализаторов. При этом надо учитывать, что это не вся каталитическая система, а так как поверхность ВПЯМ развита недостаточно, но выше, чем в сотовых структурах, на неё наносят вторичный высокоразвитый наноструктурный слой с последующим нанесением на него каталитического слоя. Таким образом, формируется высокопористая нанодисперсная каталитическая система.

С использованием предложенной выше модельной ячейки получена зависимость теплопроводности ВПЯМ-катализатора [3] от макро- до микропористости каркаса:

$$\lambda = \frac{16}{15} \lambda_0 \frac{1 - \Pi_\mu}{2 + \Pi_\mu} (1 - \Pi), \quad (2)$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности материала носителя; Π_μ — микропористость материала перемычек; Π — макропористость каркаса.

Полученная зависимость не содержит подгонных параметров и полностью выводится из предложенной выше модели структуры материала.

Проведенные исследования показали хорошее соответствие вычисленной теплопроводности (с учетом предложенных методик) экспериментальным данным (рис. 3).

Гидравлическое сопротивление ВПЯМ-катализатора на основе принятой модельной ячейки может быть определено из зависимости типа:

$$\frac{\Delta P}{\Delta h} = \alpha V + \beta V^2, \quad (3)$$

где $\frac{\Delta P}{\Delta h}$ — перепад давления по длине h ; V — скорость течения; α и β — соответственно вязкостный и

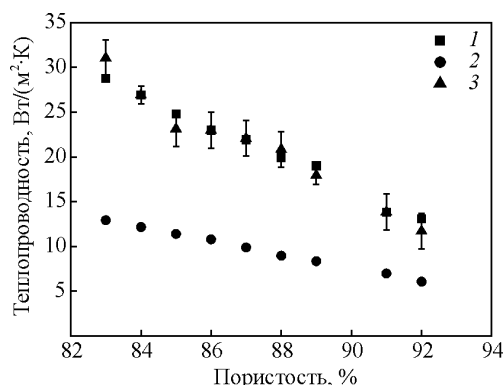


Рис. 3. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по теплопроводности ВПЯМ. 1 — ОЦК ячейка, 2 — простая кубическая ячейка, 3 — эксперимент.

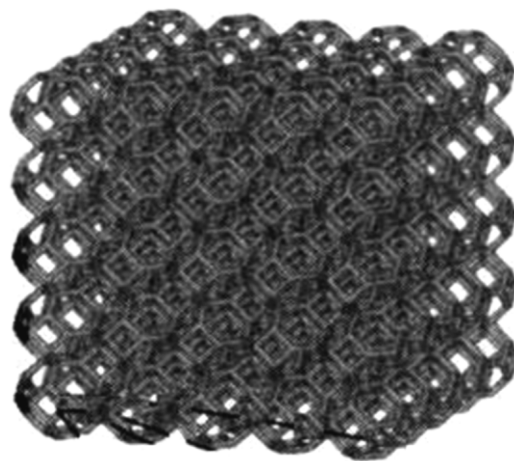


Рис. 4. Массив модельных ячеек.

инерционный коэффициенты сопротивления, определяемые параметрами макроструктуры носителя.

Гидравлическое сопротивление ВПЯМ-катализатора, определенное в (3), при заданных α и β , с большой точностью соответствует течению через массив отдельных ячеек (рис. 4).

Таким образом, предложенная элементарная модельная ячейка в виде тетракисодекаэдра — наиболее точно теоретически описывает свойства ВПЯМ как в ближнем, так и в дальнем порядке структуры материала.

Модели процессов теплообмена и динамики движения газов в каталитическом блоке

Рассмотрим модели процессов, происходящих в устройстве каталитического узла обезвреживания газовых выбросов и обеспечивающих его работу. Рассматриваемые модели содержат математические описания:

1) процессов теплообмена пористой структуры и потока газовой смеси;

2) динамики движения газовой смеси через каталитический блок.

Всю систему можно разделить на ряд составляющих, в соответствии с разными фазовыми типами сред, описываемых различными системами уравнений: твердотельная (стенки каталитического реактора, через которые происходит теплоперенос); газовая среда, проходящая через блоки ВПЯМ-катализатора, в которых происходит интенсивный межфазный тепломассообмен и химические реакции; газовая среда, свободно протекающая вне блоков.

Теплопередача от разогретого ВПЯМ газу — сумма тепловых потоков от всех тяжелей предложенной выше модельной ячейки, обдуваемых под разными углами. Она характеризуется коэффициентом теплопередачи λ , определяемым как отношение:

$$\lambda = \frac{q}{T_1 - T_0}, \quad (4)$$

где q — плотность потока тепла через поверхность тяжелой модельной ячейки; $T_1 - T_0$ — характеристическая разность температур ячейки ВПЯМ и газа.

Приведенная зависимость позволяет рассчитать эффективную теплопередачу газовому потоку от элементарной единицы объема ВПЯМ, перейти к макроскопической постановке и рассчитать распределение температуры в каталитическом блоке и газовом потоке.

Макроскопический теплообмен каталитического блока и газового потока описывают уравнением теплопроводности:

$$(\rho C_p) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T - q, \quad (5)$$

где ρ — плотность, C_p — теплоемкость, T — температура, λ — коэффициент теплопроводности.

Уравнение теплопроводности в пористой среде для невязкой несжимаемой жидкости:

$$(\rho C_p)_{\text{среды}} \left(\frac{\partial T_\Gamma}{\partial t} + V \nabla T_\Gamma \right) = \lambda_{\text{среды}} \Delta T_\Gamma + q, \quad (6)$$

где V — скорость потока, индекс “ Γ ” — соответствует газу.

