

Рухов Артем Викторович

Rukhov Artem Viktorovich

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»

Federal state budgetary educational institution of the higher vocational training

«Tambov state technical university»

Старший преподаватель / The senior teacher

Кандидат технических наук

E-Mail: artem1@inbox.ru

Туголуков Евгений Николаевич

Tugolukov Evgeniy Nikolaevich

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»

Federal state budgetary educational institution of the higher vocational training

«Tambov state technical university»

Профессор кафедры / The professor

д.т.н. / профессор

E-Mail: tugolukov.en@mail.ru

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Подготовка исходного углеродсодержащего сырья для производства углеродных волокнистых наноматериалов

Preparation of initial raw materials containing carbon for manufacture
carbon fibrous nanomaterials

Аннотация: Представлены результаты анализа опыта эксплуатации технологической схемы производства углеродных волокнистых наноматериалов. Показан способ адсорбционного демпфирования для стабилизации давления и расхода исходных углеродсодержащих газов. Разработана математическая модель процессов адсорбции и поставлена задача проектирования адсорбционного демпфера.

The Abstract: Assay values of operating experience of the technological circuit design of manufacture carbon fibrous nanomaterials are presented. The way adsorptive dampings for stabilisation of pressure and the charge of initial gases containing carbon is shown. The mathematical model of processes of adsorption and a designing task in view adsorptive the impulse neutralizer is developed.

Ключевые слова: Углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, нанотехнология, математическое моделирование, оптимальное проектирование оборудования.

Keywords: Carbon nanotubes, carbon nanofibres, nanotechnology, mathematical modeling, optimising equipment designing.

Проведенный анализ существующей технологической схемы производства углеродных волокнистых наноматериалов (УВНМ) показал, что причиной не стабильности качественных и количественных показателей углеродного наноматериала является не совершенство

системы подготовки исходной углеводородной смеси, участка подготовки исходных газовых компонентов [1].

В технологиях синтеза *углеродных волокнистых наноматериалов (УВНМ)* реализуемых в ООО «НаноТехЦентр» в качестве исходного углеродсодержащего вещества используется пропан- бутановая смесь ГОСТ 20448–90 [2]. Данный выбор продиктован доступностью сырья и его высокой технологичностью. Пропан- бутановая смесь содержит наиболее тяжелый предельный углеводород при стандартных условиях находящийся в газообразном состоянии. В процессе объемного термического пиролиза пропан- бутановой смеси образуется более разнообразный радикальный состав, определяющий, в том числе, морфологию будущих наноматериалов, а изменением режимных параметров процесса пиролиза можно достаточно просто управлять качественными и количественными характеристиками УВНМ.

Опыт эксплуатации показал, что в технические устройства, применяемые в системе подготовки исходного газообразного сырья (газовые регуляторы давления) вследствие своих конструктивных особенностей (большой гистерезис прижимной пружины регулятора, низкое качество обработки седла клапана, температурная чувствительность) приводят к случайным флуктуациям давления углеводорода в трубопроводе, что соответственно сказывается на расходе газа. Соответственно не стабильность расхода определяет непостоянство времени пребывания единичной порции углеводорода в реакционной зоне, что в свою очередь негативно сказывается на стабильности характеристик УВНМ.

С целью снижения флуктуаций давления и расхода исходного сырья, рекомендуется включение в технологическую схему адсорбционного демпфирующего устройства, представляющего собой емкостной аппарат, заполненный адсорбентом с максимальной емкостью по используемому углеродсодержащему веществу. Демпфер компенсирует флуктуации расхода и давления за счет адсорбции или десорбции газа. Так же данный аппарат позволяет в ограниченных диапазонах сглаживать изменение состава газа.

В рамках разработанной методики создания аппаратного оформления производства УВНМ [3] необходима поставка локальной задачи оптимального проектирования адсорбционного демпфера системы подготовки исходного углеродсодержащего вещества. Задача проектирования демпфера может быть решена с использованием методов математического моделирования.

В объекте математического моделирования можно выделить три основных взаимосвязано протекающих процесса:

- массообменный (массоперенос адсорбтива из потока на поверхность гранулы сорбента и массопередача адсорбата внутри гранулы сорбента);
- тепловой (теплоперенос внутри гранулы сорбента, теплоотдача от поверхности гранулы сорбента в поток инертного носителя и теплоотдача от стенки адсорбционного аппарата в окружающую среду);
- гидродинамический (обтекание потоком носителем адсорбтива гранул сорбента).

