

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАГРЕВАНИЯ ЧАСТИЦЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Создана математическая модель нагрева путём лучистого теплообмена одиночной частицы интеркалированного графита в процессе её структурного превращения в терморасширенный графит.

Изложена методика построения математической модели на основе приближённой численной итерации по схеме конечных разностей первого порядка.

В результате построенной математической модели был сделан вывод о том, что градиенты температурного поля внутри частицы при термоударе пренебрежимо малы в условиях требуемой точности расчётной модели и распространение тепла в частице практически мгновенно. Получены зависимости изменения температуры и хода структурных изменений частицы от времени воздействия на частицу теплового облучения. Получена зависимость интервала времени полного структурного превращения частицы интеркалированного графита в терморасширенный от температуры теплового облучения при различных параметрах.

Изложенная методика даёт возможность расчёта основных параметров тепловых процессов для проектирования технологических установок по получению терморасширенного графита, численно оценивает возможность повышения интенсивности процесса при повышении яркостной температуры нагревателя.

Створено математичну модель нагрівання шляхом променистого теплообміну одиночної частки інтеркальованого графіту в процесі її структурного перетворення на терморозширений графіт.

Викладено методику побудови математичної моделі на основі наближеної чисельної ітерації за схемою кінцевих різниць першого порядку.

В результаті побудованої математичної моделі було зроблено висновок про те, що градієнти температурного поля усередині частки при термоударі достатньо малі в умовах необхідної точності розрахункової моделі і поширення тепла в частці можна вважати практично миттєвим. Отримані залежності зміни температури і ходу структурних змін частки від часу дії на частку теплового опромінення. Отримана залежність інтервалу часу повного структурного перетворення частки інтеркальованого графіту в терморозширений від температури теплового опромінення при різних параметрах.

Викладена методика дає можливість розрахунку основних параметрів теплових процесів для проектування технологічних установок по виробництву терморозширеного графіту, чисельно оцінює можливість підвищення інтенсивності процесу при підвищенні температури яскравості нагрівача.

A mathematical model for heating by radiant heat exchange of a single particle of intercalated graphite during the process of its structural transformation in thermo-exfoliated graphite is developed.

A procedure for building the mathematical model, based on approximated numerical iterations with the first-order finite differences scheme, is presented.

It is found that in thermal shock the temperature field gradients within the particle are negligible small under conditions of the required accuracy of the calculating model and heat propagation within the particle is practically instantaneous. Dependencies of changes in the temperature and structure of particles on the time of the effect of heat irradiation on the particle are derived. A dependency of the time interval of a complete structural transformation of intercalated graphite in thermo-exfoliated that is derived under different parametric conditions.

The procedure presented makes possible calculating the basic parameters of thermal processes to design technological plants of the thermo-exfoliated graphite production and assesses numerically the possibility of increasing the process intensity when the brightness temperature of the heater is elevated.

Ключевые слова: *интеркалированный графит, терморасширенный графит, численная итерация, лучистый теплообмен, степень черноты, асимптотическое приближение, аппроксимация.*

По статистическим данным наиболее распространенными загрязняющими веществами в окружающей среде в настоящее время являются нефть и нефтепродукты вследствие аварий на морском наливном флоте, на добывающем и перерабатывающем оборудовании, вследствие несовершенства технологических процессов и оборудования нефтеперерабатывающих заводов. При этом наблюдается тенденция к возрастанию темпов загрязнения.

Одним из направлений решения этих проблем является использование нанотехнологий, таких как, например, расщепление графита с получением

терморасширенного графита. Например, в работе [1] установлено, что терморасширенный графит обладает хорошими адсорбционными свойствами, особенно для веществ, молекулы которых характеризуются высоким молекулярным весом и слабой поляризацией. Авторами была разработана установка, на которой получен терморасширенный графит с предельно высокими из известных показателями адсорбционных свойств: до 80...85 г нефти на 1 г адсорбента, который был продемонстрирован на выставке «Технологии защиты/ПожТех – 2013» в Киеве [2].

