

УДК 66.015.23:669.112

В. А. СКАЧКОВ, доцент, кандидат технических наук**В. И. ИВАНОВ**, старший научный сотрудник**Т. Н. НЕСТЕРЕНКО**, доцент, кандидат технических наук**А. Г. КИРИЧЕНКО**, доцент, кандидат технических наук

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ РАДИАЛЬНО ДВИЖУЩЕЙСЯ ЗОНЫ ПИРОЛИЗА

Запорожская государственная инженерная академия

Выполнены исследования процесса уплотнения пористых углеродных композитов пиролитическим углеродом из газовой фазы в условиях радиально движущейся зоны пиролиза. Рассмотрены особенности процессов транспортировки газообразных углеводородов в пористую структуру материала, их разложения и образования пиролитического углерода на нагретых поверхностях пор.

Ключевые слова: углеродные композиты, уплотнение, пиролитический углерод, метод радиально движущейся зоны пиролиза, моделирование

Введение. В технологии производства композиционных материалов на основе углерода одним из основных переделов является процесс заполнения пористой структуры карбонизованных углепластиков путем осаждения пиролитического углерода из газовой среды. В качестве газовой фазы используют природный газ и газообразные углеводороды (метан, пропан, ацетилен и т.д.). Процессы гетерогенного разложения природного газа и метана с образованием пиролитического углерода на нагретых поверхностях исследованы в работах [1-6].

Свойства вышеуказанных композитов зависят от структуры материала, которая, в свою очередь, характеризуется расположением армирующих волокон, их объемным содержанием, а также пористостью [7]. Снижение уровня пористости углеродных композитов реализуется методами газофазного уплотнения с использованием термохимических методов. К числу таких методов относятся метод пиролитического уплотнения в изотермических условиях и метод радиально движущейся зоны пиролиза [8,9].

В статье [10] выполнен общий анализ газофазовых методов уплотнения пористых углеродных материалов, а в работе [11] рассмотрен механизм уплотнения указанных материалов в условиях радиально движущейся зоны пиролиза. Актуальным остается вопрос изучения плотности углеродного композита по его толщине в условиях газотермического уплотнения. В работах [12,13] изучено формирование плотности углеродных композитов из газовой фазы в условиях изотермического нагрева. Следует отметить, что изотермические методы успешно применяются для уплотнения тонкостенных изделий в усло-

виях двустороннего подвода к их поверхности реакционного газа. Для толстостенных изделий предпочтительным является процесс газотермического уплотнения методом радиально движущейся зоны пиролиза, который характеризуется переменным полем температуры по толщине композита, что обусловлено изменением коэффициентов теплопроводности пористого углепластика и пиролитического углерода.

Постановка задачи. Задачей работы является изучение процесса уплотнения пористых углеродных композитов пиролитическим углеродом, осаждаемым из реакционного газа (природного газа) в условиях радиально движущейся зоны пиролиза для среды с переменными теплофизическими параметрами, процесса диффузии природного газа в пористую структуру углепластика с учетом его разложения на стенках пор, а также формирования фактической плотности по толщине уплотняемого композита.

Основная часть исследований. В процессе пиролитического уплотнения методом радиально движущейся зоны пиролиза изменение теплофизических характеристик углеродных композитов связано со снижением их пористости, что, в свою очередь, приводит к увеличению значений коэффициентов теплопроводности, а, следовательно, и градиента температуры по толщине данных материалов. Как следствие, происходит ускорение процесса диффузии природного газа в объем композита и увеличение скорости его разложения по мере удаления от открытой поверхности материала.

Рассмотренные процессы создают условия для наращивания плотности углеродных композитов со стороны закрытой поверхности, которая непосредственно контактирует с источником температуры.

Рассматривают модель углеродного компо-

зита в виде пластины толщиной δ , которая характеризуется цилиндрическими порами с эффективным радиусом $r_{эф}$ и пористостью Π . Указанные поры расположены перпендикулярно к поверхности композита, а также характеризуются гладкой и энергетически однородной поверхностью. При этом поверхность композита с координатой $\ell = 0$ нагрета до температуры T_n , а поверхность с координатой $\ell = \delta$ омывается природным газом с температурой T_r .

