

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА В СРЕДЕ КИСЛОРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 400–800 °С

А. Н. Одейчук¹, А. И. Комир

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Научно-производственный комплекс «Возобновляемые источники энергии
и ресурсосберегающие технологии», Харьков, Украина

Предложена компьютерная модель ядерно-чистого графита, позволяющая выполнить моделирование (ошибка моделирования 7%) окисления образца графита с учетом гранулометрического состава, пористости и плотности. Полученные результаты прошли апробацию при моделировании окисления графита марки ГМЗ в режиме химической кинетики, и показано удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами.

A computer model of a nuclear-pure graphite allowing one to execute modeling (a modeling error is 7%) of oxidation of a sample of graphite taking into account particle size distribution, porosity and density is offered. The obtained results passed approbation by modeling the oxidation of graphite grade GMZ in a mode of chemical kinetics, and satisfactory agreement with experimental results is shown.

PACS: 81.05.uf

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время активно ведутся работы по созданию ядерных энергетических систем IV поколения, что обусловило необходимость проведения исследований компонентов активной зоны и, в частности, свойств и поведения ядерно-чистых графитов в окислительных средах при высоких температурах. Выполнен большой объем экспериментальных работ по изучению закономерностей процесса окисления углеродных материалов [1, 3, 4, 8, 9], что позволило составить представление об основных фазах процесса окисления, а также выполнить соответствующее физико-математическое описание, однако исследованиям по моделированию таких процессов уделено недостаточно внимания: не учитывается влияние гранулометрического состава и пористости графита.

Так, в работе [1] рассматривалось окисление графита марки IG-110 в различных условиях. Эксперименты проводились при следующих параметрах: температурные диапазоны 540–600 и 700–1500 °С, скорости напуска 3–18 и 40 л/мин, концентрации кислорода 2,5–32 и 2,5–20 %, на площади, доступной для реакции, 19,792 мм². В основу работы положено уравнение Аррениуса, для которого уточнены коэффициент $n = 0,75 \pm 0,146$

¹E-mail: anodeychuk@kipt.kharkov.ua, тел.: +380573356043

и значение энергии активации $E_a = (218 \pm 4)$ кДж/моль. Утверждается, что предложенная модель охватывает параметры, соответствующие диапазону высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов.

Моделирование процесса окисления проводилось в цилиндрической системе координат. При этом вычислялись следующие параметры образца графита: температура, плотность и теплоемкость. Обдувание образца проводилось снизу вверх параллельно его боковой поверхности. В статье также приводится распределение концентраций O_2 , CO , CO_2 в окружающем пространстве. Однако в работе не учитывалась пористость и гранулометрический состав образца, а также изменение объема ячейки с увеличением радиуса образца, что может приводить к погрешности при моделировании его окисления. Оценить погрешность не представляется возможным в виду того, что в работе не указана точность расчетов в зависимости от размеров ячейки.

В [2] анализируются следующие стадии окисления графита:

- а) перенос окислителя на поверхность графита;
- б) адсорбция окислителя на поверхности графита (физическая адсорбция);
- в) формирование углерод-оксидных связей (хемосорбция);
- г) формирование углерод-гидрооксидных связей (для реакции с водой);
- д) разрыв углерод-углеродных связей;
- е) десорбция монооксида углерода или иного продукта реакции;
- ж) перенос продуктов реакции от поверхности.

Из вышеперечисленных стадий следует, что факторами, влияющими на скорость реакции окисления, являются:

- а) интенсивность поступления окислителя на поверхность;
- б) парциальное давление окислителя;
- в) реакционная зона доступа для окислителя на поверхности;
- г) количество и распределение каталитических примесей в графите;
- д) температура;
- е) интенсивность удаления продуктов реакции;
- ж) повреждения графита быстрыми нейтронами;
- з) количество предварительно окисленного (радиолизитически или посредством отжига) вещества;
- и) коэффициент эффективной диффузии.

Отмечено, что при температурах менее 350 °С окисление графита практически отсутствует. С ростом температуры, начиная с 400 °С, окисление становится измеряемым. Вода, как окислитель, повышает порог реакции окисления до 800 °С.

