

УДК 661.666:541.124:539.26

Скачков Віктор Олексійович, доцент, доктор технічних наук
 Іванов Віктор Ілліч, старший науковий співробітник
 Нестеренко Тетяна Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук
 Бережна Ольга Русланівна, доцент, кандидат технічних наук

УЩІЛЬНЕННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ КАРБОНІЗОВАНОГО ВУГЛЕПЛАСТИКА ПІРОВУГЛЕЦЕМ ІЗ ПАРИ ЗРІДЖЕНОГО ПРОПАНУ

Запорізька державна інженерна академія

Виконано математичне моделювання процесу ущільнення пористої структури карбонізованого вуглепластика піровуглецем із пари зрідженого пропану в робочому об'ємі реактора плоского типу. Розроблено методику експериментального визначення вмісту піровуглецю в ущільненому вуглепластику. Встановлено достатню збіжність результатів обчислення та експериментів.

Ключові слова: карбонізований вуглепластик, пориста структура, реактор плоского типу, піровуглець, ущільнення, рентгеноструктурні параметри

Вступ. Галузь застосування вуглецевих композитів визначається їх собівартістю, пов'язаною із значними енерговитратами на виробництво. Зниженням температури ущільнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків до 600...700 °С під час використання пари зріджених вуглеводнів можна знайти підхід до проблеми енергозбереження.

Вдосконалення структури та покращення властивостей карбонізованих вуглепластиків на основі фенолоформальдегідної матриці досягається рівномірним заповненням їх пористої структури піровуглецем, осадженим з газової фази [1-3]. Описано процеси його одержання з метану [4,5], ацетилену [6] та пропану [7,8]. Теоретичні питання ущільнення пористої структури зазначених матеріалів розглянуто у роботах [1-3,5,9]. Проте відсутні є дані щодо ущільнення вуглепластика піровуглецем, осадженим із пари зріджених вуглеводнів.

Постановка завдання. Виконати теоретичне й експериментальне оцінювання ущільнення карбонізованого вуглепластика піровуглецем із пари зрідженого пропану.

Головна частина досліджень. У роботі використовували методику, яку засновано на оцінюванні впливу кількості піровуглецю у складі компонентів карбонізованого вуглепластика (вуглецевих волокон, карбонізованої матриці та піровуглецю) на інтенсивність розсіяння електронів від його базової площини.

Інтенсивність відбивання дифракційних променів порошкоподібних матеріалів для багатоконпонентних порошоків, що містять q_i об'ємів i -го компонента порошку, визначали з використанням формули [10]

$$I_i = \frac{I_0 \cdot S \cdot f_i \cdot Q}{2\mu}, \quad (1)$$

де I_0 , S – інтенсивність і переріз первинного променя відповідно; f_i – відносна об'ємна частка i -го компонента, $f_i = q_i / \sum_{i=1}^N q_i$; q_i – об'ємна частка i -го компонента; N – кількість компонентів; μ – лінійний коефіцієнт послаблення; $Q = P(\theta) \cdot L(\theta) \cdot F^2(hk\ell) \cdot \exp(-2M) \cdot p$ [11]; $L(\theta)$, $P(\theta)$, $F^2(hk\ell)$, $\exp(-2M)$ – множники Лоренца, Томпсона, структурний і температурний множники інтенсивності відповідно; θ – кут розсіяння електронів; h – кількість елементарних комірок в одиниці об'єму; λ – довжина хвилі рентгенівського променя, p – чинник повторюваності.

Для порошкової суміші

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot f_i, \quad (2)$$

де μ_i – лінійний коефіцієнт послаблення інтенсивності дифракційних променів для i -го компонента.

Підставляючи формулу (2) до співвідношення (1), отримують

$$I_i = \frac{0,5 I_0 \cdot S \cdot f \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^N \mu_i \cdot f_i}. \quad (3)$$

Для відомого складу порошкової суміші, знаходили об'ємну частку піровуглецю за формулою

$$f_{\text{пв}} = 1 - (f_{\text{вв}} + f_{\text{км}}), \quad (4)$$

де $f_{\text{вв}}$, $f_{\text{км}}$ – об'ємна частка вуглецевих волокон і матриці відповідно.

Інтенсивність дифракційної лінії піровуглецю можна обчислити за формулою (3) з урахуванням співвідношення (4):

$$I_{(002)}^{pc} = \frac{0,5I_0 \cdot S \cdot f_{pc}}{\mu_{pc} \cdot [1 - (f_{fc} + f_{km})] + \mu_{km} \cdot f_{fc} + \mu_{fc} \cdot f_{km}} \quad (5)$$

Відповідно до рівняння (5), інтенсивність віддзеркалення піровуглецю у порошковій суміші лінійно залежить від його вмісту.

