

МАШИНОЗНАВСТВО

І.Д. Бура, І.Г. Черниш

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ІНТЕРКАЛЮВАННЯ SO_3
В ГРАФІТ З МЕТОЮ РОЗРОБКИ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОГО МЕТОДУ
ОДЕРЖАННЯ ТРГ

В статті викладається методика розрахунку кінетики взаємодії графіту з SO_3 .

Промислове виробництво терморозширеного графіту (ТРГ) ґрунтується на використанні вихідного продукту – дісульфату графіту $C_{24}H_2SO_4 \times 2,5H_2SO_4$ (ДСГ) [1]. Основною перевагою цього методу є його продуктивність, який в той же час має і важливий недолік – він не може мати замкнутого технологічного циклу. Багатостадійність технологічного процесу обумовлює появу таких екологічних проблем: утилізація великої кількості відпрацьованої сірчаної кислоти на стадії промивання ДСГ та утилізація парогазових відходів з вмістом SO_2 , що одержуються при термообробці ДСГ.

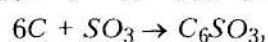
Найбільш перспективним вихідним продуктом для одержання ТРГ є сполука графіту C_6SO_3 , яку отримують газофазним інтеркалюванням графіту триоксидом сірки. Аналіз літературних даних по вивченню системи $C-SO_3$ узагальнено в монографії [2]. Слід зауважити, що в літературних джерелах відсутні дані вивчення кінетики інтеркалювання SO_3 в графіт. Такі дані набувають особливого значення, коли мова йде про застосування C_6SO_3 для одержання ТРГ.

Використання C_6SO_3 як вихідного продукту має декілька важливих переваг. По-перше, газофазне інтеркалювання можна автоматизувати, бо цей процес одностадійний. По-друге, після газофазного інтеркалювання SO_3 в графіт одержують сухий продукт. Процес сушіння дісульфату графіту досить складний, особливо в промислових масштабах, із-за необхідності мати досить вузький температурний інтервал та зміни теплопереносу продукту в процесі сушіння. По-третє, технологія одержання ТРГ із C_6SO_3 може мати замкнутий цикл, що робить цей процес екологічно безпечним.

З метою одержання експериментальних даних і теоретичних даних для розробки екологічно чистого методу одержання ТРГ нами проведено дослідження газофазного інтеркалювання SO_3 в частинки графіту Заваллівського родовища (Кіровоградська обл.). Експериментальні дані показали, що процес інтеркалювання ефективно відбувається за температури вище $45^\circ C$.

В зоні реакції спостерігається зміна кольору графіту від металевого сірого до голубого сталюого, який характерний для сполук першого ступеня інтеркалювання. В результаті інтеркалювання утворюється сухий порошкоподібний матеріал, достатньо стійкий на повітрі. Дифрактограма сполуки графіт- SO_3 добре відтворюється. Розрахований за дифрактограмою період ідентичності першої стадії інтеркалювання складає 8 \AA . Методами хімічного аналізу встановлено, що співвідношення атомів вуглецю і сірки складає близько 6. Таким чином, була визначена хімічна формула сполуки інтеркалювання графіту першого ступеня C_6SO_3 .

В межах дифузійної моделі нами була досліджена кінетика інтеркалювання триоксиду сірки в шарувату структуру графіту. Математичний опис процесу, що протікає за схемою



включає рівняння, яке описує перенесення маси до частин графіту із газової фази, масопередачу на межі розділення фаз, дифузію молекул SO_3 в кристал графіту.

При розробці моделі не враховували зміну об'єму і форму частин під час реакції інтеркалювання, а також викликані цими змінами збільшення коефіцієнта ефективної дифузії, оскільки одержання необхідних кореляційних залежностей вимагає додаткових експеримен-

тальних і теоретичних досліджень. Аналіз і узагальнення експериментальних даних проводились на основі узагальненої кінетичної моделі.

З врахуванням нестационарності процесу в періодичному реакторі і застосування ефективного коефіцієнта дифузії D^* для опису перенесення SO_3 в частинці графіту, рівняння, яке описує зміни концентрації SO_3 в часі, має вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^*}{R_0^2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad x = \frac{r}{R_0} \quad (1)$$

Рівняння доповнене відповідними початковими і граничними умовами:

$$C(0, x) = 0; \quad (2)$$

$$\frac{D^*}{R_0^2} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=1} = \beta(C_0 - C); \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (4)$$

де C_0, C – початкова і поточна концентрації SO_3 , кмоль/м³;

R_0 – ефективний радіус частинки, м;

x – відносна безрозмірна величина;

t – час процесу, с;

D^* – коефіцієнт ефективної дифузії в пористому шарі, м²/с;

r – просторова координата, м.