При решении практических задач по проектированию технологий производства известного адсорбента – терморасширенного графита, возникает необходимость математического описания процесса его образования, которое представляет собой структурную перестройку исходного вещества – частиц интеркалированного графита – в структуру с расщеплённым межграфеновым пространством графита, которая и представляет собой терморасширенный графит. Основные характеристики тепловых затрат, обеспечивающих осуществление этого процесса, исследованы в статье [3]. Данная работа продолжает исследования процесса терморасширения графита, рассматривая один из важнейших факторов, влияющих на качество получаемого адсорбента – скорость передачи тепла исходному материалу.

Целью работы является разработка методики расчёта изменения температуры и размеров частицы интеркалированного графита во времени при структурном преобразовании в терморасширенный в условиях лучистого теплообмена, а также определение времени полного структурного преобразования в зависимости от яркостной температуры нагревателя.

Физически исследуемый процесс состоит в следующем. В реакционную камеру установки вносятся частицы исходного вещества – интеркалированного графита – и подвергаются тепловому облучению. Будем рассматривать идеализированную задачу: интеркалированный графит в виде одной частицы, имеющей форму идеальной сферы диаметром d_p и начальную температуру, попадает в среду, имеющую яркостную температуру излучения T_R . Необходимо найти зависимость времени полного терморасширения частицы от температуры излучения T_R при различных параметрах процесса.

С целью разработки математической модели нагрева частицы, данная задача методически разбивается на две последовательные задачи.

Первая задача даёт описание эволюции перераспределения температуры в объёме частицы на достаточно малом интервале времени и решается в предположении о дискретном поглощении тепла, соответствующем этому интервалу времени. Критерием принятия величины указанного интервала времени является малая значимость изменения условий теплового излучения, что позволяет считать тепловой поток постоянным. Вторая задача, используя решение первой задачи, даёт нам окончательную математическую модель, описывающую интересующие нас тепловые процессы на произвольном интервале времени при различных начальных и граничных условиях.

Первая задача. Это задача о перераспределении тепла внутри частицы в пределах выбранного интервала времени Δt , в течение которого она получила определённую этим интервалом долю тепловой энергии от излучения. Задачу решаем методом приближённой численной итерации по схеме конечных разностей первого порядка, для чего, переходя в сферическую систему коор-

динат, разбиваем весь объём частицы радиуса r_0 на сферические слои толщиной δr , а также выбранный интервал времени Δt на более малые интервалы длительностью δt . Указанные значения Δt , δr , δt должны быть достаточно малыми, чтобы можно было считать температуру внутри каждого слоя δr неизменной, и подбираются так, чтобы в вычислительный процесс был устойчивым. Диаграмма итерационных формул показана на рис. 1.

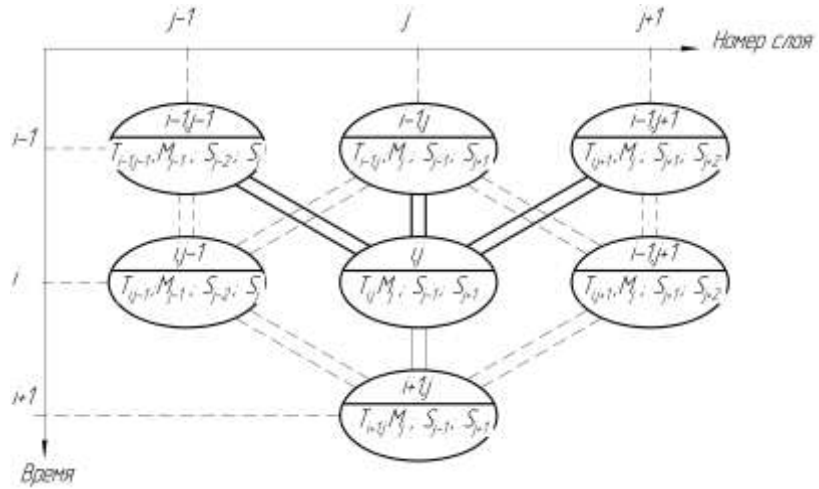


Рис. 1 – Диаграмма расчёта по итерационным формулам

В узлах диаграммы, каждый из которых представляет собой определённый слой в определённый момент времени, записаны следующие параметры: i, j – номер узла; $T_{i,j}$ – температура в момент времени i слоя j , M_j – масса слоя j , $S_{j,j-1}$ – площадь границы между предыдущим слоем и рассматриваемым, $S_{j,j+1}$ – площадь границы между последующим слоем и рассматриваемым.