В работе [3] исследовались свойства графита марок IG-110, IG-430 и NBG-25. Также рассмотрена закономерность скорости диффузии окислителя в глубь графита от температуры и предложено разделять окисление на три режима:

- 1) режим, ограниченный диффузией в граничном слое (в данном режиме концентрация окислителя линейно уменьшается в тонком пограничном слое);
- 2) диффузный режим, диффузия ограничена диффузией внутри пор (при данном режиме окислитель находится в объеме образца и его концентрация нелинейно падает до нуля на определенной глубине образца);
- 3) режим, который ограничен химической кинетикой (в данном режиме окислитель заполняет весь объем образца с некоторой нелинейно, незначительно уменьшающейся вглубь концентрацией).

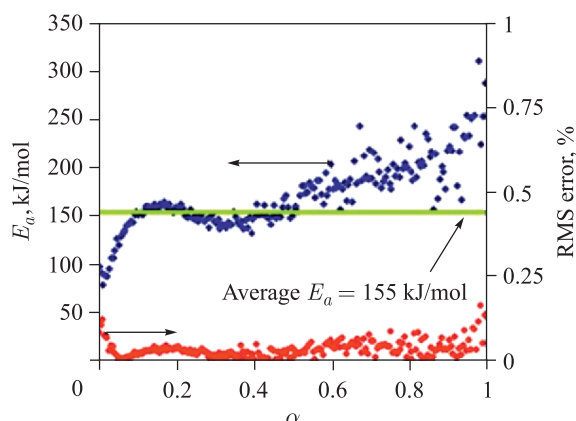


Рис. 1. Зависимость энергии активации от уменьшения массы образца

Проанализированы экспериментальные и теоретические зависимости потери массы от времени окисления для графита марки IG-110 и представлены в виде графиков, численная оценка которых показывает, что средняя абсолютная ошибка равна 21 %. Рассмотрены распределения энергии адсорбции и десорбции окислителя, а также скорости газификации образца.

Однако, как и в работе [1], в работе [3] не учитывался гранулометрический состав образца, что может существенно повлиять на моделирование процесса окисления.

В работе [4] приведены уточненные коэффициенты уравнения Аррениуса для изотермических условий при температурах 600, 612 и 625 °С и при скорости роста температуры 1, 2, 10 °С/мин. Проанализирована зависимость энергии активации от выгорания образца и ее среднеквадратичная ошибка (рис. 1). Показано, что средняя энергия активации равна 155 кДж/моль.

Предложенное аналитическое описание процесса окисления плохо согласуется с экспериментальными данными.

Также следует отметить, что в специальной литературе приводится описание аналитических моделей, например в [5–7], в которых используется полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных. Однако в данном подходе не учитывается физическая природа окисления, что приводит к существенным погрешностям в расчетах при выходе за диапазон аппроксимированных значений.

В работах [8, 9] приводятся данные об эффективной диффузии кислорода и воды в графите, а также анализируется плотность графита в глубине образца после процесса окисления в течение 5 ч в атмосфере воздуха при температуре 973 К. Разработанные в [8, 9] модели предполагают проведение моделирования с усредненной по образцу диффузией, что не позволяет учесть неоднородность графита.

В большинстве существующих моделей используется разделение на приведенные ранее режимы окисления, в котором одним из параметров модели является диффузия окислителя в глубь образца. Таким образом, при проведении численного моделирования необходимо учитывать пористость. Построение модели без данной характеристики существенно уменьшает реакционную поверхность графита при окислении в температурном диапазоне до 1200 °С.