Тогда распределение температуры по толщине модельной среды можно описать одномерным дифференциальным уравнением нестационарной теплопроводности вида [14]

$$c \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \ell} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \ell} \right) \quad (1)$$

с краевыми условиями

$$T(0, \ell) = T_0; \quad (2)$$

$$T|_{\ell=0} = T_B; \quad (3)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{\ell=\delta} = \alpha \cdot (T_n - T_r), \quad (4)$$

где c , ρ – теплоемкость, кДж/(кг·К), и текущая массовая плотность, кг/м³; углеродного композита соответственно; T – температура, К; ℓ , τ – текущие линейная, м, и временная координаты, с, соответственно; λ – коэффициент теплопроводности углеродного композита, Вт/(м·К); T_n , T_r – температура наружной и внутренней поверхности композита, К, соответственно; α – коэффициент теплоотдачи от природного газа к внешней поверхности композита, Вт/(м²·К); T_r – температура природного газа, К; T_0 – начальная температура углеродного композита, К.

Коэффициент теплопроводности углеродного композита, значение которого зависит от изменения его пористости, с учетом результатов работы [15] можно записать как

$$\lambda = \lambda_{нк} \cdot \frac{\rho_0}{\rho} + \lambda_{пв} \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right), \quad (5)$$

где $\lambda_{нк}$, $\lambda_{пв}$ – коэффициент теплопроводности пористого композита и пиролитического углерода, Вт/(м·К), соответственно; ρ_0 – начальная массовая плотность композита, кг/м³.

В данном случае уравнение (1) имеет вид

$$c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \left(\lambda_{нк} \frac{\partial \rho}{\partial \ell} \frac{\partial T}{\partial \ell} + \lambda_{пв} \frac{\partial^2 T}{\partial \ell^2} \right), \quad (6)$$

где $\lambda_{пв} = \lambda_{нк} - \lambda_{пв} \cdot (1 - \rho / \rho_0)$.

При реализации процесса уплотнения углеродных композитов пиролитическим углеродом с использованием метода радиально движущейся зоны пиролиза уровень температуры природного

газа в объеме реактора значительно ниже ее граничного значения, которое характеризует начало прохождения гомогенных процессов. Объем природного газа, который диффундирует в пористую структуру композита, является незначительным, в связи с чем гомогенные процессы в отдельной поре не учитываются.

Задачу о диффузии природного газа в пору композита с учетом его разложения на ее поверхности и образования пиролитического углерода можно представить системой уравнений:

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial \ell^2} + \theta \frac{\partial C}{\partial \ell} -$$

$$-\frac{2k}{r_{эф} \cdot D} \exp \left[\left(-\frac{E}{R \cdot T_n} \right) \cdot \exp(\varphi \cdot \ell) - \theta \cdot \ell \right] \cdot C = 0; \quad (7)$$

$$C(\ell, 0) = C_n; \quad (8)$$

$$C(\tau) \Big|_{\ell=\delta} = C_n; \quad (9)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial \ell} = \beta_m \cdot (C_n - C_0), \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии природного газа, м²/с, $D = D_n \cdot (T / T_n)$; D_n – коэффициент диффузии природного газа, м²/с, при температуре T_n ; C , C_n – концентрация природного газа в поре и на поверхности углеродного композита, кг/м³, соответственно; E – энергия активации образования пиролитического углерода, кДж/кг; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); $\varphi = \delta^{-1} \cdot \ln(T_r / T_n)$; $\theta = 1,5 \beta_m$; β_m – коэффициент скорости массопередачи природного газа, м/с; C_0 – концентрация природного газа в реакторе, кг/м³.

