

УДК:538.955

Нікулін О.Ф., д.т.н.,нач. НДЦ УкрНДІЦЗ;  
Тітенко О.М., асп., с.н.с. УкрНДІЦЗ;  
Нікулін М.О., асп.,нач. сектору. УкрНДІЦЗ

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛОВИХ ВИТРАТ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ (ТРГ)

*Створена математична модель(ММ) теплових витрат усіх значущих процесів, що мають місце під час розширення інтеркальованого графіту (ІКГ) в умовах різкого підвищення температури (термоудару). Для зручності використання розробленої ММ, використовуються методи апроксимації експериментальних табличних даних поліномами. Основна увага зосереджена на термодинаміці процесів. Зроблена спроба теоретичного обчислення кількісної оцінки енергії руйнування залишкового (після інтеркаляції) міжшарового зв'язку в структурі графіту. Проведена порівняльна оцінка витрат теплової енергії за її складовими.*

*Разработана математическая модель (ММ) тепловых затрат всех значимых процессов, имеющих место при расширении интеркалированного графита (ИКГ) в условиях резкого повышения температуры (термоудара). Для удобства использования разработанной ММ, используются методы аппроксимации экспериментальных табличных данных полиномами. Основное внимание уделено термодинамике процессов. Сделана попытка теоретического расчёта количественной оценки энергии разрушения остаточных (после интеркаляции) межслойных связей в структуре графита. Проведена сравнительная оценка затрат энергии по её составляющим.*

*A mathematical model (ММ) thermal input of all relevant processes taking place during the expansion of intercalated graphite (ICG) in condition of sharp rise in temperature (thermal shock) is created. For comfort of the use of the created ММ, the methods of approximation of experimental tabular data polynomials are used. Basic attention is spared to thermodynamics of processes. Given it a shoot theoretical calculation of quantitative estimation of energy of destruction of remaining (after intercalated) connections between the layers in the structure of graphite. The comparative estimation of expenses of energy is produced on constituents.*

**Постановка проблеми.** Дилемою світового індустріального суспільства, виступаючою у наш час на перший план, є забруднення оточуючого простору, при цьому, за статистичними даними, найбільш

поширеними забруднюючими речовинами в навколишньому середовищі в даний час є нафта і нафтопродукти внаслідок аварій на морському наливному флоті, при добуванні та переробці, внаслідок недосконалісті технологічних процесів і обладнання нафтопереробних заводів. При цьому спостерігається тенденція до зростання темпів забруднення.

Як встановлено, терморозширений графіт (ТРГ) [1] має високі адсорбційні властивості, особливо до речовин, молекули яких характеризуються високою молекулярною вагою і слабкою поляризацією. Спостерігається все більш широке використання цього адсорбенту для ліквідації аварій, пов'язаних з розливом нафти / нафтопродуктів ще і унаслідок доступності і дешевизни сировини для ТРГ. Сировиною для отримання ТРГ є інтеркальований графіт (ІКГ), що є продуктом, отриманим в результаті впровадження молекул інтеркалата в міжшаровий молекулярний простір. Подальша обробка ІКГ проводиться шляхом термоудару і призводить до вибухоподібного розщеплення інтеркальованого графіту, збільшенню площі питомої поверхні матеріалу до ( 50 ... 80 ) м<sup>2</sup> / г. При цьому, його загальна адсорбційна здатність досягає величин ( 60 ... 70 ) г нафти на 1 г ТРГ [1].

Метою даної роботи є розробка методики побудови математичної моделі витрат теплової енергії при утворенні ТРГ при технології, що використовує газ – носій.

### **Основний матеріал.**

Проведемо розрахунок теплової потужності, необхідної для терморозширення ІКГ з отриманням ТРГ за технологією з використанням газу - носія, задавшись одиничною продуктивністю. У даному розрахунку враховуються п'ять складових витрат тепла для терморозширення графіту :

- енергія, що йде на нагрівання графіту в складі ІКГ
- енергія, що йде на нагрівання води в складі ІКГ
- енергія, що йде на нагрівання оксидів у складі ІКГ
- енергія розриву міжплощинних зв'язків графіту в структурі ІКГ
- енергія, що йде на нагрівання газу - носія, необхідного для транспортування по тракту установки по виробництву ТРГ.

Решта складових не враховуються, як такі, що не мають помітного впливу на енергетику процесу.