Сделаем следующие допущения:

1. Концентрационные и температурные поля потока углеводорода одномерны (отсутствует градиент концентрации и температуры по радиусу адсорбционного аппарата).

2. Гранулы сорбента имеют однородную структуру и правильную сферическую форму.
3. Пренебрегаем молекулярным переносом массы и тепла в потоке углеводорода.
4. Газ движется в режиме идеального вытеснения.

Проектирования адсорбционного демпфера системы подготовки исходных компонентов производства УВНМ подразумевает определение следующих основных конструктивных и режимных параметров:

- отношение высота и диаметра аппарата, H/D ;
- начальная температура реакционных газов, $T_{н}$;
- давление реакционных газов, P .

Универсальными критериями оптимальности для задачи проектирования адсорбционного демпфирующего оборудования являются экономический показатель – себестоимость стабилизации давления и расхода единицы массы углеродсодержащего сырья.

Используя математическую модель тепло- массопереноса в аппарате с неподвижным слоем сорбента, постановку задачи определения основных конструктивных и режимных параметров имеет следующий вид:

$$\left\{ \frac{H}{D}, T(0), P(0) \right\}; \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{G_c} \left[\frac{(C_{\text{сорб}} H \pi D \cdot \rho_{\text{ш}} + M(D, H, \theta) \cdot C_{\text{Ме}})}{\tau_s} + C_{\text{эп}} \cdot P(t_{\text{н}}(0, \tau), W) \right] \rightarrow \min. \quad (2)$$

Изменение поля концентрации в газовом потоке:

$$\frac{\partial c_{\text{н}}(x, \tau)}{\partial \tau} + W \frac{\partial c_{\text{н}}(x, \tau)}{\partial x} + K_1 c_{\text{н}}(x, \tau) = F_1(x, \tau), \quad (3)$$

где $K_1 = \frac{3\beta \cdot (1-\varepsilon)}{R \cdot \rho_{\text{н}}}$; $F_1(x, \tau) = K_1 \cdot c_F^*(x, \tau)$.

$$\text{Н.У. } c_{\text{н}}(x, 0) = f_{\text{н}2}(x). \quad (4)$$

$$\text{Г.У. } c_{\text{н}}(0, \tau) = c_{0\text{н}2}(\tau). \quad (5)$$

Изменение поля температуры в газовом потоке:

$$\frac{\partial t_{\text{н}}(x, \tau)}{\partial \tau} + W \frac{\partial t_{\text{н}}(x, \tau)}{\partial x} + K_2 t_{\text{н}}(x, \tau) = F_2(x, \tau), \quad (6)$$

где $K_2 = \frac{\alpha_{\text{ш}} \Pi_1 + \alpha_{\text{с}} \Pi_2}{R \cdot \rho_{\text{н}} \cdot c_{\text{н}}}$; $F_2(x, \tau) = \frac{4(\alpha_{\text{ш}} \Pi_1 t_{F1}(\tau) + \alpha_{\text{с}} \Pi_2 t_{F2}(x, \tau))}{\pi D^2 \cdot \rho_{\text{н}} \cdot c_{\text{н}}}$;

$$\Pi_1 = \frac{3 \cdot \pi D^2 (1-\varepsilon)}{4 R}; \quad \Pi_2 = \pi D.$$

$$\text{Н.У. } t_{\text{н}}(x, 0) = f_{\text{н}1}(x). \quad (7)$$

$$\text{Г.У. } t_{\text{н}}(0, \tau) = t_{0\text{н}}(\tau). \quad (8)$$

Изменение поля концентрации в частице сорбента:

$$\frac{\partial c_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial \tau} = D_{\text{рп}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial r} \right); \quad 0 \leq r \leq R. \quad (9)$$

$$\text{Н.У. } c_{\text{ш}}(r, 0) = f_{\text{ш2}}(r) - c_{\text{н}}^*. \quad (10)$$

$$\text{Г.У. } c_{\text{ш}}(0, \tau) < \infty; \quad (11)$$

$$D_{\text{рп}} \frac{\partial c_{\text{ш}}(R, \tau)}{\partial r} + \beta \cdot c_{\text{ш}}(R, \tau) = 0.$$