Количество теплоты, проходящее через границу между слоями, определится по [5] и в сферических координатах будет выглядеть так:

$$\delta Q = \chi \cdot S(r) \frac{\delta T}{\delta r} \delta t, \quad (1)$$

где χ – теплопроводность материала частицы; $S(r)$ – площадь границы между слоями, выражаемая формулой: $S(r) = 2\pi r^2$; $\frac{\delta T}{\delta r}$ – градиент температуры; δt – промежуток времени.

Тогда количество тепла, полученного узлом i, j от двух соседних окружающих его узлов (узла $i-1, j-1$ и узла $i-1, j+1$), будет равно:

$$\delta Q_{i,j} = \chi \cdot [S_j (T_{i-1,j-1} - T_{i-1,j}) + S_{j+1} (T_{i-1,j+1} - T_{i-1,j})] \frac{\delta t}{\delta r}. \quad (2)$$

Найденное тепло представляет собой величину изменения внутренней энергии узла i, j , на основании чего определяем изменение температуры рассматриваемого узла i, j :

$$\delta T_{i,j} = \frac{\delta Q_{i,j}}{c\rho\delta V_j}, \quad (3)$$

где c , ρ – удельная теплоёмкость и плотность вещества, δV_j – объём рассматриваемого узла.

Тогда легко определить температуру узла i, j :

$$T_{i,j} = T_{i-1,j} + \delta T_{i,j}, \quad (4)$$

где $T_{i-1,j}$ – предшествующая температура рассматриваемого слоя, которая при $t=0$ (т. е. в начале всего процесса нагревания) определяется начальными условиями. Окончательно получаем формулу для внутренних слоёв, используя формулы (2), (3), (4):

$$T_{i,j} = T_{i-1,j} + \frac{\chi}{c\rho\delta V_j} \left[S_j (T_{i-1,j-1} - T_{i-1,j}) - S_{j-1} (T_{i-1,j} - T_{i-1,j+1}) \right] \frac{\delta t}{\delta r}. \quad (5)$$

Рассмотрим граничные условия. Первое граничное условие, в центре частицы, физически соответствует полной тепловой изоляции, для неё уравнение (2) будет вырождаться до:

$$\delta Q_{i,j} = \chi \cdot S_{j+1} \frac{T_{i-1,j+1} - T_{i-1,j}}{\delta r} \delta t. \quad (6)$$

Второе граничное условие получим, используя известную формулу мощности поглощения теплового излучения – закон Стефана–Больцмана [6], что дает количество тепловой энергии, полученной частицей за выбранное время Δt :

$$\Delta Q_i = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S_p (T_{i-1,p}^4 - T_R^4) \Delta t, \quad (7)$$

где ε – степень черноты частицы; σ – постоянная Больцмана; $T_{i-1,p}$ – температура наружного слоя частицы, которая при $t=0$ (т. е. в начале всего процесса нагревания) определяется начальными условиями; T_R – температура внешнего теплового излучения. Откуда определяем температуру наружного слоя частицы в i -й момент времени:

$$T_{i,p} = T_{i-1,p} + \frac{\Delta Q_i}{c\rho V_p}. \quad (8)$$

Реализуем алгоритм, выраженный в формулах (5), (6), (7), (8), для следующих числовых значений:

$T_0 = 20$ °С – начальная температура частицы,

$T_R = 1200$ °С – температура теплового излучения,

$\chi = 60 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ – удельная теплопроводность графита,
 $c = 1,256 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ – удельная теплоёмкость графита,
 $\rho = 2,23 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – плотность частицы интеркалированного графита,
 $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}^4$ – постоянная Больцмана,
 $\varepsilon = 78\%$ – степень черноты частицы интеркалированного графита, которую считаем равной степени черноты графита,
 $r_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ – средний радиус частицы,
 $\Delta t = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ – принятая дискретная величина интервала времени получения тепла наружным слоем частицы в условиях лучистого теплообмена,
 $\delta t = 1, (6) \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $\delta r = 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ – принятые дискретные величины интервала времени и толщины слоёв для реализации численного алгоритма решения первой задачи.

Проведём численный эксперимент на выбранном интервале времени теплового облучения, который покажет эволюцию перераспределения температуры по слоям частицы внутри этого интервала. График, иллюстрирующий расчёт изменения температуры отдельных слоёв, показан на рис. 2, где, по слоям: 1 – первый (наружный), 2 – пятый, 3 – десятый, 4 – пятнадцатый, 5 – двадцатый (внутренний).