Рентгеноструктурні параметри (міжплощинна відстань d_{002} , діаметр L_a і висота L_c кристаліту), а також інтенсивність відбивання визначали з використанням дифрактометра ДРОН-2у за $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і довжини хвилі випромінювання $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

У табл. 1 надано рентгеноструктурні параметри піровуглецю (ПВ), вуглецевих волокон ВМН-4, коксового залишку в'язучого на основі смоли СФ-010 та їх комбінацій. Зразки з порошкової суміші формували у вигляді дисків діаметром 15 мм і висотою 6 мм. Як в'язуче використовували 5 %-й спиртовий розчин клею БФ-2.

Таблиця 1 – Рентгеноструктурні параметри суміші вуглецевих матеріалів

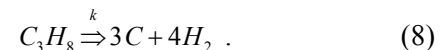
Склад суміші, %			d_{002}	L	Інтенсивність відбивання I , мм
ПВ	СФ-010	ВМН-4	Å		
		100	3,4707	32,0	32
	100		3,4305	28,6	16
100			3,4354	142,5	180
	85	15	3,4268	31,5	17
	60	40	3,4317	31,7	20
	30	70	3,4526	32,0	24
	5	95	3,4624	33,4	28
5		95	3,4354	167,8	36
10		90	3,4312	136,7	44
20		80	3,4310	147,8	58
50		50	3,4356	159,2	105
90		10	3,4356	172,8	165
10	90		3,4354	175,6	32
20	80		3,4310	148,6	47
50	50		3,43,13	160,8	96
90	10		3,4313	136,7	164
10	40	50	3,4310	133,5	39
15	10	75	3,4310	142,0	45
20	20	60	3,4310	133,5	60
25	25	50	3,4310	138,0	64

За даними табл. 1 встановлено, що максимальну інтенсивність відбивання має піровуглець, кристалічна структура якого є наближеною до структури натурального графіту. Інтенсивність відбивання частково кристалічних ву-

глецевих волокон ВМН-4 у 5,7 разів менша ніж для піровуглецю, а коксового залишку в'язучого матеріалу на основі смоли СФ-010 майже у два рази нижча, ніж для волокон ВМН-4, що можна пояснити відсутністю кристалічної фази у зазначеному матеріалі.

Відомо [12], що реальну пористу структуру карбонізованого вуглепластика задають порограмою, яка має чотири характерні групи пор: перша група розподілена у діапазоні розмірів ефективних радіусів 0,001...0,03 мкм; друга група – 0,03...2,50 мкм; третя група – 2,50...10,0 мкм; четверта група – 10...200 мкм. Частка пор першої групи складає 38 %, другої групи – 32 %, третьої групи – 19 % та четвертої групи – 11 %.

Під час моделювання процесу осадження піровуглецю із пари зрідженого пропану розглядали плоский реактор шириною B_R і довжиною L_R . У центрі реактора, між його бічними стінками, розташовували плоску пластину карбонізованого вуглепластика шириною B_p і товщиною $2H_p$. Реакційне тіло (пара зрідженого пропану) рівномірно обтікає пластину з обох боків, дифундує із центру потоку на поверхню стінок реактора та пластини. Стінки реактора та пластини нагрівали до постійної температури T , за якої відбувається розкладання реакційного тіла з осадженням твердого осаду (піровуглецю) відповідно до рівняння



Константу швидкості розкладання k задавали у вигляді співвідношення Арреніуса

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\vartheta \cdot T}\right), \quad (9)$$

де E – енергія активації процесу (8); k_0 – передекспоненціальний множник; ϑ – газова постійна.

Диференціальне рівняння перенесення пари зрідженого пропану вздовж плоского реактора з урахуванням її розкладання можна записати як [9]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dX} = -k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{B_R}{\beta + k} + \frac{B_p}{\beta + k \cdot (1 - q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^M \Omega_i} \right], \quad (10)$$

де U – швидкість потоку пари зрідженого пропану вздовж реактора; X – координата, яку спрямовано за довжиною реактора від точки надходження пари зрідженого пропану в реактор;

$$\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot z_i \cdot \varphi_i \cdot \left[\frac{\exp(-2z_i \cdot H) - \exp(2z_i \cdot H)}{2 + \exp(2z_i \cdot H) + \exp(-2z_i \cdot H)} \right];$$

D_i – коефіцієнт дифузії пари зрідженого пропану до i -ої характерної групи пористої структури карбонізованого вуглепластика; r_i , φ_i – середній ефективний радіус і відносна частка i -ої характерної групи пористої структури карбонізованого вуглепластика відповідно; z_i – корінь характеристичного рівняння $z_i = (2k / r_i \cdot D_i)^{0.5}$; M – кількість характерних груп пор; q_p – пористість поверхні пластини.

