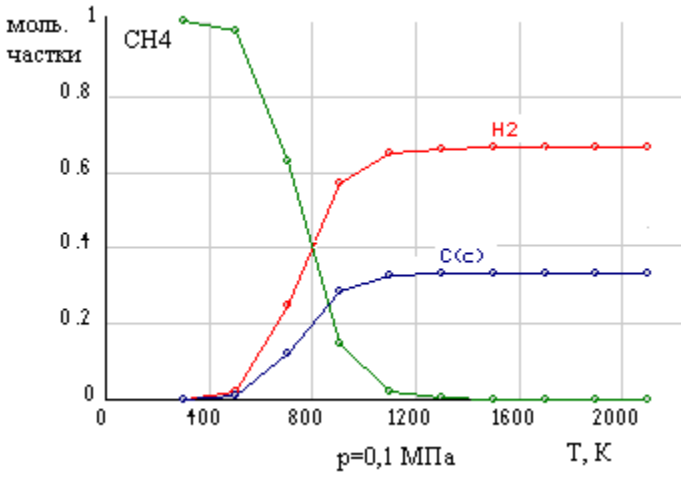
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГАЗУ

Цикл наукових праць
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих вчених

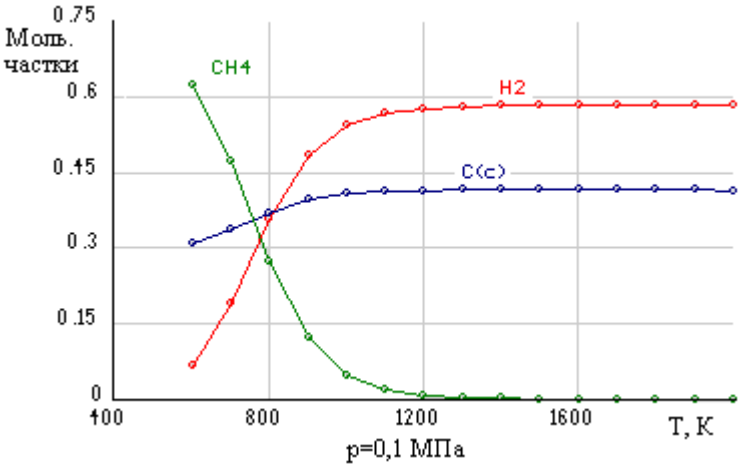
Термохімічні процеси у високотемпературному електротермічному псевдозрідженому шарі

СІМЕЙКО Костянтин Віталійович – кандидат технічних наук, докторант,
старший науковий співробітник (за сумісництвом)

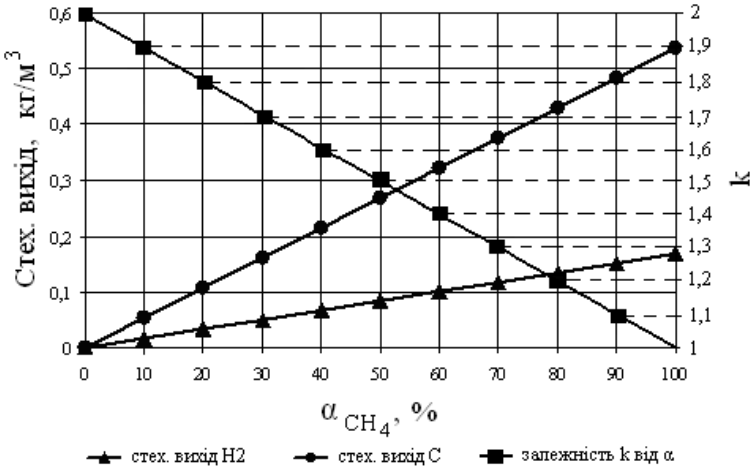
Київ - 2020



а



б



в

Рис.1 Рівноважний склад продуктів процесу піролізу а-метану,б- суміші вуглеводнів на основі пропану, в-залежність стехіометричного виходу вуглецю, водню та коефіцієнту збільшення об’єму від ступеня конвертування метану

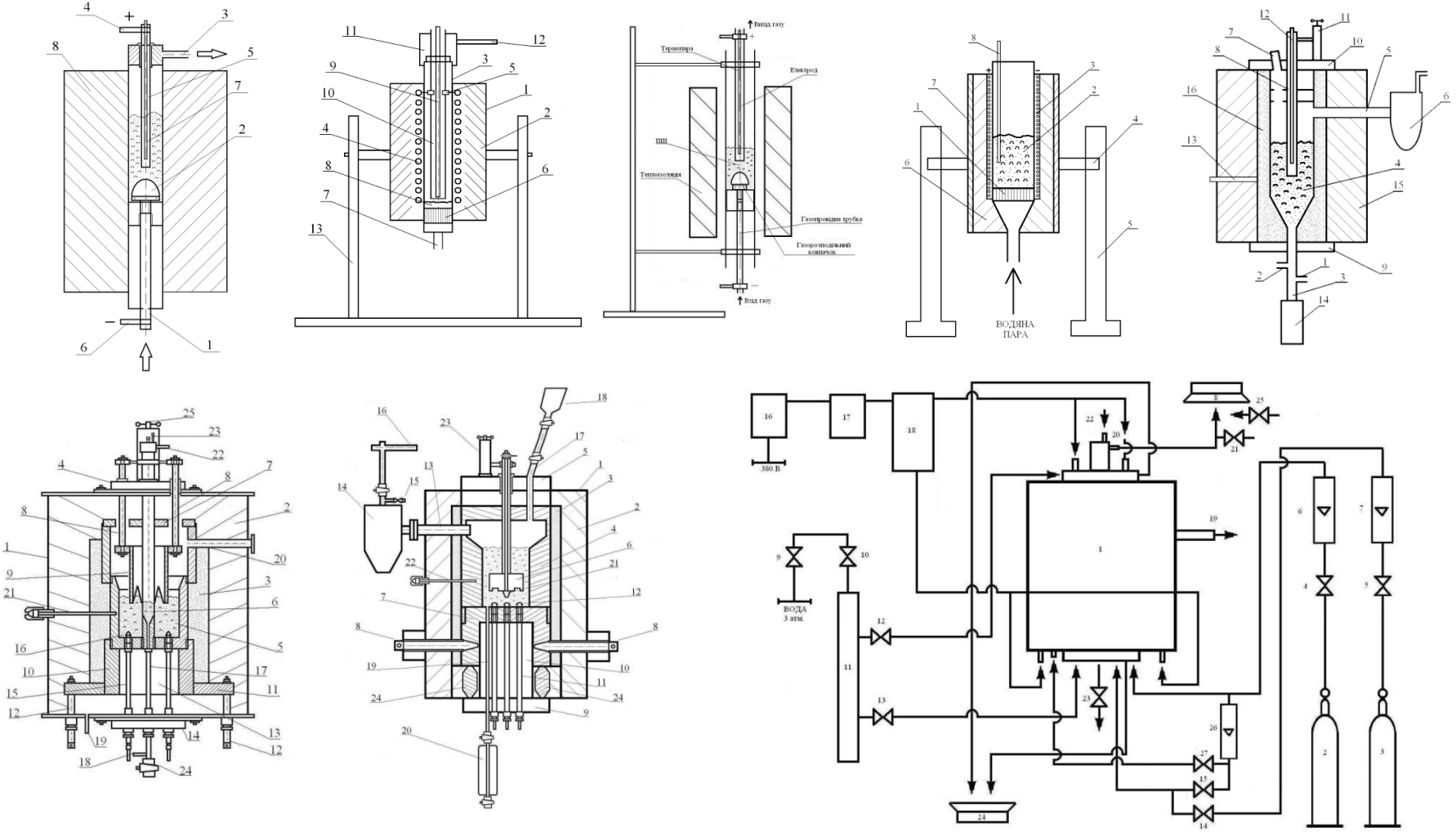
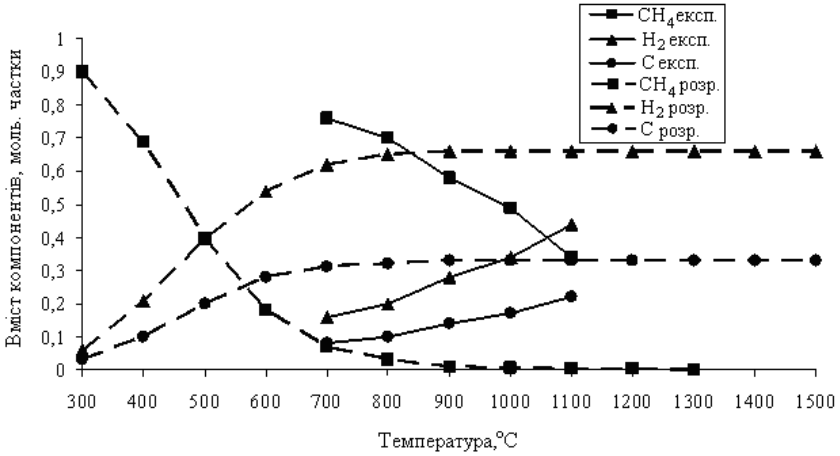
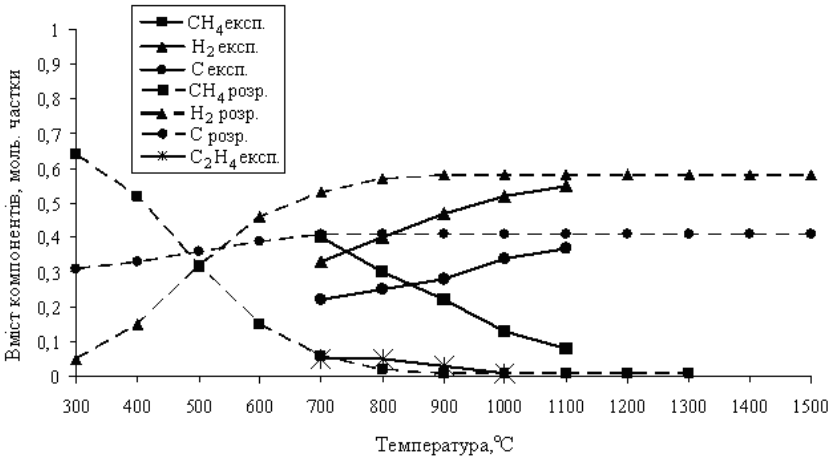