#### **1. Визначення теплової потужності, що йде на нагрівання графіту.**

Особливістю графіту є нелінійна залежність питомої теплоємності при значних перепадах температур. Виходячи з даних [2] величину питомої теплоємності графіту  $c_{GR}(T)$  апроксимуємо поліномом, отриманим методом поліноміальної регресії другого порядку.

$$c_{GR}(T) = 2100 - 0,8 \times 10^3 (T - 1700)^2 \quad (\text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{К}) \quad (1)$$

де  $T$  - температура нагрівання (К).

Апроксимація ілюструється на Рис.1

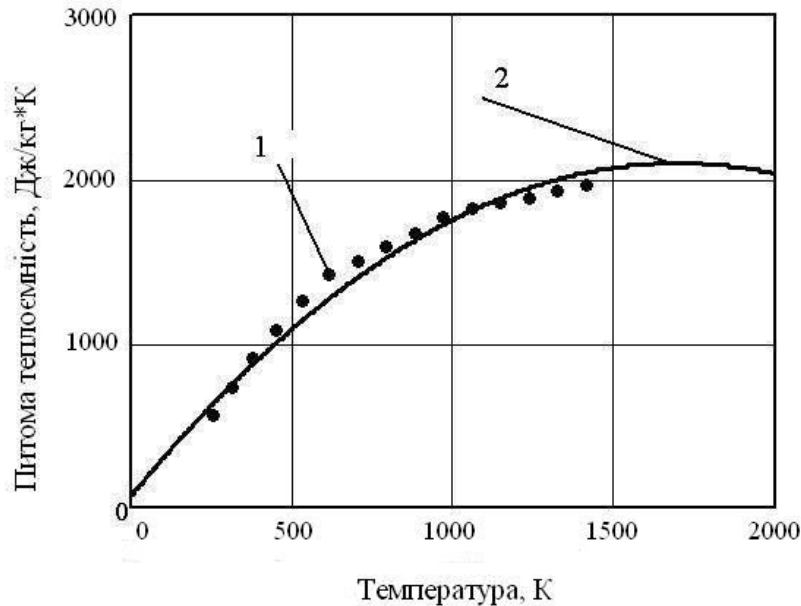


Рис. 1. Апроксимація функціональної залежності питомої теплоємності графіту від температури. 1 - вихідні табличні дані, 2 - апроксимаційний поліном.

Тоді для визначення питомої кількості тепла для нагріву графіту  $q(T_1, T_2)$  від початкової температури до температури повного розширення, слід використовувати наступну формулу:

$$\begin{aligned} q(T_1, T_2) &= \int_{T_1}^{T_2} [2100 - 0,7 \cdot 10^3 (T - 1700)^2] dT = \\ &= 2100T - 2,3 \cdot 10^{-4} (T - 1700)^3 \Big|_{T_1}^{T_2} = \\ &= 2100(T_2 - T_1) + 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot [(T_1 - 1700)^3 - (T_2 - 1700)^3] = \\ &= 1,427 \text{ (МДж / кг)} \end{aligned} \quad (2)$$

де  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  ( $293\text{K}$ ) - початкова температура процесу

$T_2 = 1000^\circ\text{C}$  ( $1273\text{K}$ )- кінцева температура процесу утворення ТРГ.

Тоді, враховуючи реальний склад ІКГ згідно (4), для потоку вихідної сировини – ІКГ, що приймаємо  $G_{IKG} = 1\text{кг/год}$ , отримаємо теплову потужність, потрібну для нагрівання графіту:

$$P_{GR} = G_{IKG} (1 - p_{H_2O} - p_{SO_3}) q(T_1, T_2) = 317,186 \text{ (Вт)} \quad (3)$$

де  $p_{H_2O} = 8\%$  - масова частка капілярної і абсорбованої в ІКГ води,

$p_{SO_3} = 12\%$  - масова частка оксидів сірки

## 2. Визначення теплової потужності, що йде на нагрівання та випаровування води і нагрівання оксидів сірки.

Згідно [3] при нагріванні ІКГ відбувається наростання внутрішарового тиску внаслідок нагрівання газопарової фази, який досягає при температурі близько  $1000^\circ\text{C}$  ( $1273\text{K}$ ) сотень атмосфер в момент терморозширення - утворення нової структури. Після вибухоподібного виходу водяної пари та розігрітих оксидів сірки з міжшарового простору в атмосферу, відбувається велике адіабатичне розширення цих компонентів внаслідок падіння тиску до нормального .

Обчислимо температуру водяної пари після цього розширення.

$$T_v = T_{pr} \left( \frac{p_n}{p_d} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 439,887 \text{ (K)} \quad (4)$$

де  $p_n = 0,1 \text{ МПа}$  - атмосферний тиск на виході з установки,

$p_d = 10 \text{ МПа}$  - тиск в міжшаровому просторі в момент терморозширення,

$k = 1,3$  - показник адіабати для водяної пари.