Конструкция каталитического реактора должна обеспечить необходимые рабочие параметры реакций на каталитических блоках. Для описания теплофизического состояния системы необходимо учитывать явления тепло- и массопереноса, происходящие не только на каталитическом блоке ВПЯМ, но и в других корпусных элементах. В общем случае геометрия системы каталитического дожига может

широко варьироваться в зависимости от поставленных задач.

Для уравнений газовой фазы примем, что очищаемый газ — несжимаемая ньютоновская жидкость.

Из закона сохранения массы следует уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_i} + \frac{\partial V_j}{\partial x_j} = 0. \quad (7)$$

Движение газа описывается уравнением Навье — Стокса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho V_i V_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial(\rho V_i V_j)}{\partial x_j} = \\ = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + R_i + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu_e \frac{\partial V_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_e \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mu_e = \mu + C\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$ — эффективная вязкость, R_i — распределенное сопротивление, P — давление, V_i, V_j — компоненты вектора скорости газа.

Уравнение теплопроводности в несжимаемом случае:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho V_i T) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_j T) = \\ = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + Q_v, \end{aligned} \quad (9)$$

где Q_v — объемные источники тепла.

Турбулентность описывается моделью “ $k - \varepsilon$ ”:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho V_x k)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y k)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_i \frac{\partial k}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_i \frac{\partial k}{\partial y} \right) + \mu_i - \rho \varepsilon, \\ \frac{\partial(\rho V_x \varepsilon)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y \varepsilon)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_i}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu_i}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right) + C_{10} \mu_i \frac{\varepsilon}{k} \times \\ \times \left(2 \left[\left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_y}{\partial y} \right)^2 \right] + \left[\frac{\partial V_y}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial y} \right]^2 \right) - \\ - C_2 \frac{\varepsilon^2}{k}. \end{aligned} \quad (10)$$

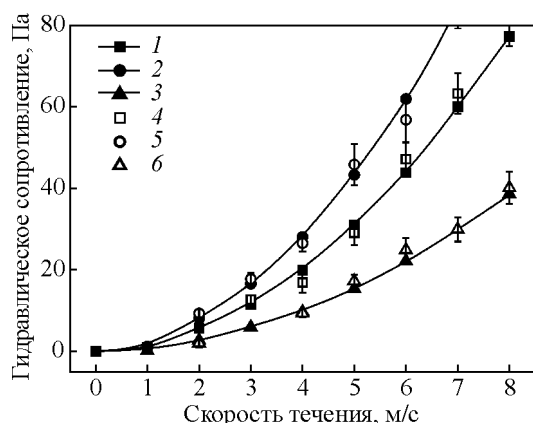


Рис. 5. Результаты расчета и эксперимента по определению гидравлических свойств ВПЯМ. 1 — ВПЯМ с $D_{я} = 3,5$ мм, 2 — результаты расчета для $D_{я} = 3,5$ мм, 3 — ВПЯМ с $D_{я} = 1,5$ мм, 4 — результаты расчета для $D_{я} = 1,5$ мм, 5 — ВПЯМ с $D_{я} = 8$ мм, 6 — результаты расчета с $D_{я} = 8$ мм.

Твердой фазой в нашей задаче считаются стенки устройства каталитического дожигания, передающие тепло газовой среде. При этом влияние других процессов (деформация и т.д.) несущественно. Поэтому рассматриваем только уравнение теплопроводности:

$$Q + K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = 0, \quad (11)$$

где K — коэффициент теплопроводности стенки; Q — источник тепла.

Соотношения, описывающие течение газа в ВПЯМ-катализаторе, учитывают распределенное

сопротивление и являются модифицированными уравнениями Дарси:

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = -(\alpha V_i + \beta V_i |V|). \quad (12)$$

Уравнения системы решаются численно, на каждом шаге текущие значения составляющих скорости и температуры газа определяются интерполированием (рис. 5).

Заключение

В совокупности предложенные модели являются связными и образуют систему, описывающую процессы тепло- и массообмена в каталитических блоках очистки газовых выбросов с использованием ВПЯМ как носителя катализатора.

Литература

1. Белов С.В., Витязь П.А., Шелег В.К. и др. Пористые проницаемые материалы: Справ. изд. М.: Металлургия, 1987, 335 с.
2. Анциферов В.Н., Беклемишев А.М., Гилев В.Г. и др. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. II. Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 262 с.
3. Анциферов В.Н., Макаров А.А., Макаров А.М., Ханов А.М. Экологические технологии: высокопористые ячеистые материалы в каталитических технологиях очистки газов. Инженерная технология, 2003, № 4, с. 20–31.

Анциферов Владимир Никитович — Научный центр порошкового материаловедения ГОУВПО Пермский государственный технический университет, академик РАН, доктор технических наук, профессор, научный руководитель центра. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Ханов Алмаз Муллаянович — Пермский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор, декан механико-технологического факультета, заведующий кафедрой. Специалист в области конструирования механизмов и сопротивления материалов. E-mail: detail@pm.pstu.ac.ru.

Макаров Александр Александрович — ЗАО “ЭКАТ”, кандидат технических наук, директор ЗАО “ЭКАТ”. Специалист в области композиционных порошковых материалов. E-mail: info@ecocatalysis.com.

Башкирцев Григорий Владимирович — Научный центр порошкового материаловедения ГОУВПО Пермский государственный технический университет, кандидат технических наук, младший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов. E-mail: patent@pm.pstu.ac.ru.