Рис. 2. Схеми основних реакторів які використовувались для дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ та принципова технологічна схема типового процесу у ЕТПШ

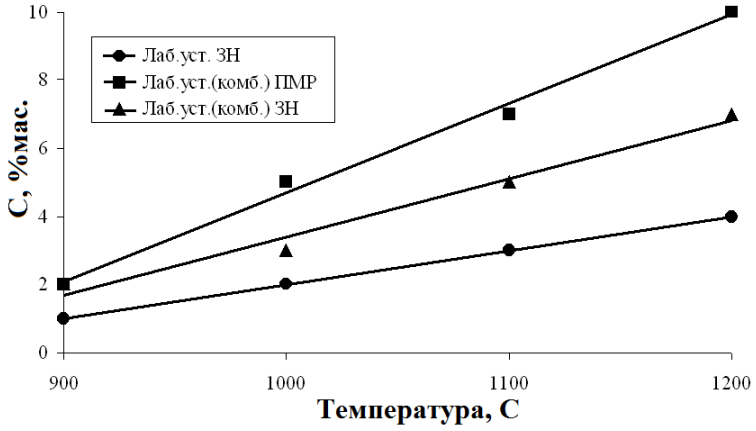
Рис. 3. Зовнішній вигляд основних реакторів які використовувались для дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ



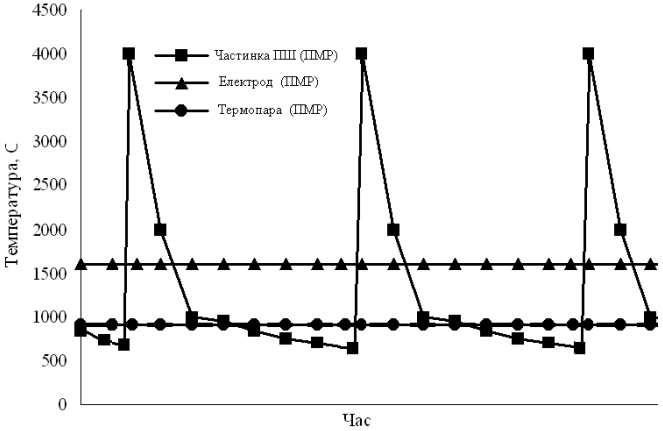
а



б



в



г

Рис. 4 а, б - Залежність вмісту компонентів скидного газу та утвореного вуглецю від температури: а - піроліз метану, б - піроліз суміші вуглеводневих газів на основі пропану; в- залежність вмісту піровуглецю на частиках кварцевого піску від температури та способу нагрівання; г- припущення щодо розподілу температур в реакційній зоні

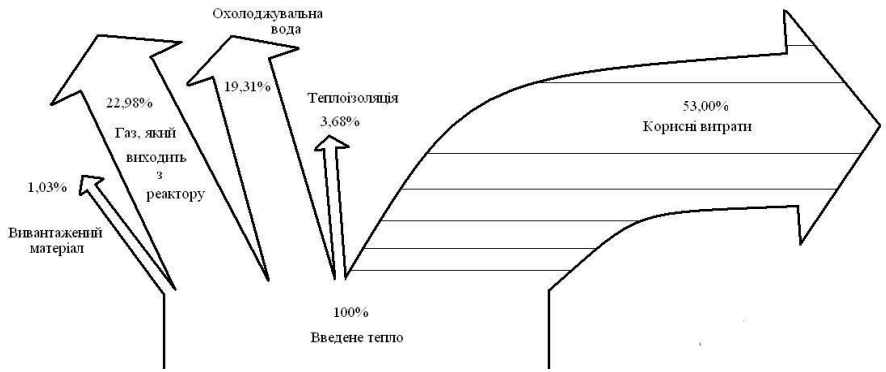


Рис. 5 Тепловий баланс пілотної установки

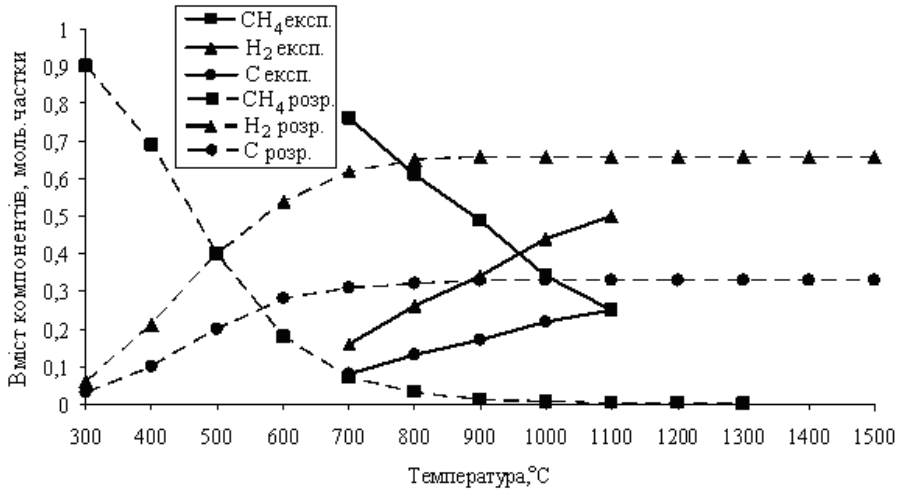


Рис. 6 Залежність вмісту компонентів скидного газу від температури під час піролізу метану на пілотній установці