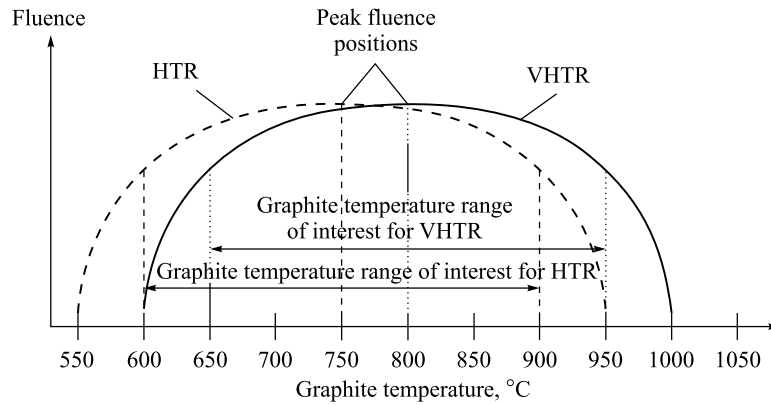


Рис. 2. Температурный диапазон работы ВТГР III (штриховая линия) и IV (сплошная) поколения

Также в работе [10] исследуется влияние размола на скорость окисления и говорится о том, что скорость увеличивается при механическом воздействии на натуральный графит. Следовательно, при разработке модели окисления следует учитывать гранулометрический состав графита.

Таким образом, разработка имитационной модели окисления ядерно-чистого графита при высоких температурах, в которой учитывается его пористость и гранулометрический состав, диффузионное проникновение окислителя, температура и линейные размеры, является достаточно актуальной. Учет этих факторов позволит моделировать окисление углеродных компонентов в условиях эксплуатации ядерных энергетических систем IV поколения, график рабочих температур которых приведен на рис. 2 [11].

ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ

В основу имитационной модели положено разбиение образца на множество кубических элементарных ячеек (рис. 3). Элементарная ячейка характеризуется массой и линейными размерами. Образец графита описывается с помощью трехмерной матрицы $v_{\Delta x \times \Delta y \times \Delta z}$, которая в дальнейшем обозначается как v , каждый элемент которой имеет массу i, j, k -й элементарной ячейки.

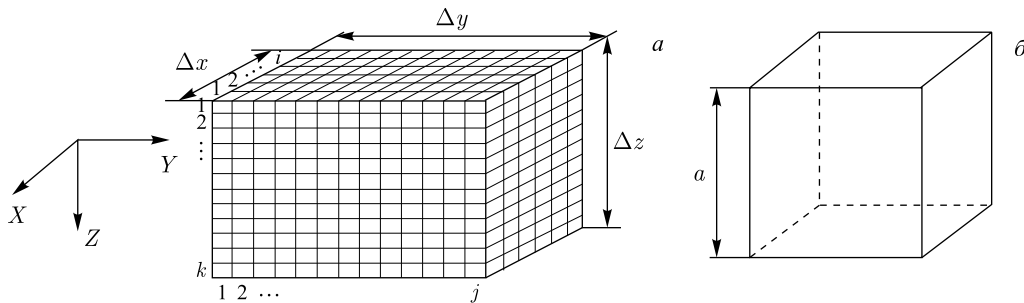


Рис. 3. Схема превращения образца в трехмерную матрицу v : а) образец; б) элементарная ячейка i, j, k

Гранулометрический состав наполнителя графита марки ГМЗ [12]

Размер, мм	Содержание, %
$1,5 \pm 0,5$	26
$0,5 \pm 0,3$	13
$0,3 \pm 0,09$	14
$< 0,09$	47

Образец графита (как модельный материал рассматривается графит ГМЗ) состоит из наполнителя и связующего в соотношении три к одному [12]. Наполнитель представляет собой гранулы кокса, имеющие определенные размеры. В таблице приведены размеры гранул графита марки ГМЗ [12].

На основании приведенных данных было предложено выполнять поэтапное модельное формирование образца графита с учетом гранулометрического состава.

Формирование гранул проводилось с использованием статистического подхода, в основе которого лежит закон распределения элементарных ячеек вдоль осей x , y , z , что позволяет задавать необходимую форму гранул в зависимости от марки и особенностей микроструктуры графита — размера, формы, процентного содержания гранул наполнителя в образце.