Тоді теплова потужність, необхідна для нагрівання і пароутворення води, визначається за формулою:

$$P_{H_2O} = p_{H_2O} G_{ikg} [c_{H_2O} (T_k - T_0) + r_{H_2O} + c_{pst} (T_v - T_k)] = 86,002 \text{ (Вт)} \quad (5)$$

де  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  - початкова температура процесу,

$T_k = 100^\circ\text{C}$  - температура кипіння води,

$T_v = 439,887 \text{ K}$  - кінцева температура водяної пари процесу утворення ТРГ,

$c_{pw} = 4,19 \text{ (кДж / кг} \cdot \text{К)}$  - питома теплоємність води,

$r_w = 2,256 \text{ (МДж / кг)}$  - питома теплота пароутворення води

$c_{pst} = 2,093 \text{ (кДж / кг} \cdot \text{К)}$  - питома теплоємність водяної пари.

Аналогічно розраховуємо теплову потужність на нагрівання оксидів сірки. Обчислимо температуру після розширення.

$$T_{v\_SO_3} = T_{pr} \left( \frac{p_n}{p_d} \right)^{\frac{k_{SO_3}-1}{k_{SO_3}}} = 596,665 (K) \quad (6)$$

де  $k_{SO_3} = 1,196$  - показник адіабати для оксидів сірки.

Тоді теплова потужність, необхідна для нагрівання оксидів сірки, визначається за формулою:

$$P_{SO_3} = p_{SO_3} G_{ikg} [c_{SO_3} (T_{v\_SO_3} - T_0)] = 6,082 (Вт) \quad (7)$$

де  $c_{SO_3} = 632,875 (Дж / кг \cdot K)$  - питома теплоємність оксидів сірки

### 3. Визначення теплової потужності, необхідної на розрив міжшарових зв'язків графіту.

Величина енергії зв'язку між площинами графіту у природному його стані відома [6]. Під час інтеркаляції має місце частковий розрив міжшарових зв'язків шляхом заповнення міжшарового простору інтеркалатом, що відповідно зменшує загальну енергію для повного розриву цих зв'язків за рахунок енергії, витраченої при інтеркаляції, тому залишкова енергія, яка долається вже при терморозширенні, буде являти собою різницю цих енергій. Питома енергія розриву зв'язків в процесі терморозширення може бути обчислена за формулою:

$$e_{LT} = e_L - e_{IKG} \quad (8)$$

де  $e_L = 16,7 \text{ кДж / моль} = 1,396 \cdot 10^3 \text{ кДж / кг}$  - енергія зв'язку між шарами гексагонального графіту,  $e_{IKG}$  - величина енергії, витраченої на розрив зв'язків при інтеркаляції, яку одержуємо за формулою:

$$e_{IKG} = U_{IKG} \cdot Q_{IKG} = 1,296 \cdot 10^3 \text{ (кДж / кг)} \quad (9)$$

де  $U_{IKG} = 2,4 (В)$  - різниця потенціалів при інтеркаляції [5].

$Q_{IKG} = 150 \text{ мА} \cdot \text{год}$  - електричний заряд, отриманий графітовою матрицею під час інтеркаляції [5].

Тоді, величина енергії, витраченої на розрив зв'язків при реакції терморозширення, згідно з формулою (8), буде:

$$e_{LT} = e_L - e_{IKG} = 99,833 \text{ (кДж / кг)} \quad (10)$$

Тепер, теплова потужність, необхідна на розрив міжшарових зв'язків графіту:

$$P_L = G_{IKG} (1 - p_{H_2O} - p_{SO_3}) e_{LT} = 27,731 \text{ (Вт)} \quad (11)$$

Знаходимо загальну потужність реакції терморозширення (без урахування транспортуючого повітря):

$$P_{IKG} = P_{GR} + P_{H_2O} + P_L = 437,344 \text{ (Вт)} \quad (12)$$

#### 4. Визначення теплової потужності, потрібної на нагрів газу - носія.

Припустивши, що газом – носієм є повітря і, що його об'єм, який забезпечує функцію транспортування, дорівнює обсягу вже розширеного графіту, знаходимо об'ємну витрату повітря при температурі процесу

$$V_{air} = k_{exp} \frac{G_{IKG}}{\rho_{IKG}} = 1,263 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^3/\text{с)} \quad (13)$$

де  $k_{exp} = 500$  - прийнятий коефіцієнт об'ємного розширення графіту

$\rho_{IKG} = 2,23 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  щільність ІКГ (4),

тоді масовий потік повітря:

$$G_{air} = V_{air} \frac{p_n}{R_{air} T_{pr}} \quad (14)$$

де  $p_n = 0,1 \text{ МПа}$  - нормальний атмосферний тиск,

$R_{air} = 287,026 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$  - газова стала для повітря.