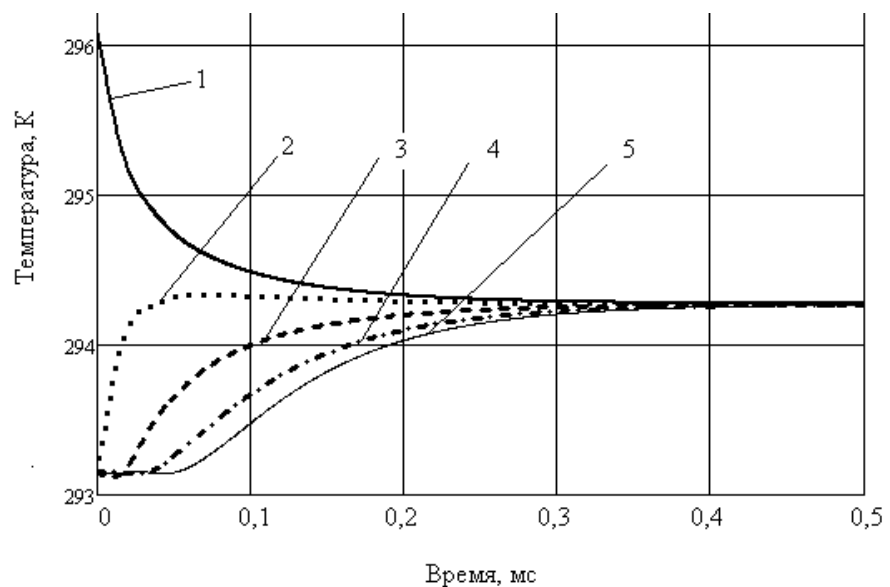


Рис. 2 – Зависимость температуры слоя от времени

Из рис. 2 следует, что графики зависимости температуры от времени каждого слоя асимптотически приближаются к некоторой средней температуре частицы. Физически это связано с характерным для интеркалированного графита соотношением физических свойств, таких как: высокая теплопроводность, удельная теплоёмкость, плотность. Численный метод показал, что имеет место достаточно быстрое выравнивание температуры по всем слоям за время $t \approx 0,4 \text{ мс}$ (см. рис. 2), которое меньше ранее принятого интервала времени $\Delta t = 1 \text{ мс}$ получения в поверхностном слое частицы соответствующей порции тепла излучением. Для проведения далее численного эксперимента уже на всём интервале времени терморасширения необходимо рас-

смотреть вопрос увеличения наружной поверхности частицы при нагревании, т. к. это приведёт к увеличению потока тепла, поглощаемого частицей. Известны экспериментальные данные [5] зависимости удельного объёма графита от температуры.

Пользуясь этими данными, найдём аппроксимацию этих данных в виде зависимости удельной площади облучаемой поверхности (в м²/кг) от температуры (°С) для различных видов интеркалированного графита:

$$F(k_V, T_{TEG}, T) = F_0 \left[1 + \frac{(k_V)^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot \left(\frac{T}{T_{TEG}} \right)^{0,01}}{1 + C \cdot B^{\frac{T}{T_{TEG}}}} \right], (\text{м}^2) \quad (9)$$

где: $F_0 = 5,916 \cdot 10^{-5}$ м²/кг – начальная удельная площадь облучаемой поверхности частиц интеркалированного графита; k_V – коэффициент объёмного расширения при преобразовании интеркалированного графита в терморасширенный (различный для разных видов интеркалированного графита); T – текущая температура процесса нагрева; T_{TEG} – характерная температура окончания процесса расширения графита (различная для разных видов интеркалированного графита); $A = 1,008$; $B = 1,166 \cdot 10^{-4}$; $C = 151,112$ – коэффициенты аппроксимации.

Зависимость удельной площади облучаемой поверхности частиц от температуры процесса, согласно формуле (9), проиллюстрирована в виде графика (рис. 3) для разных видов интеркалированного графита, имеющих разную температуру окончания процесса терморасширения. Trace 1 – при $T_{TEG} = 1000^\circ\text{C}$ и $k_V = 462$; Trace 2 – при $T_{TEG} = 800^\circ\text{C}$ и $k_V = 600$; Trace 3 – при $T_{TEG} = 600^\circ\text{C}$ и $k_V = 700$; Trace 4 – при $T_{TEG} = 1000^\circ\text{C}$ и $k_V = 350$; Trace 5 – точки исходных данных согласно [2] при $T_{TEG} = 1000^\circ\text{C}$ и $k_V = 462$.