Упаковка гранул в объеме модели образца графита путем полного перебора всех возможных положений является чрезвычайно затруднительной. Причем сложность данной задачи возрастает с увеличением размеров образца. Для решения данной задачи был предложен и реализован алгоритм размещения гранул, заключающийся в задании

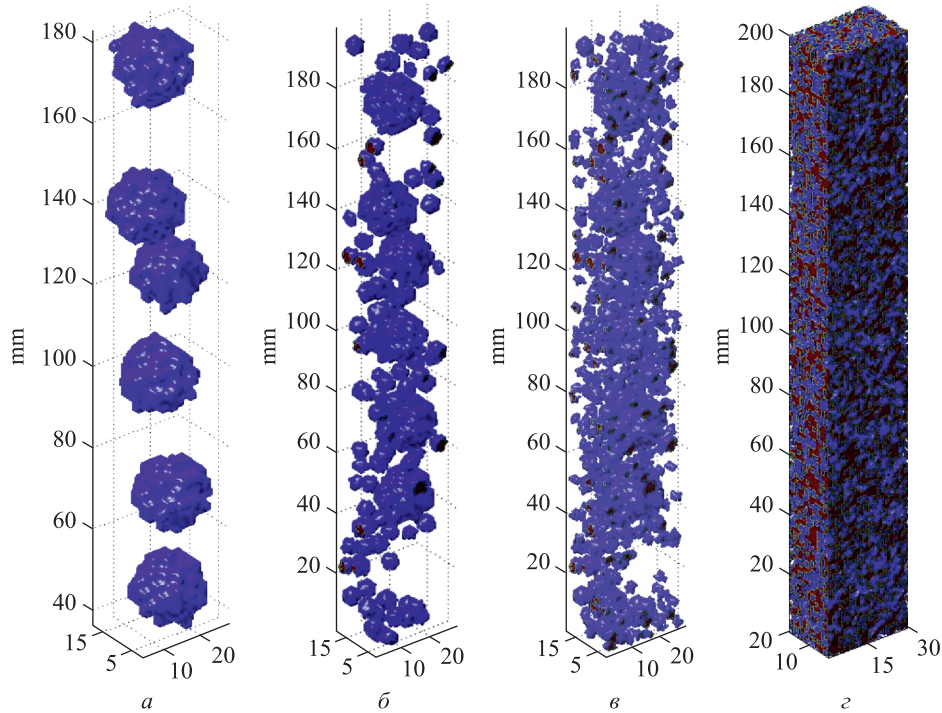


Рис. 4 (цветной в электронной версии). Моделирование гранулометрического состава образца ядерно-чистого графита марки ГМЗ: *а*) гранулы размером $(1,5 \pm 0,5)$ мм; *б*) добавление гранул $(0,5 \pm 0,3)$ мм; *в*) добавление гранул $(0,3 \pm 0,1)$ мм; *г*) наполнитель и связующее

произвольного расположения гранул с возможностью наложения друг на друга, а затем использовалась процедура пошагового перемещения гранул внутри объема образца до момента отсутствия пересечений.

Результаты моделирования образца графита марки ГМЗ представлены на рис. 4, 5. Красным цветом указан материал, находящийся на границе образца, синим — внутри.

Реальный образец графита имеет открытую и закрытую пористость. В модели принято, что вся пористость образца является открытой, и ее предложено задавать элементарными ячейками, в которых масса графита равняется нулю, а распределение пористости по образцу носит стохастический характер [13]. Таким образом, выбор ячейки, которая является порой, осуществляется с помощью генератора псевдослучайных чисел с учетом распределения пористости по наполнителю и связующему образца, в основу которого положен вихрь Мерсенна, лишенный многих недостатков, присущих другим генераторам, таких как малый период, предсказуемость, легко выявляемая статистическая зависимость [14–17].

В имитационной модели не рассматриваются поры, размеры которых меньше размеров элементарной ячейки.

Масса элементарной ячейки образца определяется по формуле

$$m_{i,j,k} = a^3 \rho_{i,j,k}, \quad (1)$$

где a — размер грани элементарной ячейки [м]; $\rho_{i,j,k}$ — плотность i, j, k -й элементарной ячейки [кг/м³].