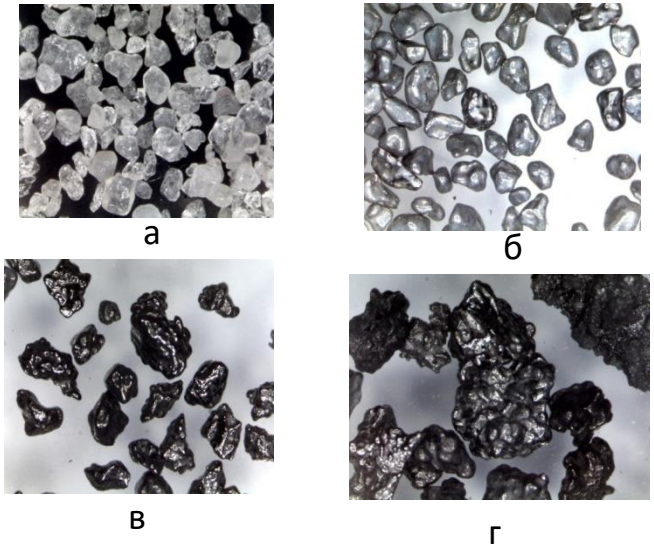


Рис. 7. Частинки капсульованого піровуглецем кварцевого піску а-чистий, б-30% С , в-70% С, г-90% С.

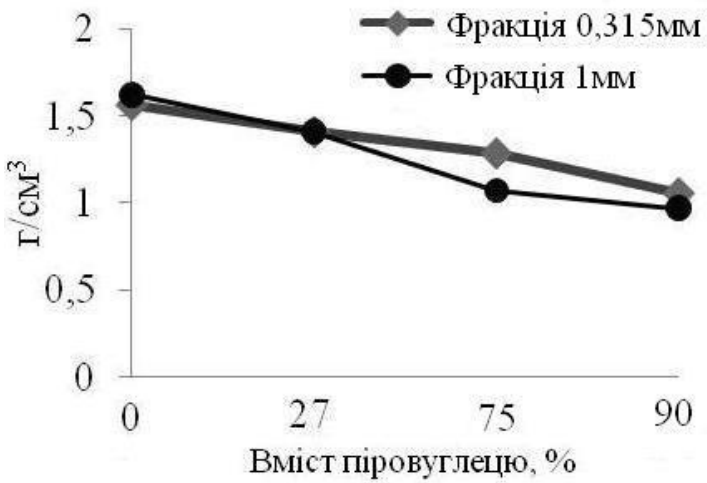
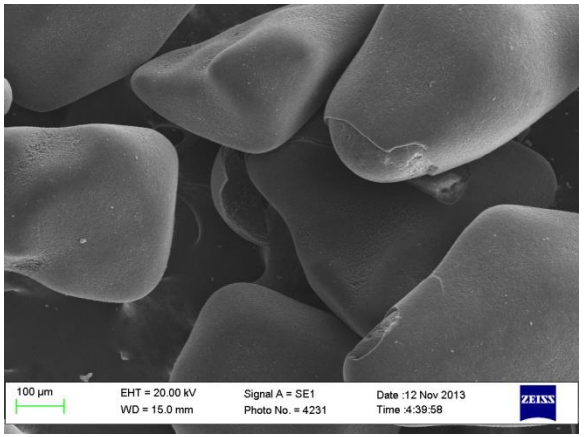
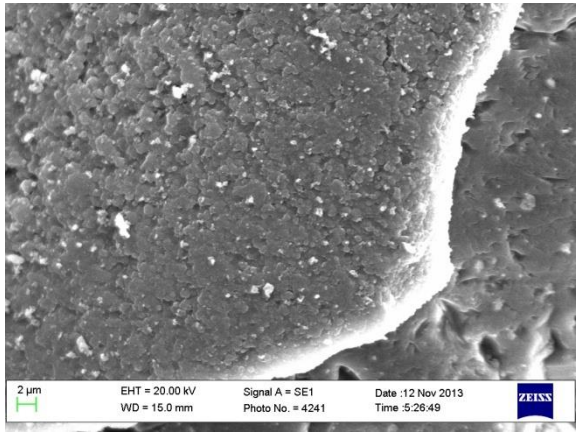


Рис.8 Залежність зміни насипної густини від вмісту піровуглецю

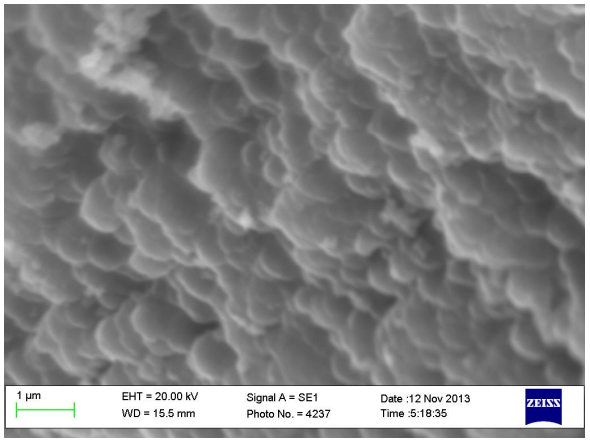
Зовнішнє нагрівання, (лаб. уст), C=1,6%$_{мас}$



а

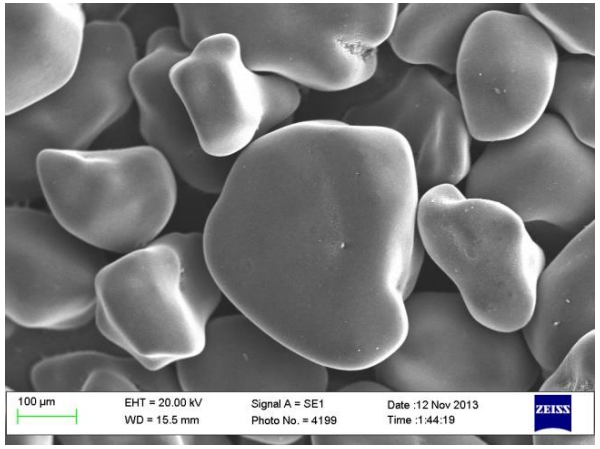


б

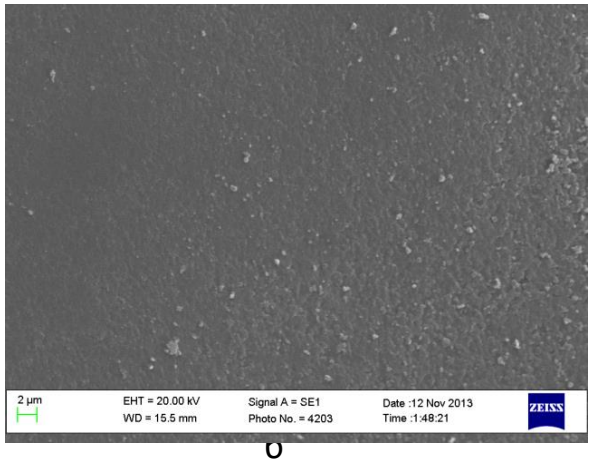


в

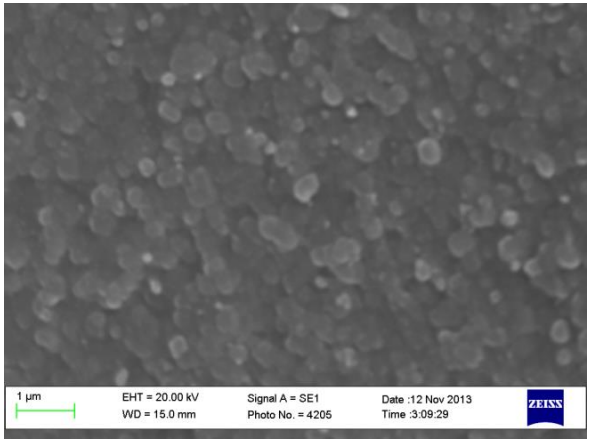
Вплив ПМР, (пілотна уст), C=33%$_{мас.}$



а



б



в

Рис. 9. Частинки капсульованого піровуглецем кварцевого піску.