Определив таким образом зависимость облучаемой площади частицы от её температуры, используем методику согласно формулам (1) – (8), изменив формулу (7), заменив значение постоянной площади S_p на переменную $F(k_V, T_{TEG}, T)$, проводим далее методом динамического программирования численный эксперимент и находим накопленную в результате всего процесса нагрева до температуры терморасширения, принятой $T_{TEG} = 1000^\circ\text{C}$, разницу температур наружных и внутренних слоёв частицы. На рис. 4 показаны результаты расчётов распределения температуры по глубине частицы от наружной поверхности до центра для частицы диаметра 0,5 мм

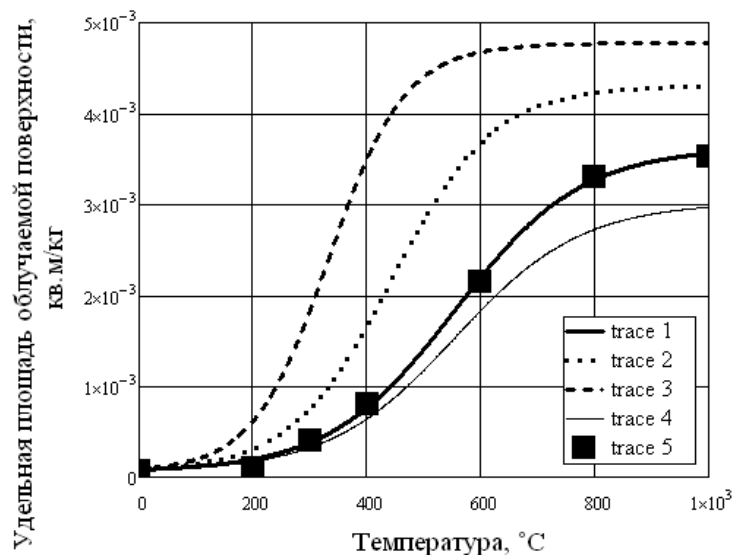


Рис. 3 – Зависимость удельной площади облучаемой поверхности частиц от температуры процесса

при различных температурах теплового облучения. Кривые 1 – $T_R=1200^\circ\text{C}$; 2 – $T_R=1600^\circ\text{C}$; 3 – $T_R=2000^\circ\text{C}$; 4 – $T_R=2400^\circ\text{C}$; 5 – $T_R=2800^\circ\text{C}$.

Результаты для различных температур излучения (рис. 4) показывают, что эта разница варьируется от нескольких градусов при обычных режимах получения терморасширенного графита (температура теплового облучения $\sim 1200^\circ\text{C}$) до 70°C при температуре теплового облучения 2800°C . Очевидно, что градиенты температурного поля внутри частицы при термоударе пренебрежимо малы в условиях поставленной задачи вследствие значительной теплопроводности графитовых структур. Это является подтверждением утверждений, приведенных в [6].

Этот вывод значительно упрощает создание математической модели, позволяя итоговые уравнения получить в аналитическом виде. Считая процесс распространения тепла в частице практически мгновенным в условиях теплового удара, мы можем учитывать лишь фактор теплового облучения как определяющий функциональную зависимость изменения температуры частицы от времени. Тогда построение математической модели сводится к следующей задаче.

Вторая задача. Приравняв общее количество энергии частицы вследствие роста её температуры теплу, поглощённому частицей путём лучистого теплообмена по закону Стефана–Больцмана [6], получим дифференциальное уравнение для температуры частицы $T(t)$:

$$cm_p dT(t) = \varepsilon\sigma F(k_V, T_{TEG}, T(t))(T^4(t) - T_R^4) dt, \quad (10)$$

где $m_p = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r_0^3$ – масса частицы.