Далі, теплова потужність на нагрів повітря:

$$P_{air} = G_{air} c_p (T_{pr} - T_0) = 18,87 \text{ (Вт)} \quad (15)$$

де  $c_p = 1,1 \cdot 10^3 \text{ (Дж/кг} \cdot \text{К)}$  - питома теплоємність повітря

Загальна теплова потужність витрат на терморозширення при потоці вихідної сировини - ІКГ  $G_{ikg} = 1 \text{ кг/год}$  з урахуванням транспортуючого повітря дорівнює:

$$P = P_{ikg} + P_{air} = 456,214 \text{ (Вт)} \quad (16)$$

#### 5. Визначення загальної теплової потужності.

З урахуванням змісту графіту у вихідній сировині - ІКГ, неважко отримати формулу для визначення потрібної теплової потужності для здійснення реакції утворення ТРГ на установці одиничної виробничої потужності - 1 кг/год:

$$P_{eg} = \frac{P}{1 - p_{H_2O} - p_{SO_3}} = 570,268 \text{ (Вт)} \quad (17)$$

На рис. 2 показані теплові витрати за складовими.

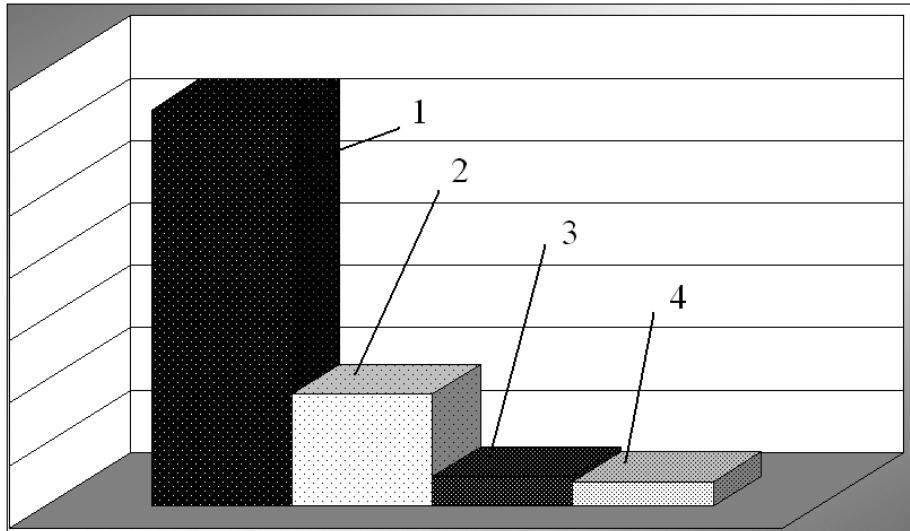


Рис.2 . Відносні теплові витрати реакції утворення ТРГ за складовими . 1 - нагрів вуглецю, 2 - нагрів води і оксидів сірки, 3 - розрив зв'язків між шарами графіту, 4 - нагрів транспортуючого повітря.

### Висновки:

- 1 . Розроблено методику розрахунку витрат теплової енергії при реакції утворення ТРГ при технології, що використовує газ - носій.
- 2 . Проведена порівняльна оцінка долів витрат теплової енергії за складовими.

### Використані джерела інформації:

1. Янченко В.В. , Рево С.Л. , Семенцов Ю.І. , Пятковский М.Л. , Яцюк О.П. Терморозширеного графіт - сорбційний матеріал для збирання нафти та нафтопродуктів з поверхні води та ґрунту / Науковий вісник Українського науково- дослідного інституту пожежної безпеки. - 2002 . - № 2 (6). - С. 223-226.
2. Таблицы физических величин . Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. М. , Атомиздат , 1976 , 1008 с.
3. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И./ Композиционные материалы на основе интеркалированного графита. Учебное пособие по специальности «Композиционные материалы», Москва 2010.
4. Авдеев В.В., Хейфец Л.И., Зеленко В.Л. / Математическое моделирование процесса термического расширения интеркалированного графита. Методическое руководство, Москва 2008.

5. Кольченко А.С. / Анодный синтез терморасширяющихся соединений графита для получения адсорбентов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия»./ Кольченко Александр Сергеевич; Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 2011. – 21 с.: ил., табл.-Библиогр.: с.8-9.
6. ХиМиК.ru – Графит – Химическая энциклопедия. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/>