Верхня частина: Зовнішній нагрів (лаб.уст.), C=1,6%$_{мас.}$: а ×250, б ×5000, в ×30000

Нижня частина: Вплив ПМР (пілотна уст.), C=33%$_{мас.}$ а ×300, б ×5000, в ×30000

Таблиця 1

Аналіз вмісту домішок у одержаних матеріалах

Елемент	Чистий пісок, %мас.	Пісок з 1% піровуглецю, (лаб.уст.) %мас.	Пісок з 33% піровуглецю, %мас.	Пісок з 97% піровуглецю, %мас.	Піровуглець з термопари (лаб.уст.)	Пірографіт з електроду, %мас.
Mn	0,0003	0,0004	0,0003	0,0005	-	0,02
Ni	0,0002	0,0005	0,0005	0,0006	-	0,02
Co	-	-	-	-	-	0,0003
Ti	0,02	0,0008	0,006	0,005	-	0,03
V	-	0,0002	0,0002	-	-	0,0002
Cr	0,0003	0,0004	0,0001	0,0002	-	0,02
Mo	0,0002	0,0004	0,0003	-	-	0,0005
Zr	0,008	0,006	0,004	0,005	-	0,01
Nb	0,0005	-	-	-	-	0,002
Cu	0,001	0,001	0,008	0,03	-	0,05
Pb	-	-	-	-	-	0,2
Ag	-	-	-	-	-	0,0001
Bi	-	-	-	-	-	0,0005
Zn	-	-	0,004	-	-	0,005
Sn	-	-	-	-	-	0,1
Ge	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	0,003	-	0,003
Fe	~0,01	-	-	0,03	0,00002	~1
Al	0,005	-	-	0,001	0,00003	0,05
Ca	-	-	-	0,003	-	0,03
Na	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	0,00006	-
Be	-	-	-	-	-	-

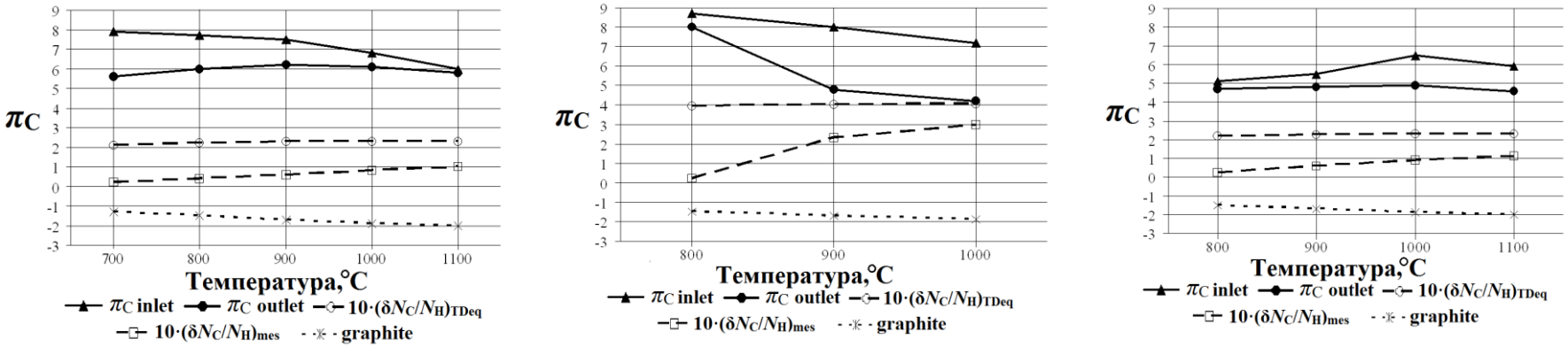


Рис.10. Вуглецевий потенціал π_C газової суміші при вході в реактор («inlet») і при виході з реактору («outlet»), вуглецевий потенціал графіту («graphite») та відповідні кількості утвореного твердого вуглецю, як виміряного («mes»),так і обчисленого («TDeq») за умови термохімічної рівноваги в системі «газова суміш – графіт» для сумішей: а- метан, лаб. уст. (ЗН), б- суміш вуглеводневих газів на основі пропану, лаб. уст. (ЗН), в- метан, пілотна уст. (Вплив ПМР).

$$ef_C = \frac{\delta N_{C,mes}}{\delta N_{C,TDeq.}} \qquad (14)$$

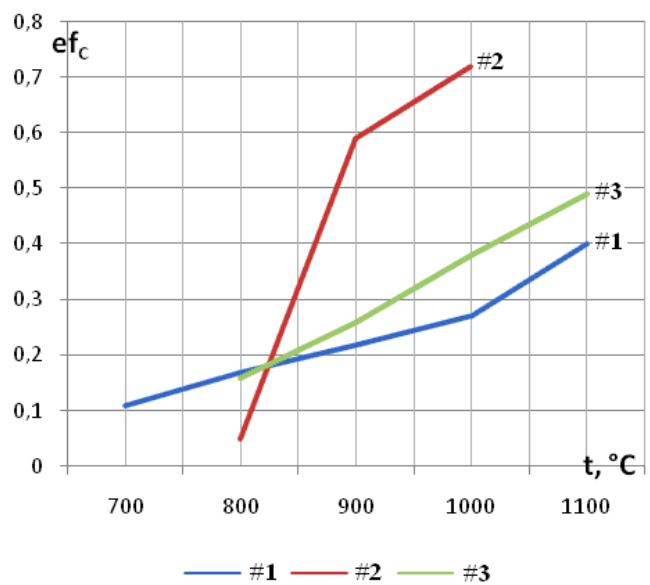
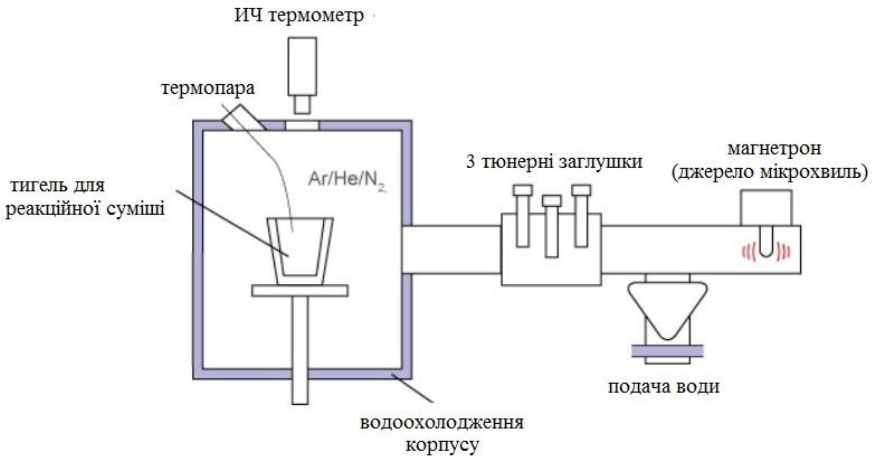


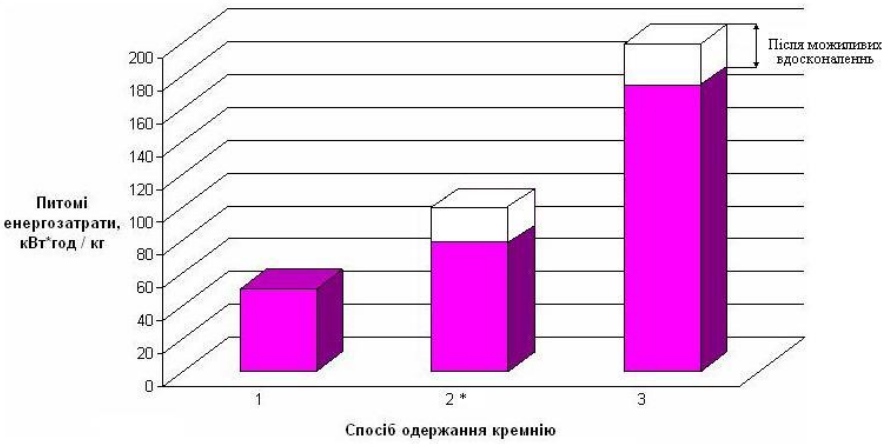
Рис. 1'. Ефективність процесу утворення твердого вуглецю з газової суміші вуглеводнів як функція температури для сумішей: #1- метан, лаб. уст. (ЗН), #2- суміш вуглеводневих газів наоснові пропану, лаб. уст. (ЗН), #3- метан, пілотна уст. (Вплив ПМР).