Масса образца вычисляется по формуле без учета изменения линейных размеров образца:

$$M = \sum_{i=1, j=1, k=1}^{\frac{\Delta x}{a}, \frac{\Delta y}{a}, \frac{\Delta z}{a}} m_{i,j,k}, \quad i = 1, 2, \dots, \Delta x, \quad j = 1, 2, \dots, \Delta y, \quad k = 1, 2, \dots, \Delta z, \quad (2)$$

где $m_{i,j,k}$ — масса i, j, k -й элементарной ячейки [кг], причем шаг разбиения кратный всем линейным размерам образца.

Как упоминалось выше, ядерные энергетические системы IV поколения эксплуатируются в диапазоне температур от 600 до 1000 °С [11], данная имитационная модель рассматривается в диапазоне температур от 400 до 800 °С, что соответствует диффузному режиму, который описан в работах [3, 18]. Особенностью данного режима является равномерное распределение окислителя по объему, так как скорость реакции меньше скорости диффузии окислителя в глубь образца [8].

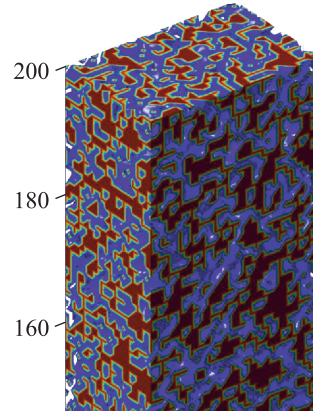


Рис. 5 (цветной в электронной версии). Компьютерная модель графита: наполнитель и связующее (увеличено)

Уменьшение массы ячейки образца в результате окисления рассчитывается по формуле

$$\frac{dm_{i,j,k}}{dt} = (1 - \xi(m_{i,j,k}))K_g \sum_{h=-1, l=-1, \chi=-1}^{1,1,1} \xi(m_{i+h, j+l, k+\chi}), \quad (3)$$

где $\xi(m) = \begin{cases} 0, & |m| > 0 \\ 1, & m = 0 \end{cases}$ — единичная импульсная функция; $K_g = K(C_0)^n S$ — скорость окисления [кг/с]; K — константа реакции, температурная зависимость которой подчиняется уравнению Аррениуса [кг/(м²·с)] [12]: $K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$; K_0 — функция свойств графита, которая характеризуется степенью кристалличности материала и его пористостью [кг/(м²·с)]; E_a — энергия активации поверхности [Дж]; R — газовая постоянная [м²·кг/(с²·К·моль)]; T — температура [К]; C_0 — концентрация окислителя вблизи поверхности; n — порядок реакции (n зависит от многих факторов, в том числе от режима окисления и анизотропии, и принимает значения от 0,5 до 3) [24]; S — реакционная поверхность (площадь одной элементарной ячейки $S = a^2$) [м²], причем при выходе за диапазон матрицы масс ячеек v , когда индекс равен 0 или размер больше матрицы в соответствующем измерении, $m_{i,j,k}$ равняется нулю. Скорость изменения массы образца вычисляется путем суммирования изменения массы по всем ячейкам образца:

$$\frac{dM}{dt} = \sum_{i=1, j=1, k=1}^{\frac{\Delta x}{a}, \frac{\Delta y}{a}, \frac{\Delta z}{a}} \frac{dm_{i,j,k}}{dt}. \quad (4)$$

Имитационная модель построена в предположении, что внутренние поры образца содержат окислитель и окисляют внутренние ячейки с той же скоростью, что и внешний окислитель. Задание плотности ячейки $\rho_{i,j,k}$, массы ячейки $m_{i,j,k}$ выполняется по формулам (1), (2) соответственно.