Изменение плотности по толщине композита описывается уравнением:

$$-\vartheta \frac{d\rho}{d\ell} = S_i \cdot k \cdot C \quad (11)$$

с граничным условием

$$\rho \Big|_{\ell=\delta} = \rho_0, \quad (12)$$

где ϑ – скорость роста пиролитического углерода, м/с; S_i – удельная реакционная поверхность пор композита, м²/кг.

Удельную реакционную поверхность пор можно определить из соотношения:

$$S_i = \frac{2(\rho_d - \rho)}{r_{эф} \cdot \rho_d \cdot \rho}, \quad (13)$$

где ρ_d – действительная плотность материала углеродного композита.

Подставляя соотношение (13) в уравнение (11), получают

$$-9 \frac{d\rho}{dl} = \frac{2(\rho_0 - \rho)}{r_{\text{эф}} \cdot \rho_0 \cdot \rho} \cdot k \cdot C \quad (14)$$

Система уравнений (6), (7) (14) и краевые условия (2)-(4), (8)-(10) и (12) описывают процессы распределения температуры по толщине уплотняемого углеродного композита с учетом диффузии природного газа в его пористую структуру и осаждения на стенках пор пиролитического углерода, который обуславливает увеличение плотности данного материала.

Решение вышеуказанной системы связанных дифференциальных уравнений реализовано численными методами [16], обеспечивающими определение распределения температуры, изменение концентрации и скорости разложения природного

газа по толщине стенки композита, а также изменение его плотности и пористости.

Как следствие, анализ полученного решения позволяет задавать технологические параметры процесса газофазного уплотнения углеродных композитов в условиях метода радиально движущейся зоны пиролиза.

Тестовые расчеты выполняли для природного газа, который содержит 96,50 % CH_4 ; 1,80 % H_2 ; 0,70 % N_2 ; 0,55 % C_2H_6 ; 0,35 % C_3H_8 ; 0,10 % C_4H_{10} . Температура внутренней стенки T_B составляет 1373 К, начальная плотность ρ_0 углеродного материала $\sim 1,09$ г/см³. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Распределение плотности по толщине углеродного композита при уплотнении его пиролитическим углеродом в среде природного газа

Длительность процесса, τ/τ_{Σ}	Расстояние от нагретой поверхности, ℓ/δ				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00
0,1	1,21	1,06	1,02	1,00	1,00
0,3	1,30	1,12	1,06	1,04	1,03
0,5	1,36	1,30	1,20	1,17	1,16
1,0	1,46	1,44	1,43	1,42	1,42

Примечание: τ_{Σ} – длительность процесса уплотнения композита

Установлено, что при пиролитическом уплотнении углеродного композита методом радиально движущейся зоны пиролиза его плотность в центральной зоне материала меньше, чем возле обеих поверхностей, а распределение плотности композита по его толщине соответствуют выводам работы [10]. Результаты экспериментов по изучению процесса уплотнения углеродных композитов в среде природного газа для вышеуказанных условий подтвердили их достаточ-

ную сходимость с результатами, полученными с использованием разработанной модели.

Выводы. Изучены особенности процесса уплотнения пористых углеродных композитов пиролитическим углеродом из газовой фазы в условиях радиально движущейся зоны пиролиза. Установлена пригодность предложенной математической модели для количественной оценки распределения плотности по толщине композитов при их пиролитическом уплотнении в условиях рассматриваемого метода.