а

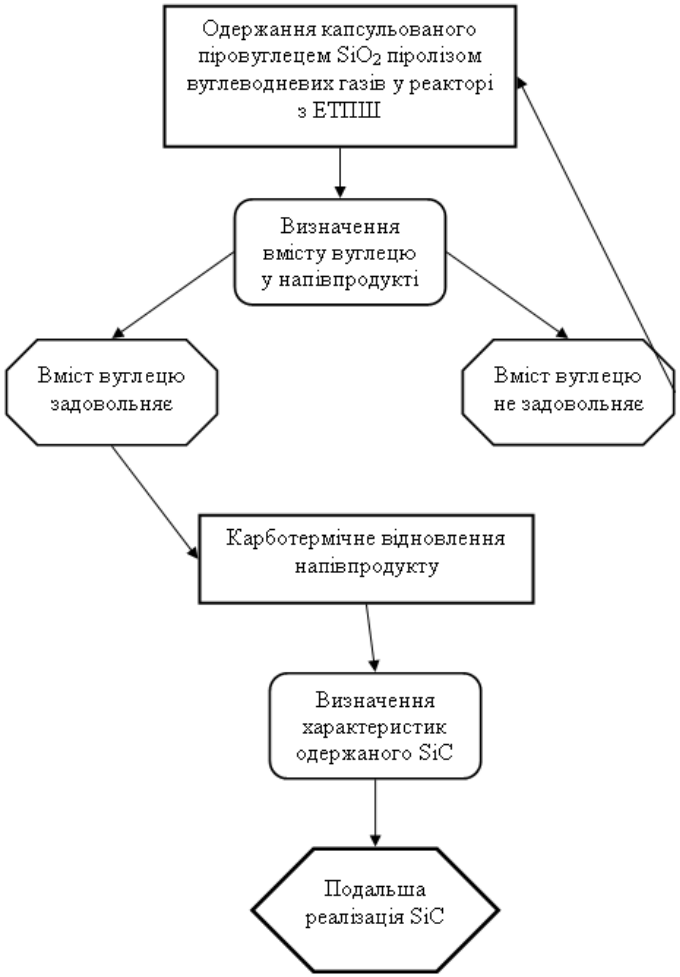
б

в



г

Рис. 12 а,б- схема та зовнішній вигляд печі з мікрохвильовим нагрівом, JPM Silicon GmbH, (Braunshweig, Німеччина); в- зразки одержаного кремнію; г-порівняння теоретичних можливостей досягнення мінімальних питомих енергозатрат: 1-капсулювання піровуглецем оксиду кремнію + карботермічне відновлення в печі з мікрохвильовим нагрівом, 2-відновлення оксиду кремнію в плазменному середовищі, 3-Сіменс-процес.



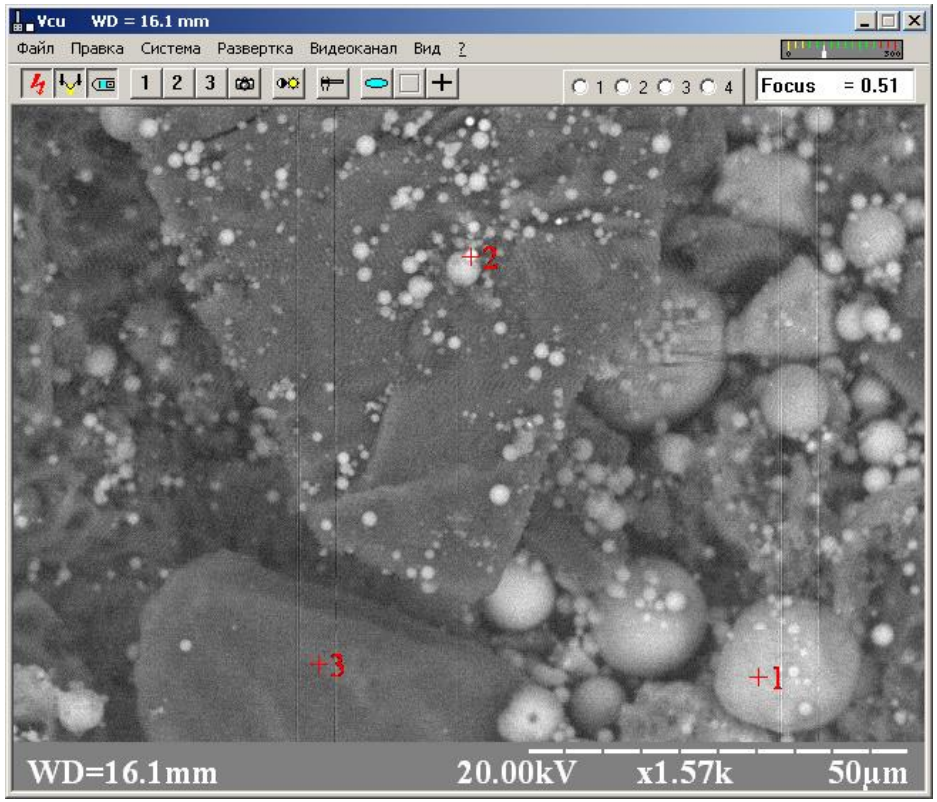
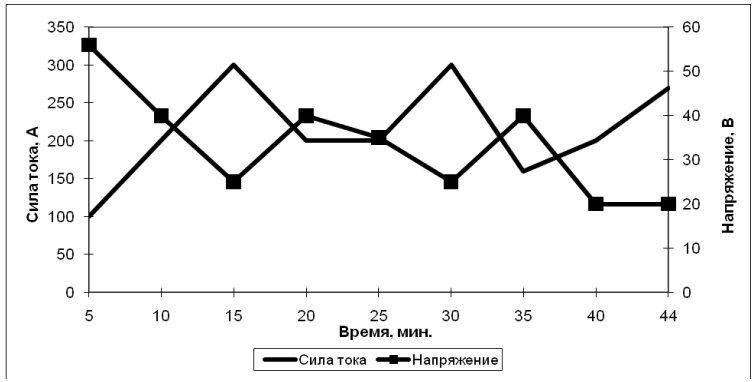
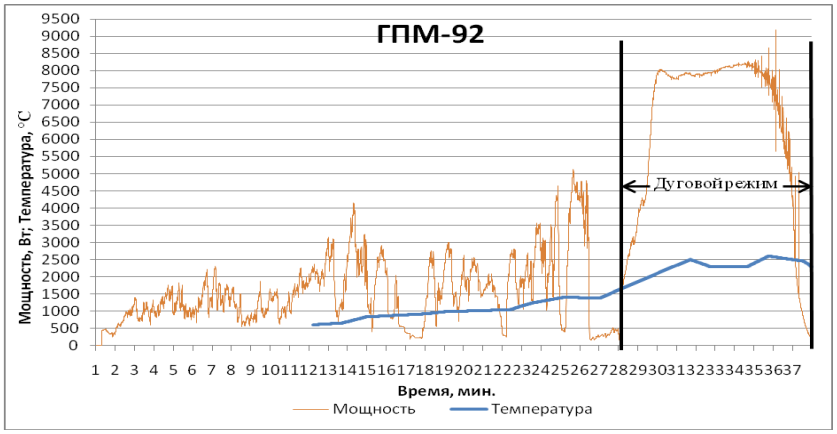
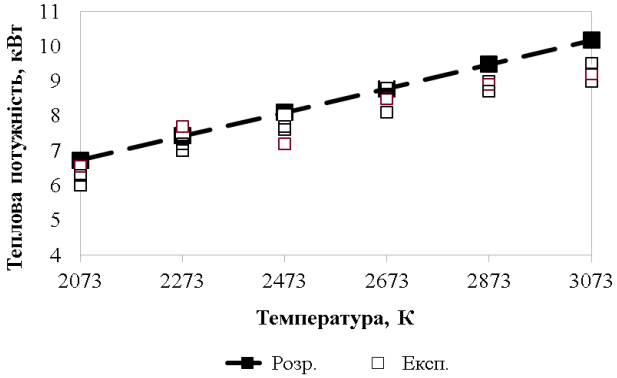