Початкова умова (2) визначає концентрацію SO_3 всередині часточки графіту в початковий момент часу. Рівняння (3) визначає умови масоперенесення SO_3 через поверхню контакту фаз: матеріальні потоки, які підведені до поверхні частинок графіту і дифундуючі всередину, рівні. Гранична умова (4) одержана із припущення симетричного протікання процесу по частинці. В центрі частинки, внаслідок цього, зміна концентрації інтеркаланта по просторовій координаті рівна нулю.

Для розв'язку системи, що має диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних, використаний метод правої прогонки, що має добру збіжність. Метод прогонки виходить із кінцево відмінних алгебраїчних рівнянь, відповідних вихідному диференціальному. Блок-схема алгоритму наведена в [3].

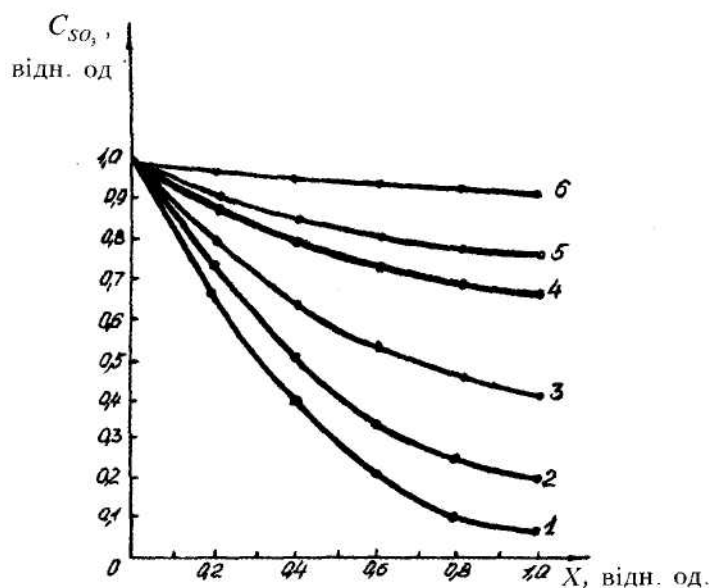


Рис. 1. Зміна концентрації SO_3 по радіусу частинки графіту (радіус частинки – 0,25 мм; час реакції 1 – 10 с; 2 – 20 с; 3 – 40 с; 4 – 80 с; 5 – 100 с; 6 – 180 с)

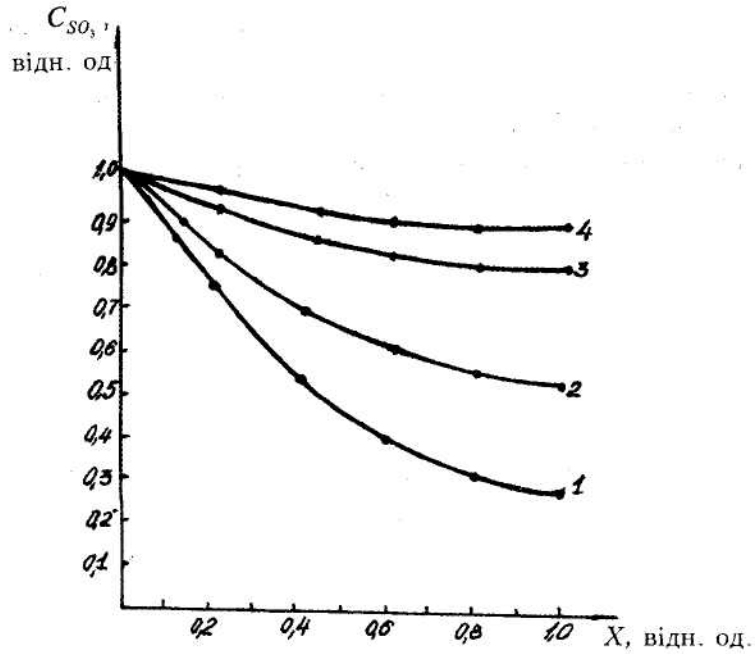


Рис. 2. Зміна концентрації SO₃ по радіусу частинки графіту (радіус частинки - 0,15 мм; час реакції 1 - 10 с; 2 - 20 с; 3 - 40 с; 4 - 60 с)

Вказаний алгоритм реалізований на мові для ЕОМ СМ-1800.