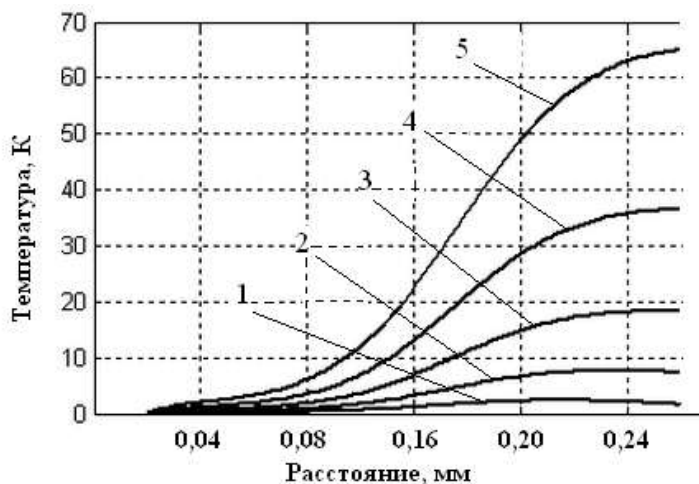


Рис. 4 – Зависимость перепада температур внутри частицы от температуры облучения

Тогда, используя изложенную выше методику (см. уравнения (1) – (8)), получим зависимость температуры частицы от времени теплового излучения в процессе термоудара. Эта зависимость показана на рис. 5 для температуры теплового облучения $T_R=1200^\circ\text{C}$ для различных диаметров частиц, кривые: 1 – 0,2 мм; 2 – 0,3 мм; 3 – 0,4 мм; 4 – 0,5 мм; 5 – 0,6 мм.

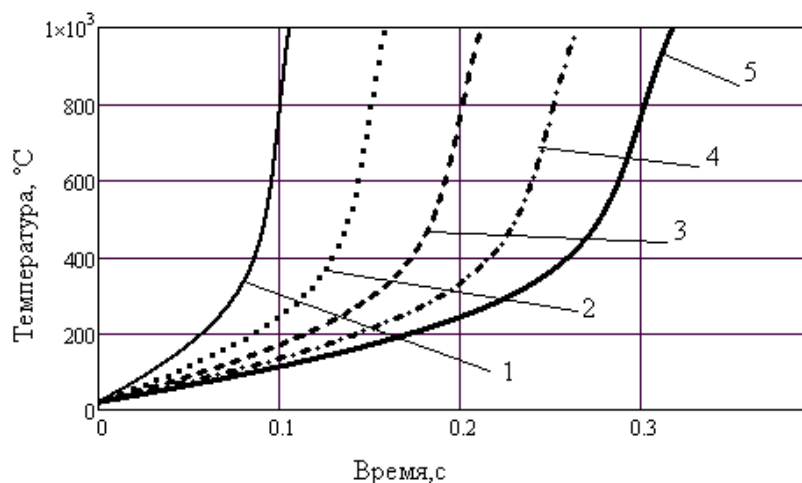


Рис. 5 – Зависимость температуры частицы от времени процесса термоудара

Зависимость времени нагрева и превращения частицы интеркалированного графита в частицу терморасширенного для различных диаметров частиц и температур теплового излучения при принятой температуре окончания теплового расширения T_{TEG} иллюстрируется графиком на рис. 6, кривые: 1 – 0,2 мм; 2 – 0,3 мм; 3 – 0,4 мм; 4 – 0,5 мм; 5 – 0,6 мм.

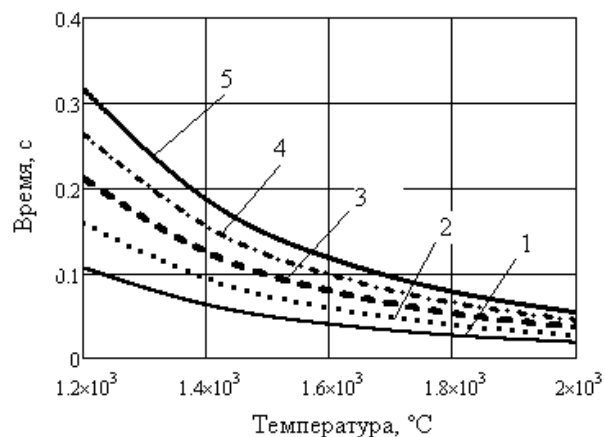


Рис. 6 – Зависимость времени нагрева частиц до полного превращения от температуры излучения для различных диаметров частицы

При проектировании установок для производства терморасширенного графита может оказаться полезным, например для моделирования аэродинамических процессов движения частицы в потоке несущего газа, знать зависимость размера частицы от времени процесса терморасширения, что проиллюстрировано на рис. 7 для случая частицы, имеющей начальный диаметр 0,6 мм при различных величинах яркостной температуры нагревателя T_R , кривые: 1 – $T_R=1200^\circ\text{C}$; 2 – $T_R=1400^\circ\text{C}$; 3 – $T_R=1600^\circ\text{C}$; 4 – $T_R=1800^\circ\text{C}$; 5 – $T_R=2000^\circ\text{C}$.