Библиографический список

1. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М. : Химия, 1972. – 135 с.
2. Магарил, Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – М. : Наука, 1973. – 251 с.
3. Макаров, К. И., Печик В. К. Исследование кинетики термохимического превращения метана. Гетерогенные реакции // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. XVI, Вып. 6. – С. 1484-1490.
4. Макаров, К. И., Печик В. К. Исследование кинетики термохимического превращения метана. Гомогенно-гетерогенная реакция // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. XVI, Вып. 6. – С. 1491-1500.
5. Полторацк, В. А. О едином цепном механизме термического распада углеводородов [Текст] / В.А. Полторацк // Доклады АН СССР. – 1958. – Т. 91, № 3. – С. 589-591.
6. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Аспект Пресс, 1997. – 717 с.
7. Бушуев, Ю. Г. Углерод-углеродные композиционные материалы [Текст] / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов; справочник. – М. : Металлургия, 1994. – 128 с. – ISBN 5-229-01167-X.
8. Скачков, В. О. Моделирование й анализ методів газофазового ущільнення поруватих вуглець-вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, В. Д. Карпенко // Математичне моделювання. – 2004. – № 2 (12). – С. 47-51.
9. Гурин, В. А. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов [Текст] / В. А. Гурин, В. Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 23-31.
10. Скачков, В. О. Методи ущільнення карбонізованих вуглепластиків піровуглецем [Текст] / В. О. Скачков,

- С. А. Воденніков, В. І. Іванов та ін. // ScienceRiase. – Engineering Science. – 2016. – № 10/2 (27). – С. 16-21.
11. **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.
 12. **Скачков, В. О.** Модель формування щільності вуглецевих композиційних матеріалів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко та ін. // Математичне моделювання. – 2000. – № 2 (5). – С. 75-77.
 13. **Скачков, В. О.** Моделирование газофазного упрочнения углеродных композитов за изотермических условий [Текст] / В. О. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Іванов, Ю. В. Мосейко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2. – С.
 14. **Лыков, А. В.** Теория теплопроводности. [Текст] / А. В. Лыков. ; справочник. – 2-е изд. доп. и перераб. – М. : Энергия, 1978. – 479 с.
 15. **Волков, С. Д.** Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. – Минск : БГУ, 1978. – 206 с.
 16. **Марчук, Г. И.** Методы расщепления [Текст] / Г. И. Марчук. – М. : Наука, 1988. – 263 с.

СКАЧКОВ ВІКТОР ОЛЕКСІЙОВИЧ, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: skachkov.48@mail.ru

ІВАНОВ ВІКТОР ІЛЛІЧ, старший науковий співробітник кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: vitas.1947@mail.ru

НЕСТЕРЕНКО ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: tan-nesterenko@yandex.ru

КИРИЧЕНКО ОЛЕКСІЙ ГЕННАДІЙОВИЧ, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: alkir@ukr.net

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ПІРОЛІТИЧНОГО УЩІЛЬНЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ ЗА УМОВ РАДІАЛЬНО РУХОМОЇ ЗОНИ ПІРОЛІЗУ

Виконано досліджено процесу ущільнення пористих вуглецевих композитів піролітичним вуглецем з газової фази в умовах радіально рухомої зони піролізу. Розглянуто особливості процесів транспортування газоподібних вуглеводнів до пористої структури матеріалу, їх розкладання й утворення піролітичного вуглецю на нагрітих поверхнях пор.

Ключові слова: вуглецеві композити, ущільнення, піролітичний вуглець, метод радіально рухомої зони піролізу, моделювання

SKACHKOV VICTOR, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhaska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: skachkov.48@mail.ru

IVANOV VICTOR, Senior Staff Scientist of Department of Metallurgy, Zaporizhaska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: vitas.1947@mail.ru

NESTERENKO TATIANA, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhaska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tan-nesterenko@yandex.ru

KIRICHENKO ALEXEY, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy, Zaporizhaska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: alkir@ukr.net

SOME ASPECTS OF PYROLYTIC COMPRESSION FOR CARBON COMPOSITES IN THE CONDITIONS OF RADIALLY MOTIVE ZONE OF PYROLYSIS

The researches of compression process porous for carbon composites by a pyrolytic carbon from a gas phase in the conditions of radially moving area of pyrolysis are carried out. The transporting processes features for gaseous hydrocarbons to the porous structure of material, their decompositions and formations of pyrolytic carbon on the heated surfaces of pores are considered.

Keywords: carbon composites, compression, pyrolytic carbon, method radially moving area of pyrolysis, modeling

Стаття надійшла до редакції 02.02.2017 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов