

Ю. В. МОСЕЙКО, канд. пед. наук, доц., ЗДІА, Запоріжжя

ПРОУЩІЛЬНЕННЯ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ ЗА НИЗЬКОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Розглянуто процес низькотемпературного ущільнення поруватої структури вуглецевого композиту піролітичним вуглецем. Визначено головні технологічні параметри процесів дифузії та розкладання пропану в поруватій структурі.

Ключові слова: вуглецевий композит, розкладання пропану, піролітичний вуглець, ущільнення, дифузія

Вступ. Заповнення пористої структури карбонізованих матеріалів піролітичним вуглецем забезпечує підвищення щільності та міцності зазначених матеріалів, збільшення теплоємності і термостійкості композитів.

Нині відомо три способи одержання вуглецевих композитів різних структур армування, а саме: газофазовий, рідкофазовий і комбінований. Найбільш поширеним є газофазовий спосіб. Перевага об'ємного ущільнення піролітичним вуглецем порівняно із ущільненням рідкими вуглеводнями полягає у відсутності усадки одержуваних матеріалів під час нагрівання.

Досить розроблено та широко застосовують ізотермічний процес ущільнення пористих вуглецевих композитів у середовищі природного газу за температур 900...1300 °С в умовах зниженого тиску, який реалізують у проточному термохімічному реакторі. Проте процес піролітичного ущільнення карбонізованих матеріалів у зазначених вище умовах характеризується досить високою вартістю. Вирішення проблеми конкурентоспроможності вуглецевих композитів припускає зниження енерговитрат, обумовлених пониженням температури під час реалізації процесу.

Використання пропана як реакційного газу дозволяє значно понизити температуру піролітичного ущільнення композитів. Дана робота присвячена визначенню раціональних технологічних параметрів процесу низькотемпературного осадження піролітичного вуглецю з пропану в об'єм пористих вуглецевих композитів.

Розглядали прямолінійну пору, що розташовано перпендикулярно до поверхні композиту та має круговий поперечний переріз з ефективним радіусом r . Кінетичну модель, яка описує процес дифузійного перенесення пропану довжиною пори та розкладання його на нагрітих поверхнях із осадженням твердого осаду - піролітичного вуглецю, представляють у вигляді рівняння [1]:

$$r \cdot D \cdot \frac{d^2 C}{d\ell^2} = 2k \cdot f(C), \quad (1)$$

де D - коефіцієнт дифузії для пропана; C - концентрація пропана; ℓ - координата щодо довжини пори; k - константа швидкості утворення піролітичного вуглецю; $f(C)$ - концентраційна функція.

У рівнянні (1) константа швидкості утворення піролітичного вуглецю задається співвідношенням Ареніуса [2]:

$$k = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{R \cdot T}\right], \quad (2)$$

де k_0 - передекспоненціальний множник; E - енергія активації; R – універсальна газова постійна; T - температура процесу піролітичного ущільнення (кількісні значення параметрів k_0 і E визначено у роботі [3]).

Граничні умови для рівняння (1) задаються як:

$$C|_{\ell=0} = C_0; \quad (3)$$

$$\frac{dC}{d\ell}|_{\ell=0,5h} = 0, \quad (4)$$

де C_0 - концентрація реакційного газу біля поверхні композиту; h - товщина ущільнюваного композиту.

Умова (3) показує відповідність концентрації реакційного газу в гирлі пори тв у потоці цього газу з об'єму реактора на стінку пористого вуглецевого композиту [4]. Умова (4) припускає симетрію процесу ущільнення, тобто рівність обох поверхонь, на які має вихід модельна пора.

Вирішення рівняння (1) з урахуванням граничних умов (3) і (4) подається співвідношенням

$$C = \frac{C_0}{1 + \exp(\beta \cdot h)} [\exp(\beta \cdot \ell) + \exp(h - \ell)], \quad (5)$$

$$\text{де } \beta = \left(\frac{2k}{r \cdot D}\right)^{0,5}.$$

Процес осадження піролітичного вуглецю у порах композиту супроводжується двома конкуруючими процесами. Перший процес визначається швидкістю дифузії реакційного газу в пористу структуру, а другий - швидкістю його розкладання на нагрітій поверхні пори з утворенням піролітичного вуглецю. Обидва процеси значною мірою залежать від температури, а другий процес - і від концентрації реакційного газу.

Швидкість осадження піролітичного вуглецю визначається співвідношенням

$$V_{n.e.} = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{R \cdot T}\right] \cdot C. \quad (6)$$

Інтерес має залежність швидкості осадження піролітичного вуглецю від температури у центрі стінки вуглецевого композиту ($\ell = 0,5 h$).

Для цього слід визначити коефіцієнт дифузії у вигляді функції, що залежить від температури, :

$$D = D_0 \cdot \left[\frac{T}{T_0}\right]^{1,5}, \quad (7)$$

де D_0 - коефіцієнт дифузії за температури T_0 .

На рис. 1 подано залежність швидкості осадження піролітичного вуглецю від температури у центрі стінки ($\ell = 0,5 h$).

Дослідження процесу ущільнення пористих композитів піролітичним вуглецем, що одержують під час розкладання пропану, проводили на спеціально розробленій установці. Як експериментальний матеріал використовували карбонізований вуглепластик із порами від 0,1 до 100 мкм. Розподіл пористості задавали подвійними Гамма-розподілами

$$f(r) = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{\alpha_i \cdot \beta_i^{\alpha_i+1}} \cdot r^{\alpha_i} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\beta_i}\right), \quad (8)$$

де α_i, β_i - параметри розподілу.

Співвідношення параметрів розподілу α_i, β_i встановлювали згідно з вимогою:

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1. \quad (9)$$

Зразки карбонізованого вуглепластика мали товщину 9,8 мм і уявну щільність, що дорівнювала $1,08 \pm 0,01$ г/см³. Піролітичне ущільнення досліджуваних зразків у реакторі здійснювали за тиском реакційного газу-пропана ($101,6 \pm 10$) кПа та його витрати ($0,08 \pm 0,20$) 10^{-5} м³/с.

Відносна масова швидкість осадження піролітичного вуглецю представляється формулою:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 1,96 \cdot \exp[0,0075\tau], \quad (10)$$

де $\alpha = (\Delta m / m_i) \cdot 100$ %; τ - тривалість процесу, год.; (Δm - збільшення маси зразка за рахунок осадження піролітичного вуглецю, г; m_i - початкова маса зразка, г.

Відповідно до результатів проведених досліджень прийнятними параметрами для процесу піролітичного ущільнення вуглецевих композитів пропаном встановлено: температура - 630 °С, тиск - 101,6 кПа та витрата цього газу - $0,1 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

Список літератури: 1. Скачков, В. А. Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод-углеродных композиционных материалов [Текст] / В. А. Скачков // *Металлургия: научные труды Запорожской государственной инженерной академии.* – Запорожье : ЗГИА, 2003. – Вып.7. – С. 70-77. 2. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 134-135. 3. Скачков, В. А. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиrolитического углерода [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // *Металлургия: научные труды Запорожской государственной инженерной академии.* – Запорожье : ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52-55. 4. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // *Вопросы атомной науки и техники.* – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3-12.

Надійшла до редколегії 20.02.2013

УДК 620.22:661.666

Піроущільнення пористих композитів за низької температури / Ю. В. Мосейко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 11 (985). – С. 142-145. – Бібліогр.: 4 назв.

Рассмотрен процесс низкотемпературного уплотнения пористой структуры углеродного композита пиrolитическим углеродом. Определены основные технологические параметры процессов диффузии и разложения пропана в пористой структуре.

Ключевые слова: углеродный композит, разложение пропана, пиrolитический углерод, уплотнение, диффузия

The process of the low temperature compaction for porous structure of carbon composite by pyrolytical carbon. There are certain the basic technological parameters of diffusion and decomposition processes for propane in a porous structure.

Keywords: carbon composite, decomposition of propane, pyrolytical carbon, compaction, diffusion

УДК 669.111.35:669.173.23

А. Г. КИРИЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА. ЧАСТЬ 1

На основании анализа накопленных данных представлено феноменологическое описание термокаталитического распада монооксида углерода на металлах подгруппы железа. Представлен анализ стадий взаимодействия: восстановления, карбидирования и выделения углерода на катализаторе.

Ключевые слова: углерод, монооксид, железо, карбидирование, восстановление, катализатор

Введение

Анализ накопленного материала о реакции термокаталитического распада монооксида углерода (ТКР СО) на металлах подгруппы железа позволяет обобщить ранее сформировавшиеся представления и с достаточно большой долей уверенности сформулировать основополагающие понятия сложного механизма взаимодействия СО с катализаторобразующим материалом, подробно выделив особенности полного постадийного протекания процесса.

Первоначальные этапы взаимодействия сводятся к восстановлению и карбидированию металлов с последующим формированием активной фазы катализатора. В адсорбционном слое на поверхности активной фазы идут процессы, приводящие к выделению атомов углерода, диффундирующих затем от мест их образования к фронту кристаллизации. Кристаллизация графита сопровождается разрушением скелета активной фазы и диспергированием катализатора.

Анализ достижений и публикаций

Развитие реакции ТКР СО принято интерпретировать исходя из принципов адсорбционно-каталитической теории, что в конечном итоге не вызывает возражений, хотя ни одна из предложенных доктрин не согласуется достаточным образом с кинетическими данными и не лишена противоречий. Наиболее продуктивным для анализа механизма нам представляется развитие гипотезы [1], предполагающей образование на металлической поверхности промежуточных комплексов, при максимальном учете химических свойств взаимодействующих веществ. Реализация механизма термокаталитического распада СО-содержащих газов на металлах группы железа с нашей точки зрения может осуществляться в двух направлениях: выделение атомов углерода путём разложения карбидных соединений и при распаде гидрокарбонильных комплексов металлов группы железа, образующихся на поверхности катализатора.

Для получения углеродного осадка с заданной морфологией также необходимо четкое представление о пути и механизме диффузии углерода и особенностях

© А. Г. КИРИЧЕНКО, 2013