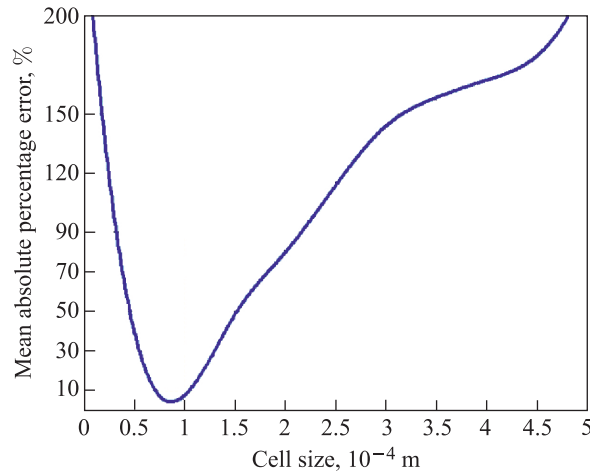


Рис. 6. Средняя абсолютная процентная ошибка имитационной модели окисления графита

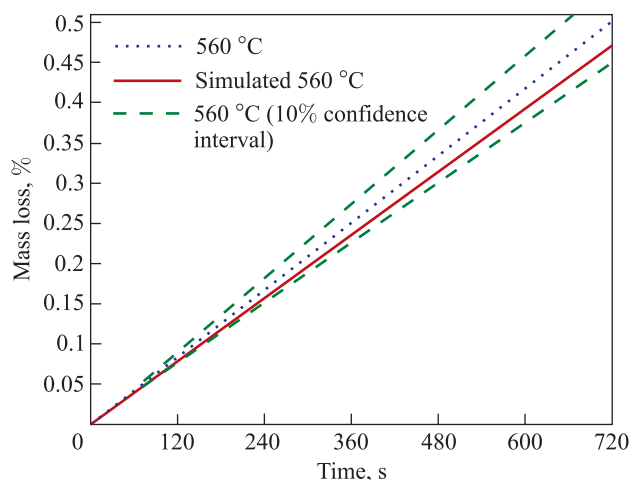


Рис. 7. Зависимость убыли массы образца графита от времени при размере элементарной ячейки 0,0001 м

Для определения ошибки модели относительно размеров элементарной ячейки было проведено численное моделирование окисления образца графита при температуре 560 °С (рис. 6, 7). Расчет ошибки моделирования выполнялся с использованием средней абсолютной процентной ошибки MAPE (от англ. Mean Absolute Percentage Error) [22], которая показывает, насколько велики ошибки моделирования в сравнении с экспериментальными данными значениями ряда:

$$\text{MAPE} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \frac{|Y_t - \hat{Y}_t|}{Y_t} \cdot 100, \quad (5)$$

где n — количество измерений; Y_t — данные эксперимента [24]; \hat{Y}_t — данные моделирования.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что ошибка при уменьшении размеров элементарной ячейки до 0,0001 м составляет около 7%, однако при дальнейшем уменьшении размера наблюдается рост ошибки, связанный с тем, что разработанная имитационная модель не учитывает мезо- и наномасштабные явления, которые начинают играть существенную роль [20, 21] при размерах, сопоставимых с длиной свободного пробега молекулы [23]. Таким образом, областью применения разработанной имитационной модели с ошибкой 7% является дискретизация образца, соизмеримая с 0,0001 м.

АПРОБАЦИЯ ИМИТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Апробация имитационной модели проводилась с использованием математического статистического аппарата [19] в среде математического пакета Octave 3.6.4. Моделировался процесс окисления образца ядерно-чистого графита марки ГМЗ (как модельного материала), который имеет такие характеристики: плотность 1850 кг/м³, пористость 20%, гранулометрический состав (см. таблицу) [12]; линейные размеры образца:

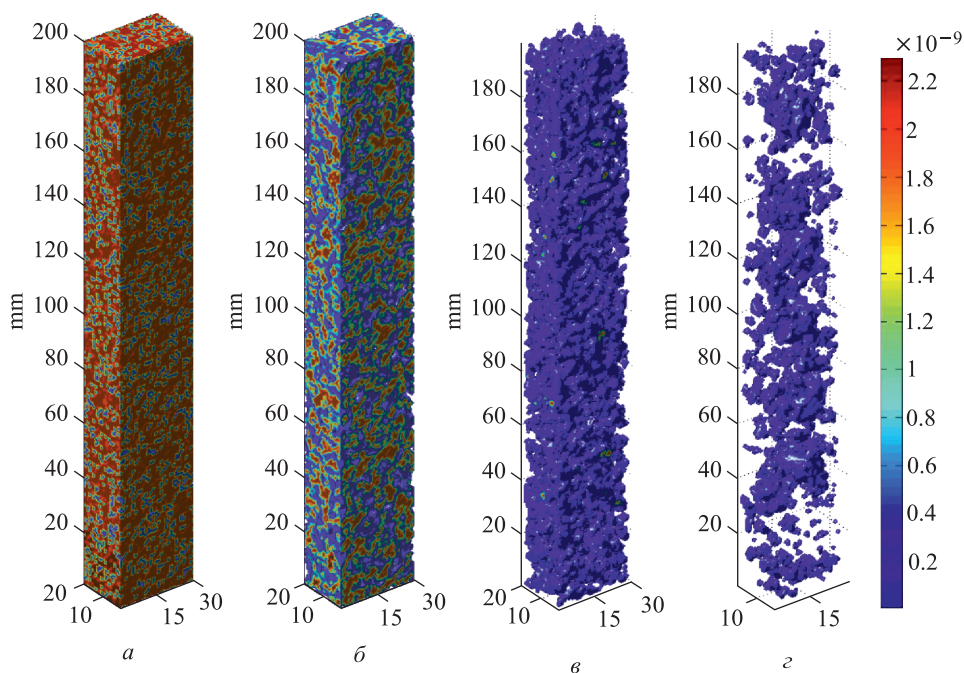


Рис. 8. Вид образца графита марки ГМЗ при окислении в среде с концентрацией окислителя 10 % O_2 при температуре $560^\circ C$: *а*) начальное состояние; *б*) через 10 сут; *в*) через 20 сут; *з*) через 30 сут (справа приведена шкала изменения массы элементарной ячейки)

ширина 0,002 м, длина 0,003 м, высота 0,02 м, шаг разбиения образца на кубические элементарные ячейки с заданной длиной ребра — 0,0001 м. Параметры процесса окисления: температура $560^\circ C$, концентрация окислителя 10 % O_2 , скорость окисления $K_g = 10^{-7}$ кг/с, продолжительность процесса 30 сут.

Анализ результатов моделирования (рис. 8) показывает наличие динамики окисления образца, причем существенные структурные изменения наблюдаются через 10 сут, через 20 сут образец теряет свойства несущей конструкции, а после 30 сут происходит полное разрушение образца. Причем следует отметить, что моделирование с учетом пористости образца позволило учесть нелинейность и стохастичность процесса окисления графита. Как видно из рис. 8, *з*, учет при моделировании проникновения окислителя в глубь образца оказывает существенное влияние на процесс разрушения, так как окисление происходит не только по внешним поверхностям, но и по всему объему образца.

Полученные результаты моделирования с использованием разработанной имитационной модели хорошо коррелируют с экспериментальными результатами, полученными в работе [24].

ВЫВОДЫ

Проведены теоретические исследования, и разработана имитационная модель окисления ядерно-чистого графита, учитывающая пористость, фракционность, диффузию окислителя и плотность образца для окисления в режиме химической кинетики, который находится в диапазоне температур $400\text{--}800^\circ C$.

Полученные результаты исследований были апробированы при моделировании окисления при высокой температуре ядерно-чистого графита марки ГМЗ, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eung S. Kim, No H. C.* Experimental Study on the Oxidation of Nuclear Graphite and Development of an Oxidation Model // *J. Nucl. Materials*. 2006. V. 349, Nos. 1–2. P. 182–194.
2. *Blanchard A.* Irradiation Damage in Graphite Due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems // *IAEA-TECDOC-1154*. 2003. P. 207–213.
3. *El-Genk M. S., Tournier J.-M. P.* Comparison of Oxidation Model Predictions with Gasification Data of IG-110, IG-430 and NBG-25 Nuclear Graphite // *J. Nucl. Materials*. 2012. V. 420, Nos. 1–3. P. 141–158.
4. *Badenhorst H., Rand B., Focke W. W.* Modelling of Natural Graphite Oxidation Using Thermal Analysis Techniques // *J. Therm. Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 99, No. 1. P. 211–228.
5. *Cornwall W. S.* Wigner Stresses: United Kingdom Atomic Energy Authority, TRG Report 40(R). 1962. 133 p.
6. *Lasithiotakisa M., Marsden B. J., Marrow T. J.* Application of an Independent Parallel Reactions Model on the Annealing Kinetics of BEPO Irradiated Graphite // *J. Nucl. Materials*. 2012. V. 427. P. 95–109.
7. *Li H., Fok A. S. L., Marsden B. J.* An Analytical Study on the Irradiation-Induced Stresses in Nuclear Graphite Moderator Bricks // *J. Nucl. Materials*. 2008. V. 372. P. 164–170.
8. *Lee J. J., Tushar K. G., Sudarshan K. L.* Oxidation Rate of Nuclear-Grade Graphite NBG-18 in the Kinetic Regime for VHTR Air Ingress Accident Scenarios // *J. Nucl. Materials*. 2013. V. 438, Nos. 1–3. P. 77–87.
9. *Wichner R. P., Burchell T. D., Contescu C. I.* Penetration Depth and Transient Oxidation of Graphite by Oxygen and Water Vapor // *J. Nucl. Materials*. 2009. V. 393, No. 3. P. 518–521.
10. *Badenhorst H., Focke W.* Comparative Analysis of Graphite Oxidation Behavior Based on Microstructure // *J. Nucl. Materials*. 2013. V. 442. P. 75–82.
11. *Davies M.* Qualification of Selected Graphites for a Future HTR // *Technical Meeting on High-Temperature Qualification of High Temperature Gas-Cooled Reactor Materials IAEA*. Vienna, 2014. 30 p.
12. *Гончаров В. В. и др.* Действие облучения на графит ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1978. 271 с.
13. *Островский В. С. и др.* Изменение пористости и проницаемости углеродного материала в процессе термической обработки // *Конструкционные материалы на основе графита: Сб. тр. №3*. М.: Металлургия, 1967. С. 204–208.
14. *Кічор В. П. и др.* Економіко-статистичне моделювання і прогнозування / Видавництво Нац. університету «Львівська політехніка». Львів, 2007. 156 с.
15. *Matsumoto M., Nishimura T.* Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudorandom Number Generator // *ACM Trans. on Modeling and Comp. Simulation*. 1998. V. 8, No. 1. P. 3–30.
16. SIMD-Oriented Fast Mersenne Twister (SFMT): Twice Faster Than Mersenne Twister. <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/m-mat/MT/SFMT/index.html>.
17. *Tor R.* Collusion-Secure Fingerprinting. A Simulation of the Boneh and Shaw Scheme. Coding Theory and Cryptography. http://www.ii.uib.no/~georg/coding/Students/Tor/collusion_secure_fp.pdf.

18. *Badenhorst H.* Graphite Oxidation // DST Chair in Carbon Materials and Technol. 2009. 38 p.
19. *Одейчук А. М., Гуд А. Ю.* Імітаційна модель для дослідження гетероскедастичних часових рядів в інформаційних системах // Вісник Академії митної служби України. 2010. № 1. С. 102–110.
20. *Морозов Н. Ф., Гольдштейн Р. В., Городцов В. А.* Моделирование механического поведения наноструктурных образований / Санкт-Петербургский гос. ун-т, Ин-т проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН. М., 2009. 35 с.
21. *Лобасов А. С., Минаков А. В.* Компьютерное моделирование тепломассообменных процессов в микроканалах с использованием CFD-пакета σ -Flow // Комп. исслед. и моделирование. 2012. Т. 4, № 4. С. 781–792.
22. *Одейчук А. Н.* Обобщенный критерий эффективности моделей прогнозирования временных рядов в информационных системах // Біоніка інтелекту: наук.-техн. журн. 2009. № 1(70). С. 113–119.
23. Процессы микро- и нанотехнологии // Учебно-метод. комплекс по дисциплине СПбГЭТУ. СПб., 2010. 266 с.
24. *Gregg S. J., Tyson R. F. S.* The Kinetics of Oxidation of Carbon and Graphite by Oxygen at 500–600 °C // Carbon. 1965. V. 3, No. 1. P. 39–42.

Получено 1 апреля 2014 г.