Рис. 13. Спрощена блок-схема двохстадійної організації процесу одержання чистого карбіду кремнію та зразок одержаного карбіду







	2073 К	2273 К	2473 К	2673 К	2873 К	3073 К
Nu	34,06	33,31	32,61	32,01	31,45	30,94
Re	2542	2419	2307	2215	2129	2053
St	0,0024	0,0025	0,0026	0,0027	0,0028	0,0029
Pe	14,191	13,324	12,542	11,855	11,232	10,668

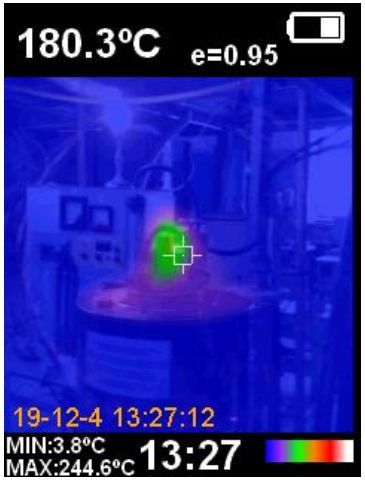


Рис. 14. Основні електрофізичні та теплофізичні характеристики процесу очищення природного графіту

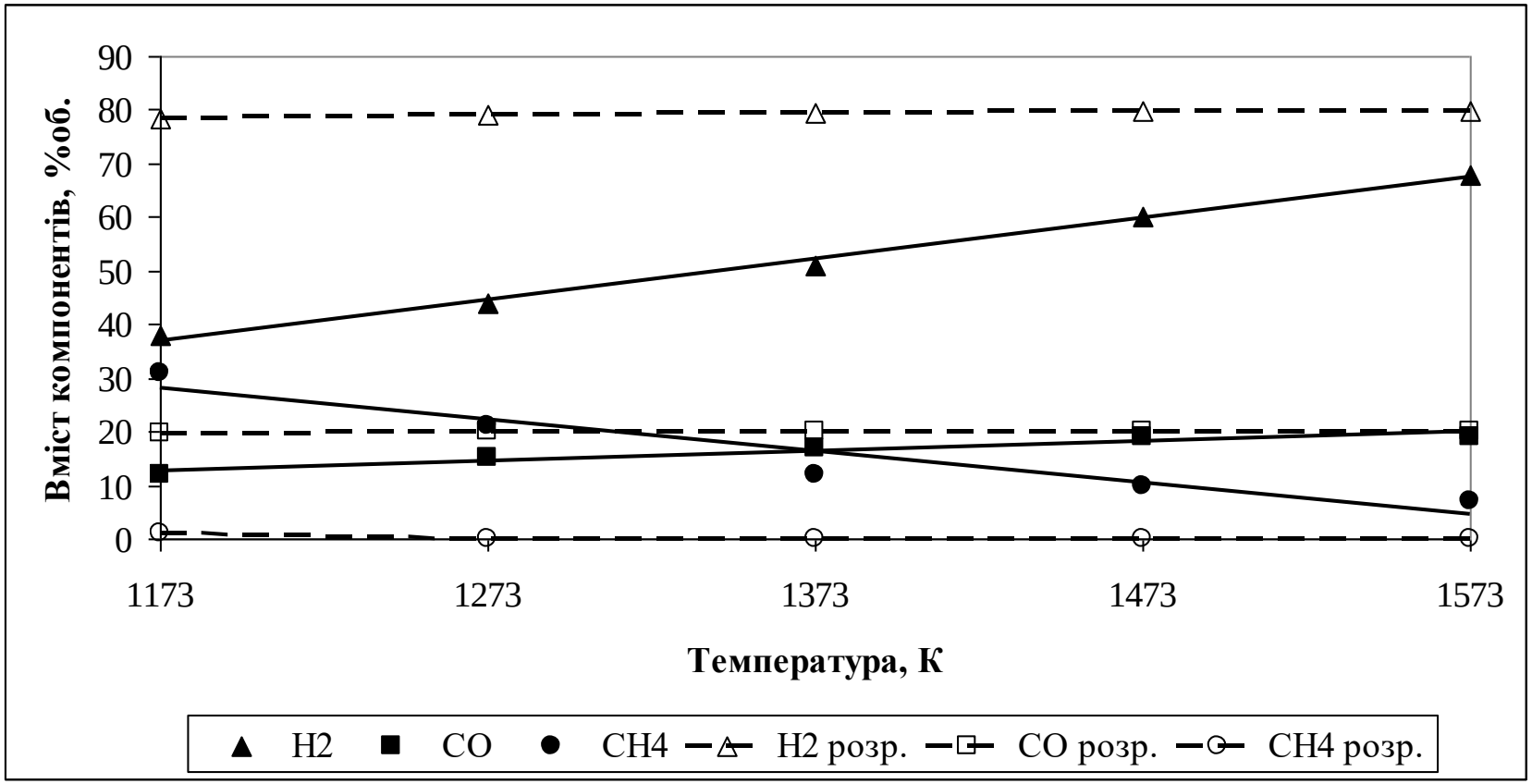


Рис. 15. Співставлення експериментальних результатів повітряної конверсії природного газу у ЕТПШ з розрахунковими

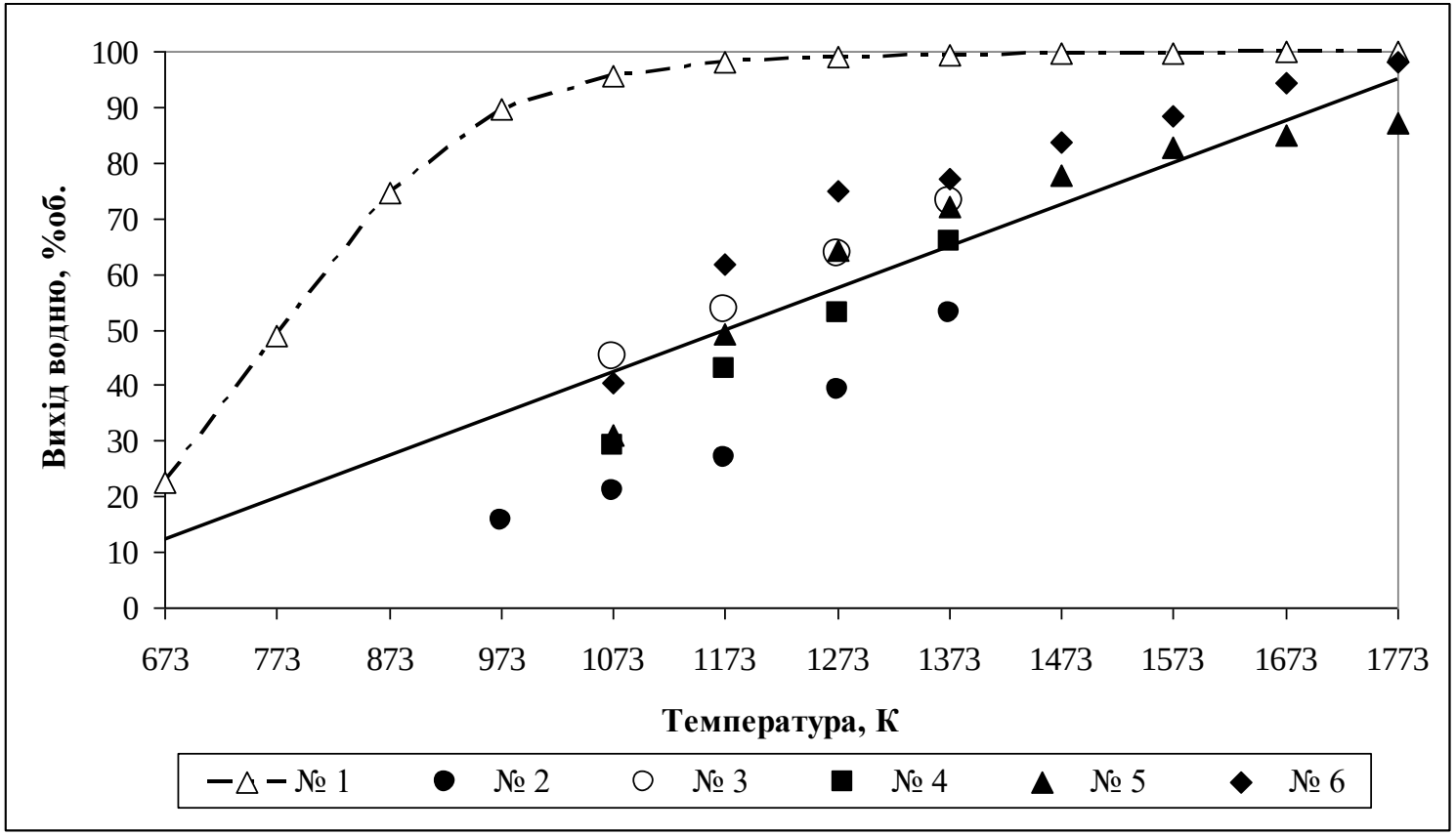
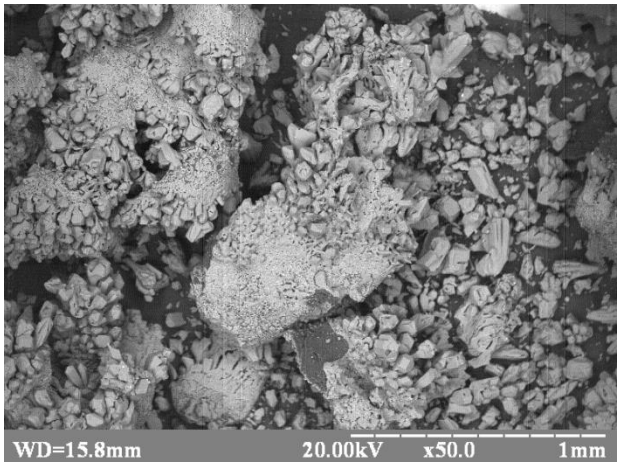
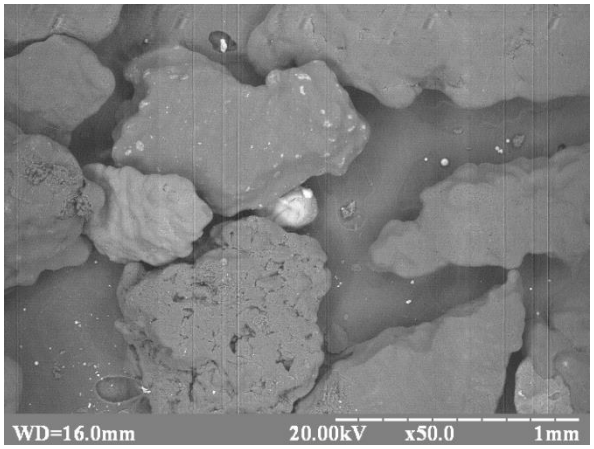


Рис. 16. Залежність виходу водню від параметрів піролізу вуглеводневоневих газів у ЕТПШ

1- розрахункові дані; 2- метан, кварцевий пісок лабораторна установка з зовнішнім нагріванням; 3- пропан-бутанова суміш, кварцевий пісок, лабораторна установка з зовнішнім нагріванням; 4- метан, кварцевий пісок, пілотна установка; 5- метан, графіт (фракція 0,14–0,25), лабораторна установка з класичним ЕТПШ; 6- метан, графіт (фракція 0,07-0,14) лабораторна установка з класичним ЕТПШ.





а б

Рис.17. Зольний залишок вугільної ТЕЦ: а- вихідний матеріал, б-покритий піропіровуглецем (вміст піровуглецю 13 %мас).

Значення іонізуючого випромінювання

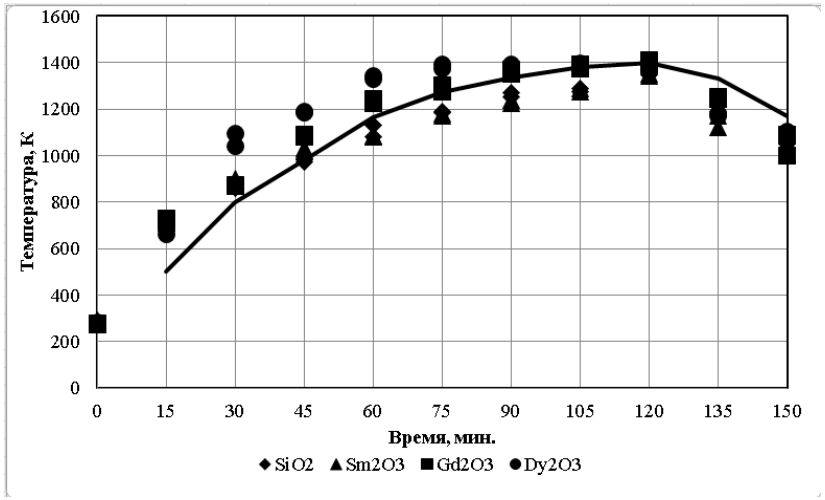
	α- активність, cps	β- випромінювання, частинок на см^2/с	γ- випромінювання, мкЗв/год
Вихідна зола	$7{,}78 \cdot 10^{-3}$	10-14	Фонові значення
Зола покрита піровуглецем (вміст піровуглецю 13%мас)	$5{,}56 \cdot 10^{-3}$	6-8	Фонові значення

Формула розрахунку кількості теплоти яку необхідно внести в реактор для проведення процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу

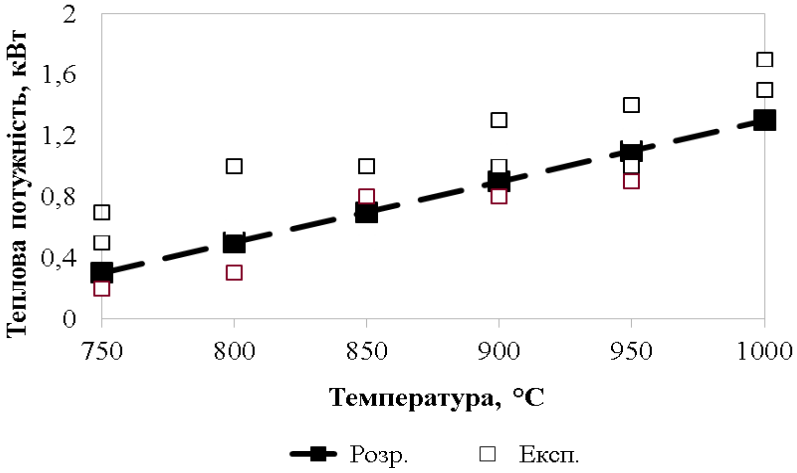
$$Q_{0розрх} = (G_{ГФ\ ПШ} \cdot \rho_{ГФ\ ПШ}(T) \cdot C_{ГФ\ ПШ}(T) \cdot [T_{реакц} - T_{пл0}] \cdot k) + (G_{ГФ\ ПШ} \cdot \rho_{ГФ\ ПШ}(T) \times$$
$$\times C_{ГФ\ ПШ}(T) \cdot T_{реакц} \cdot k) + \sum (G_{р.п} \cdot \rho_{р.п}(T) \cdot \Delta H_{298р.п}) \cdot k +$$
$$+ \frac{m_{ТФ\ ПШ} \cdot C_{ТФ\ ПШ}(T) \cdot (T_{реакц} - T_{ТФ\ ПШ0})}{\tau} \cdot k + \frac{T_{реакц} - T_{н.с.}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}} + G_в \cdot \rho_в \cdot C_в \cdot (T_{в1} - T_{в0}) \cdot k,$$

де $G_{ГФПШ}$ – прогнозована витрата ГФПШ, $C_{ГФПШ}(T)$ – теплоємкість ГФПШ в залежності від температури процесу, $T_{ГФПШ0}$, – початкова температура ГФПШ, $\rho_{ГФПШ}(T)$ – густина ГФПШ в залежності від температури процесу, k – коефіцієнт переведення ккал/год у Вт, $Q_{0розр.}$ – розрахункова кількість необхідної кількості введеної теплоти, $G_{р.}$ – прогнозована витрата початкового реагенту, $\Delta H_{298р.}$ – теплота утворення початкового реагенту, $\rho_{р.}$ – густина початкового реагенту, індекс n – назва реагенту, $m_{ТФПШ}$ – маса ТФПШ, $C_{ТФПШ}(T)$ – теплоємність ТФПШ в залежності від температури процесу, $T_{ТФПШ0}$ – прогнозована початкова температура ТФПШ, τ – час перебування ТФПШ у реакційній зоні, $T_{зс0}$ – температура зовнішньої стінки реактору у початкових умовах, L_i – товщина шару теплоізоляції, λ_i – теплопровідність матеріалу теплоізоляції, F_i – площа поверхні шару теплоізоляції, індекс i – вказує на шар теплоізоляції, $G_в$ – прогнозована витрата води, $\rho_в$ – густина води, $C_в$ – теплоємкість води, $T_{в0}$ – початкова температура води, $T_{в1}$ – температура води на виході з реактору.

а

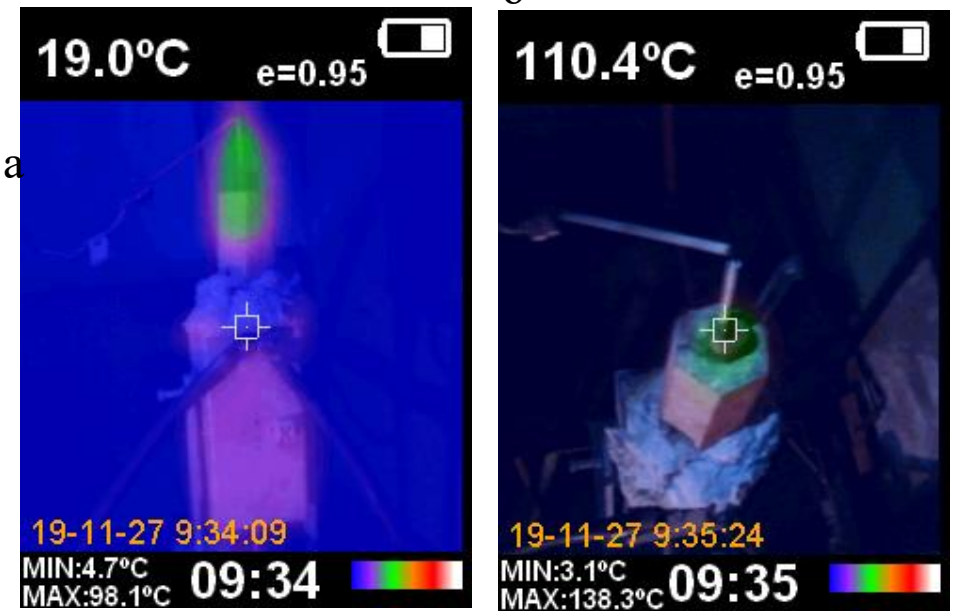


б



в

а



г

Рис. 18 Експериментальні дослідження процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на різні моделі мікротвелу: а- зовнішній вигляд моделей мікротвелі, б- динаміка нагрівання реактору ЕТПШ, в- співставлення результатів моделювання з експериментальними даними, г- тепловізорне дослідження.

ВИСНОВКИ

- У роботі одержано низку фундаментальних та прикладних результатів серед яких доведена ефективність технології пірокапсулювання саме за технологією піролізу вуглеводнів у електротермічному псевдозрідженому шарі (ЕТПШ) та визначений склад скидних газів в залежності від параметрів процесу. Теоретично і експериментально доведена можливість високотемпературного очищення природного графіту в електротермічному псевдозрідженому шарі. Результати досліджень дозволяють створити енергоефективну та екологічно чисту технологію очищення природного графіту до високих ступенів чистоти.
- Серед нових підходів, розроблена і реалізована методика розрахунку кількості вуглецю який виділяється газами у процесі піролізу для випадків коли неможливо виміряти кількість високотемпературних скидних газів. Вперше запропоновано метод визначення ефективності процесу утворення твердої фази який базується на співставленні термодинамічних вуглецевих потенціалів початкової і кінцевої сумішей газів та графіту.
- Результати циклу мають значення для атомної енергетики (створення мікротвелів, одержання карбіду кремнію), водневої енергетики (одержання водню), електротранспорту (очищення графіту), сонячної енергетики та електротехніки (одержання високочистого кремнію), спецметалургії (виробництво шихти для карботермічного відновлення термодинамічно стійких оксидів) та екології енергетики.

ВИСНОВКИ

- Порівняння з кращими вітчизняними і зарубіжними аналогами:
- ***Серед вітчизняних аналогів:*** У Національній металургійній академії (м. Дніпро) дослідження техніки електротермічного псевдозрідженого шару направлені на очищення вуглецевих матеріалів, а у представленому циклі робіт описано більш ширше використання даної техніки.
- ***Серед зарубіжних аналогів:*** У Інституті тепло- і масообміну НАН Білорусі проводяться дослідження з одержання карбіду кремнію у електротермічному псевдозрідженому шарі з використанням у якості відновника нафтового коксу та штучного графіту, які можуть вносити домішки у кінцевий продукт. Переваги способу одержання карбіду кремнію, описаного у циклі робіт, полягають у використанні у якості відновника піровуглецю (висока чистота якого досягається завдяки утворенню з газової фази), це обумовлює підвищення чистоти кінцевого продукту.
- Кількість публікацій за роботою: 50, в т.ч. в 1 колективна монографія. Згідно бази даних Scopus загальна кількість посилань на публікації автора, представлені в роботі, складає 1, h-індекс (за роботою) = 1; згідно бази даних Google Shcolar загальна кількість посилань - складає 39, h-індекс (за роботою) = 3. Отримано 8 патентів України. За даною тематикою захищена 1 кандидатська дисертація, готується до захисту у 2020 році 1 докторська дисертація (повідомлення про захист надіслано Департаменту атестації кадрів вищої кваліфікації Міністерства освіти та науки України, вих. лист № 97/021-48).