З рівняння (8) випливає:

$$\begin{aligned} C_{C_3H_8} &= C_{ex}^{C_3H_8} \cdot (1 - \alpha); \\ C_{H_2} &= C_{ex}^{C_3H_8} \cdot 4\alpha; \\ U &= U_{ex} \cdot (1 + 3\alpha), \end{aligned} \quad (11)$$

де $C_{ex}^{C_3H_8}$ – концентрація пари зрідженого пропану на вході у реактор; α – питомий ступінь розкладання пари зрідженого пропану за довжиною реактора.

З урахуванням співвідношень (10) рівняння (9) має вигляд:

$$\frac{2(1-3\alpha)}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dX} + \frac{k \cdot \beta}{U} \cdot \left[\frac{B_R}{\beta+k} + \frac{B_P}{\beta+k \cdot (1-q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right], \quad (12)$$

Після розділення змінних величин у рівнянні (12) та наступного інтегрування його лівої частини від 0 до α та правої частини – від 0 до X , з урахуванням малого значення питомого

Таблиця 2 – Структурні параметри карбонізованого та піроущільненого вуглепластиків

Параметри карбонізації		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, Å			Максимальна інтенсивність, відбивання, мм	Концентрація піровуглецю, %
Щільність, г/см ³	Пористість, %		номер шару	L_a	d_{002}		
1,05	34,8	13,6	1	80,5	3,4796	54	21/20
			2	78,2	3,4663	45	19/18
			4	72,4	3,4796	42	16/15
1,09	30,5	12,9	1	55,7	3,4796	49	19/20
			4	90,0	3,4663	47	17/18
			6	58,2	3,4663	40	15/14
1,11	32,5	11,2	1	66,8	3,4796	50	18/17
			3	75,6	3,4663	45	17/16
			6	63,4	3,4930	40	16/15
1,14	27,2	7,9	1	56,0	3,4930	46	18/19
			4	74,0	3,4930	42	16/17
			5	54,0	3,4663	40	15/13

Примітка: у чисельнику та знаменнику подано відповідно дослідні й обчислені значення

ступеня розкладання пари зрідженого пропану, матимемо

$$\alpha(x) = 0,5 \left[(1 + 2\varphi \cdot X)^{0.5} - 1 \right], \quad (13)$$

$$\text{де } \varphi = \frac{k \cdot \beta}{U} \cdot \left[\frac{B_R}{\beta+k} + \frac{B_P}{\beta+k \cdot (1-q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right]$$

Для визначення величини константи швидкості дифузії β слід експериментально дослідити швидкість виходу пари зрідженого пропану $U_{вих}$ та обчислити межовий ступінь її розкладання $\alpha(L)$ на виході з реактора

$$\alpha(L) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{U_{ex}}{U_{вих}} - 1 \right). \quad (14)$$

Підставляючи співвідношення (14) до рівняння (13) для $X = L$ і враховуючи змінні величини, що входять до рівняння (12), одержують

$$\beta = Q + (Q^2 - G)^{0.5}, \quad (14)$$

$$\text{де } Q = \frac{F \cdot (B_R - W) + k \cdot (B_P - W)}{2(B_R + B_P - W)};$$

$$F = k \cdot (1 - q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i;$$

$$G = \frac{W \cdot k \cdot F}{B_R + B_P - W};$$

$$W = \frac{2}{9L} \cdot \left(\frac{U_{ex}^2}{U_{вих}} - 10U_{ex} + 8U_{вих} \right).$$

Константу швидкості гетерогенного розкладання пари зрідженого пропану на нагрітих поверхнях визначено у роботі [10]. Співвідношення (14) дозволяє розрахувати константу швидкості його дифузії з об'єму реактора до поверхні розкладання.

За розробленою методикою розрахунку розподілу концентрації зрідженої пари пропану щодо довжини плоского реактора можна оцінити його розподіл за товщиною стінки під час піролітичного ущільнення.

Під час оцінювання розроблених методик пошарово визначали концентрацію піровуглецю. Відбирали наважки від кожного шару зразків ущільненого вуглепластика, починаючи з його поверхні та завершуючи серединою. Далі зразки піддавали розтиранню до мікропорошків розмірами часточок не більше ніж 0,05 мм. На уста-

новці ДРОН-2у [11] визначали максимальну інтенсивність відбивання рентгенівських променів I від площини (табл. 2).

Максимальне відхилення обчислених значень вмісту піровуглецю від експериментальних визначених результатів не перевищує 5 %.

Висновки. Виконано математичне моделювання процесу ущільнення пористої структури карбонізованого вуглепластика у середовищі пари зрідженого пропану з урахуванням його доставлення до нагрітих поверхонь і дифузії в пористу структуру ущільненого матеріалу з осадженням піровуглецю. Розроблено методику експериментального визначення розподілу піровуглецю за товщиною стінки ущільненого карбонізованого вуглепластика. Погіршеність визначення складає 5 %.

Бібліографічний список

1. **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. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
2. **Колесников, С. А.** Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах [Текст] / С. А. Колесников, В. И. Костиков, А. М. Васильева // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 114-122.
3. **Гурин, В. А.** Газофазные методы получения углеродных материалов [Текст] / В. А. Гурин, В. Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 13-31.
4. **Теснер, П. А.** Образование цуглеродна из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с.
5. **Скачков, В. А.** Математические модели процессов темпера-турной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.
6. **Бородина, Л. М.** Кинетика образования пироуглерода из ацетилену [Текст] / Л. М. Бородина, П. А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 157-164.
7. **Скачков, В. А.** Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролизического углерода [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52-55.
8. **Скачков, В. А.** Моделирование процесса уплотнения углерод-углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. П. Грицай // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10). – С.
9. **Скачков, В. А.** Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод-углеродных материалов [Текст] / В. А. Скачков // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2003. – Вып. 7. – С. 70-77.
10. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронографический анализ металлов [Текст] / С. С. Горелик, Л. И. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1963. – 282 с.
11. **Порай-Комиц, М. А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа [Текст] / М. А. Порай-Комиц. – М. : МГУ, 1960. – 196 с.
12. **Байгушев, В. В.** Технология производства композиционных углерод-углеродных материалов электротермического назначения. Диссертация кандидата техн. наук. / Владимир Владимирович Байгушев. – Днепропетровск, 2006. – 140 с.
13. **Скачков, В. А.** Изучение особенностей процесса уплотнения пористой структуры углепластика пироуглеродом в среде паров сжиженного пропана [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Scientific World Journal. – Vol. 3, Issue 14. – P. 10-14.
14. **Скачков, В. О.** Дослідження процесу ущільнення вуглепластика піровуглецем у середовищі пари зрідженого пропану [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Т. М. Нестренко, О. Р. Бережна // Альянс наук – вчений вченому : зб. наук. праць XII Міжнар. наук-практ. конф. – Дніпро. 26-27.02.2018. – Вид. Біла К.О., 2018. – С. 6-8.

Скачков Виктор Алексеевич, доктор технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: skachkov.48@mail.ru

Иванов Виктор Ильич, старший научный сотрудник кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

Нестеренко Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Бережная Ольга Руслановна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). Email: belorgar@ukr.net

УПЛОТНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАРБОНИЗОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПИРОУГЛЕРОДОМ ИЗ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРОПАНА

Выполнено математическое моделирование процесса уплотнения пористой структуры карбонизованного углепластика пироуглеродом из паров сжиженного пропана в рабочем объеме реактора плоского типа. Разработана методика экспериментального определения содержания пироуглерода в уплотненном углепластике. Установлена достаточная сходимость результатов вычисления и экспериментов. Ключевые слова: карбонизованный углепластик, пористая структура, реактор плоского типа, пироуглерод, уплотнение, рентгеноструктурные параметры

Skachkov Viktor, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: skachkov.48@mail.ru

Ivanov Viktor, Senior Staff Scientist of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

Nesterenko Tatiana⁽¹⁾, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tan-nestrenko@ukr.net

Berezhnaya Ol'ga, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). Email: belorgar@ukr.net

COMPACTION OF THE POROUS STRUCTURE FOR CARBONIZED CARBON-FILLED PLASTIC BY PYROLYTIC CARBON FROM A VAPOR OF LIQUEFIED PROPANE

The mathematical modeling of compaction the porous structure of carbonized carbon-filled plastic by pyrolytic carbon from a vapor of liquefies propane in a flat-type reactor working volume is fulfilled. The method of experimental determination of pyrolytic carbon quantity in the compacted carbon-filled plastic is developed. Sufficient convergence of the results of the calculations and experiments is established.

Keywords: carbonized carbon-filled plastic, porous structure, flat-type reactor, pyrolytic carbon, compaction. X-ray structural parameters

Стаття надійшла до редакції 20.01.2018 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>