Изменение поля температуры в частице сорбента:

$$\frac{\partial t_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial \tau} = a^2 \left(\frac{\partial^2 t_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t_{\text{ш}}(r, \tau)}{\partial r} \right) + \frac{q}{c_{\text{шг}} \cdot \rho_{\text{ш}}}; \quad 0 \leq r \leq R, \quad (12)$$

где $a^2 = \frac{\lambda_{\text{ш}}}{c_{\text{шг}} \cdot \rho_{\text{ш}}}$ - температуропроводность материала гранул сорбента.

$$\text{Н.У. } t_{\text{ш}}(r, 0) = f_{\text{ш1}}(r) - t_{\text{н}}. \quad (13)$$

$$\text{Г.У. } t_{\text{ш}}(0, \tau) < \infty; \quad (14)$$

$$\lambda_{\text{ш}} \frac{\partial t_{\text{ш}}(R, \tau)}{\partial r} - \alpha_{\text{ш}} \cdot t_{\text{ш}}(R, \tau) = 0.$$

Изменение температурного поля в стенке аппарата:

$$\frac{\partial t_{\text{с}}(y, \tau)}{\partial \tau} = a_1^2 \frac{\partial^2 t_{\text{с}}(y, \tau)}{\partial y^2}; \quad 0 \leq y \leq \theta, \quad (15)$$

где $a_1^2 = \frac{\lambda_{\text{с}}}{c_{\text{с}} \cdot \rho_{\text{с}}}$ - температуропроводность материала стенки адсорбера.

$$\text{Н.У. } t_{\text{с}}(y, 0) = f_{\text{с}}(y). \quad (16)$$

$$\text{Г.У. } \lambda_{\text{с}} \frac{\partial t_{\text{с}}(0, \tau)}{\partial \tau} + \alpha_{\text{с}} (t_{\text{н}} - t_{\text{с}}(0, \tau)) = 0; \quad (17)$$

$$\lambda_{\text{с}} \frac{\partial t_{\text{с}}(\theta, \tau)}{\partial \tau} + \alpha_{\text{сп}} (t_{\text{с}}(\theta, \tau) - t_{\text{сп}}) = 0.$$

$$H_{\text{min}} \leq H \leq H_{\text{max}}; \quad D_{\text{min}} \leq D \leq D_{\text{max}}; \quad T_{\text{min}} \leq T_0 \leq T_{\text{max}}; \quad P_{\text{min}} \leq P \leq P_{\text{max}}. \quad (18)$$

$$C(0) = C_0; \quad C(0) - \eta_1 \leq C(L) \leq C(0) + \eta_1; \quad G(0) - \eta_2 \leq G(L) \leq G(0) + \eta_2. \quad (19)$$

$$|\Delta C_{\tau}(0)| \leq \Delta C_0; \quad |\Delta G_{\tau}(0)| \leq \Delta G_0; \quad \tau_p \leq \tau_0. \quad (20)$$

$$C_F^* = f_1(T, P, [C]); C_n^* = f_2(T, P, [C]); q = f_3(T, m). \quad (21)$$

$$\beta = f_4(\text{Re}_d, \text{Pr}_d); \alpha = f_5(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Gr}); \theta = f_6(P, D). \quad (22)$$

Необходимо найти такие варьируемые параметры (1), что критерий оптимальности (2) достигает своего минимума при выполнении условий (3) – (22).

Проверка адекватности математической модели методом сравнения расчетных и экспериментальных данных, показала расхождение менее 13%.