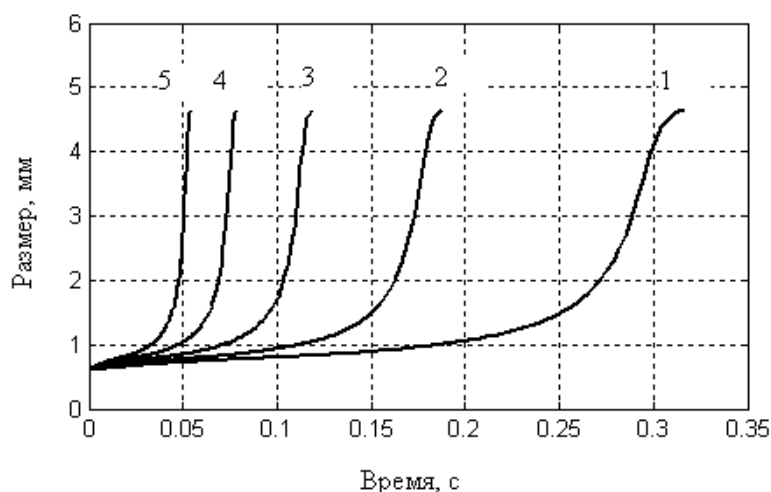


Рис. 7 – Зависимость размера (среднего диаметра) частицы от времени процесса терморасширения для различных яркостных температур излучения

Выводы. Построена математическая модель расширения одиночной частицы интеркалированного графита и превращения её в частицу терморасширенного графита путём лучистого теплообмена с учётом аппроксимации зависимости удельной площади облучаемой поверхности частицы от температуры процесса термоудара для различных температур образования струк-

тур терморасширенного графита, на основании чего получены следующие зависимости:

- 1) изменения температуры частицы от времени теплового излучения в процессе термоудара;
- 2) времени преобразования частицы интеркалированного графита в структуру терморасширенного от яркостной температуры теплового излучения и размера частицы;
- 3) среднего размера частицы от времени процесса терморасширения.

1. Терморозширений графіт – сорбційний матеріал для збирання нафти та нафтопродуктів з поверхні води та ґрунту / В. В. Янченко, С. Л. Рево, Ю. І. Семенцов, М. Л. Пятковский, О. П. Яцюк. – К. : Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки. – 2002. – № 2 (6). – С. 223 – 226.
2. Никулин А. Ф. Технология оперативной ликвидации последствий аварий с разливом нефтепродуктов в окружающую среду / А. Ф. Никулин, Н. С. Курнач, Н. Я. Недбаев, А. Н. Титенко // Пожарная безопасность и аварийно-спасательное дело: состояние, проблемы и перспективы («Пожарная безопасность – 2013») : Международная научно-практическая конференция, сентябрь, 2013, Киев : материалы конференции. – Киев, 2013. – С. 89 – 92.
3. Нікулін О. Ф. Математична модель теплових витрат в технології отримання терморозширеного графіту / О. Ф. Нікулін, О. М. Титенко, М. О. Нікулін. – К. : Вісник АМУ. Серія «Техніка». – 2014. – №1(7). – С. 128 – 134.
4. Араманович И. Г. Уравнения математической физики / И. Г. Араманович, В. И. Левин. – М. : Наука, 1969. – 146 с.
5. Kangm F. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite / F. Kangm, Y.-P. Zheng // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1575 – 1581.
6. Хейфец Л. И. Математическое моделирование процесса термического расширения интеркалированного графита. Методическое руководство / Л. И. Хейфец, В. Л. Зеленко. – М. : МГУ, 2008. – 30 с.

Украинский научно-исследовательский
институт гражданской защиты,
Киев

Получено 01.12.2014,
в окончательном варианте 19.05.15