В результаті розрахунків одержали залежності зміни концентрації інтеркаланта по радіусу частинки графіту ($R_0 = 0,10$ мм; $0,15$ мм; $0,20$ мм; $0,25$ мм) для визначених проміжків часу. На рис. 1 та рис. 2 наведені вказані залежності для еквівалентних радіусів $0,15$ мм і $0,25$ мм відповідно. Оскільки зміна тиску газоподібного SO₃ призводить до зміни коефіцієнта ефективної дифузії, то представляло інтерес зробити розрахунок зміни концентрації інтеркаланта в часі протікання процесу для різних коефіцієнтів ефективної дифузії (рис. 3).

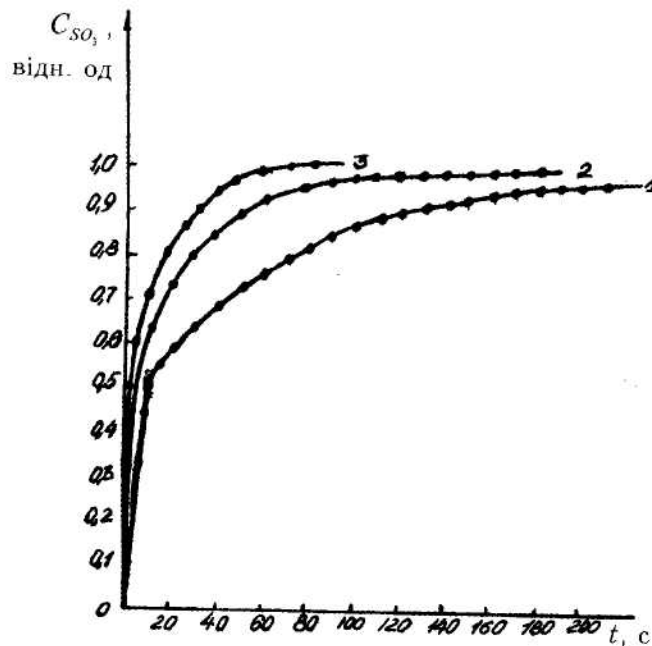


Рис. 3. Зміна концентрації SO₃ у часі (радіус частинки - 0,25 мм; коефіцієнт дифузії 1 - $2 \cdot 10^{-9}$ м²/с; 2 - $5 \cdot 10^{-9}$ м²/с; 3 - $9 \cdot 10^{-9}$ м²/с)

Збільшення тиску газу призводить до зменшення часу інтеркалювання графіту триоксидом сірки.

Розраховані значення концентрації інтеркаланта по радіусу частинок графіту ($R_0 = 0,25$ мм) для ефективного коефіцієнта дифузії $D^* = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с підтверджує експериментальні дані про завершення реакції інтеркалювання графіту триоксидом сірки через три хвилини.

Із одержаного вихідного продукту C_6SO_3 був отриманий при температурі 700–1000 °С ТРГ, який мав насипну густину 3–10 г/дм³. Це свідчить про перспективність даного методу.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Черниш І.Г. Природний графіт та матеріали на його основі // Хімічна промисловість України, 1994. – № 4. – С. 3.
2. Черниш І.Г., Карпов І.І., Приходько Г.П., Шай В.М. Фізико-хімічні властивості графіта і його сполучень. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. Самарський А.А. Теорія різниці схем: Учеб. посібник. – М.: Наука, 1983. – 616 с.

БУРА Ірина Дмитрівна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник ІХП НАНУ.

Наукові інтереси:

- хімічна кібернетика;
- неорганічний синтез.

ЧЕРНИШ Іван Григорович – доктор технічних наук, професор кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем.

Наукові інтереси:

– технологія одержання та модифікування високотемпературних матеріалів аерокосмічного призначення;

- хімічне матеріалознавство;
- екологія;
- хімія та технологія поверхні дисперсних матеріалів.