Выводы

Проведен анализ функционирования системы подготовки исходного сырья технологической схемы производства УВНМ. Разработана математическая модель тепло-массопереноса в процессах адсорбции. В рамках методики разработки аппаратного оформления технологической схемы производства УВНМ, поставлена задача оптимального проектирования адсорбционного демпфера.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Использованные обозначения

$c_{\text{ш}}$ – концентрация углеродсодержащего вещества в газовом потоке в адсорбционном демпфере, кг/кг; $c_{\text{ш}}^*$ – равновесная концентрация в газовом потоке в адсорбционном демпфере, кг/кг; $c_{\text{ш}}$ – концентрация в частице сорбента в адсорбционном демпфере, кг/кг; $c_{\text{ш}}^*$ – равновесная концентрация на поверхности частицы сорбента в адсорбционном демпфере, кг/кг; c_{0n2} – начальная концентрация углеродсодержащих веществ в адсорбционном демпфере, кг/кг; $c_{\text{дпш}}$ – теплоемкость газового потока в адсорбционном демпфере, Дж/(кг·К); $c_{\text{дш}}$ – теплоемкость частицы сорбента в адсорбционном демпфере, Дж/(кг·К); c_c – теплоемкость стенки адсорбционного демпфера, Дж/(кг·К); D – диаметр адсорбционного демпфера, м; $D_{\text{ш}}$ – коэффициент диффузии в грануле сорбента в адсорбционном демпфере, кг/(м·с); f_{n1} – начальное распределение температуры в газовом потоке адсорбционного демпфера, °С; f_{n2} – начальное распределение концентрации в газовом потоке адсорбционного демпфера, кг/кг; f_c – начальное распределение температуры в стенке адсорбционного демпфера, °С; $f_{\text{ш}1}$ – начальное распределение температуры в частице сорбента в адсорбционном демпфере, °С; $f_{\text{ш}2}$ – начальное распределение концентрации в частице сорбента в адсорбционном демпфере, кг/кг; G_c – массовый расход углеродсодержащей смеси, кг/с; H – высота слоя сорбента адсорбционного демпфера, м; q – удельная тепловая мощность процесса сорбции в адсорбционном демпфере, Вт/м³; P – давление углеродсодержащих веществ, Па; r – пространственная координата, м; R_c – радиус гранул сорбента в адсорбционном демпфере, м; $t_{\text{пш}}$ – температуры в газовом потоке в адсорбционном демпфере, °С; t_{0n1} – начальная температуры газового потока в адсорбционном демпфере, °С; t_{F3} , t_{F4} – температуры поверхности гранул сорбента и стенки адсорбционного демпфера, соответственно, °С; t_0 – начальная температура исходной газовой смеси, °С; t_c – температура стенки адсорбционного демпфера, °С; $t_{\text{ш}}$ – температура в грануле сорбента в адсорбционном демпфере, °С; W – скорость газового потока в адсорбционном демпфере, м/с; x , y – пространственные координаты, м; $\alpha_{\text{ш}}$, α_c – коэффициент теплоотдачи от частиц сорбента к газовому потоку и от газового потока к стенке адсорбционного демпфера, Вт/(м²·К); β – коэффициент эффективной углеродсодержащего газа к поверхности сорбента адсорбционного демпфера, кг/(с·м²); δ – толщина стенки адсорбционного демпфера, м; ε – порозность слоя частиц сорбента в адсорбционном демпфере; λ_c – коэффициент теплопроводности стенки адсорбционного демпфера, Вт/(м·К); $\lambda_{\text{ш}}$ – коэффициент теплопроводности частицы сорбента в

адсорбционном демпфере, Вт/(м·К); ρ_n – плотность газового потока углеродсодержащих веществ в адсорбционном демпфере, кг/м³; ρ_c – плотность материала стенки адсорбционного демпфера, кг/м³; $\rho_{ш}$ – плотность частицы сорбента в адсорбционном демпфере, кг/м³ τ – время, с; $\tau_э$ – время эксплуатации адсорбционного демпфера, с; θ – толщина стенки обечайки адсорбционного демпфера, м; $\Pi_{эн}$, $\Pi_{сорб}$, $\Pi_{ме}$ – цены на электроэнергию, сорбент и материал корпуса обечайки, соответственно, руб./(кВт·ч), руб./кг, руб./кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рухов, А.В. Процессы и реакционное оборудование производства углеродных наноматериалов / А.В. Рухов // –М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», – 2013. – 141 с.
2. Ткачев А.Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов. / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.И. Коновалов. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 100-108.
3. Рухов, А.В. Методика проектирования аппаратного оформления производств углеродных нанотрубок и нановолокон // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8, Ч. 6. – С. 1351–1355.

Рецензент: Промтов Максим Александрович, декан факультета международного образования ТГТУ, д.т.н., профессор, Тамбовский государственный технический университет.