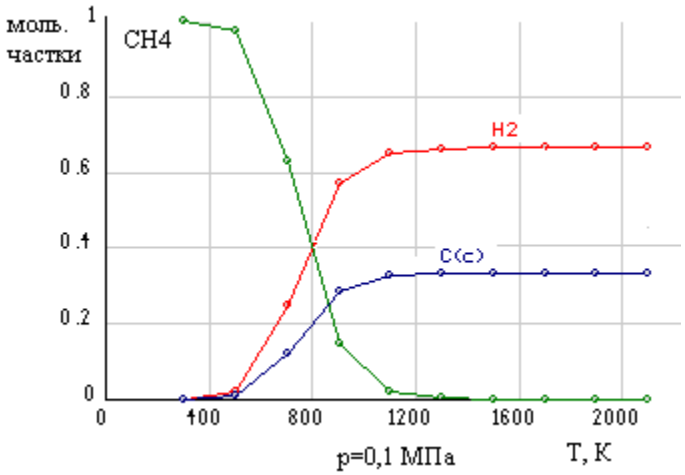
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГАЗУ

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

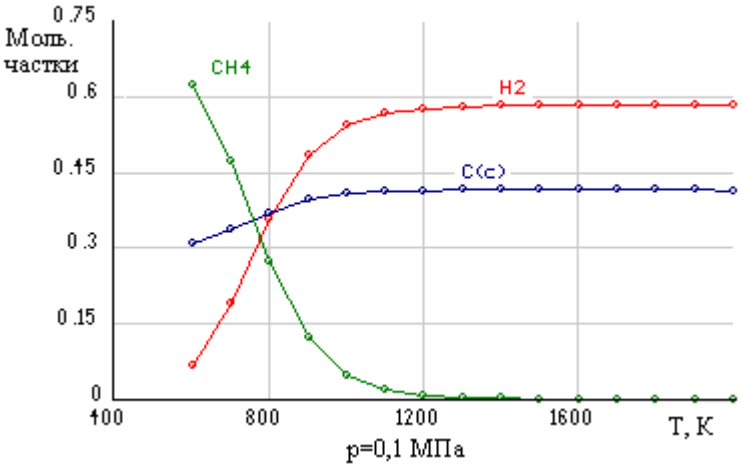
ПІРОЛІЗ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ У ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

СІМЕЙКО Костянтин Віталійович – кандидат технічних наук, науковий співробітник Інституту газу НАН України

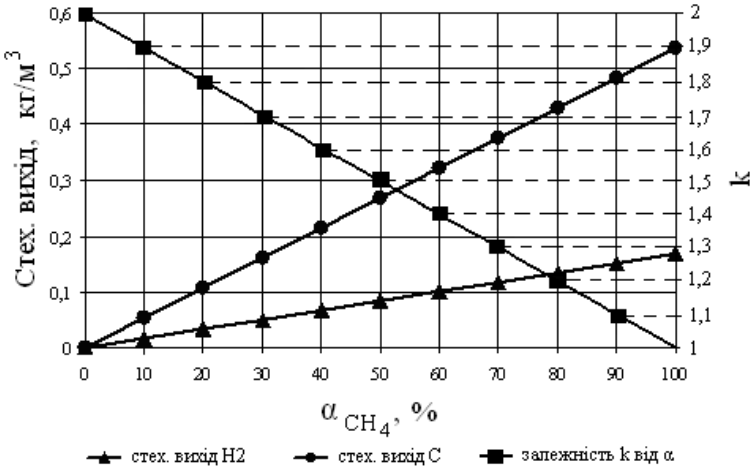
Київ - 2017



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

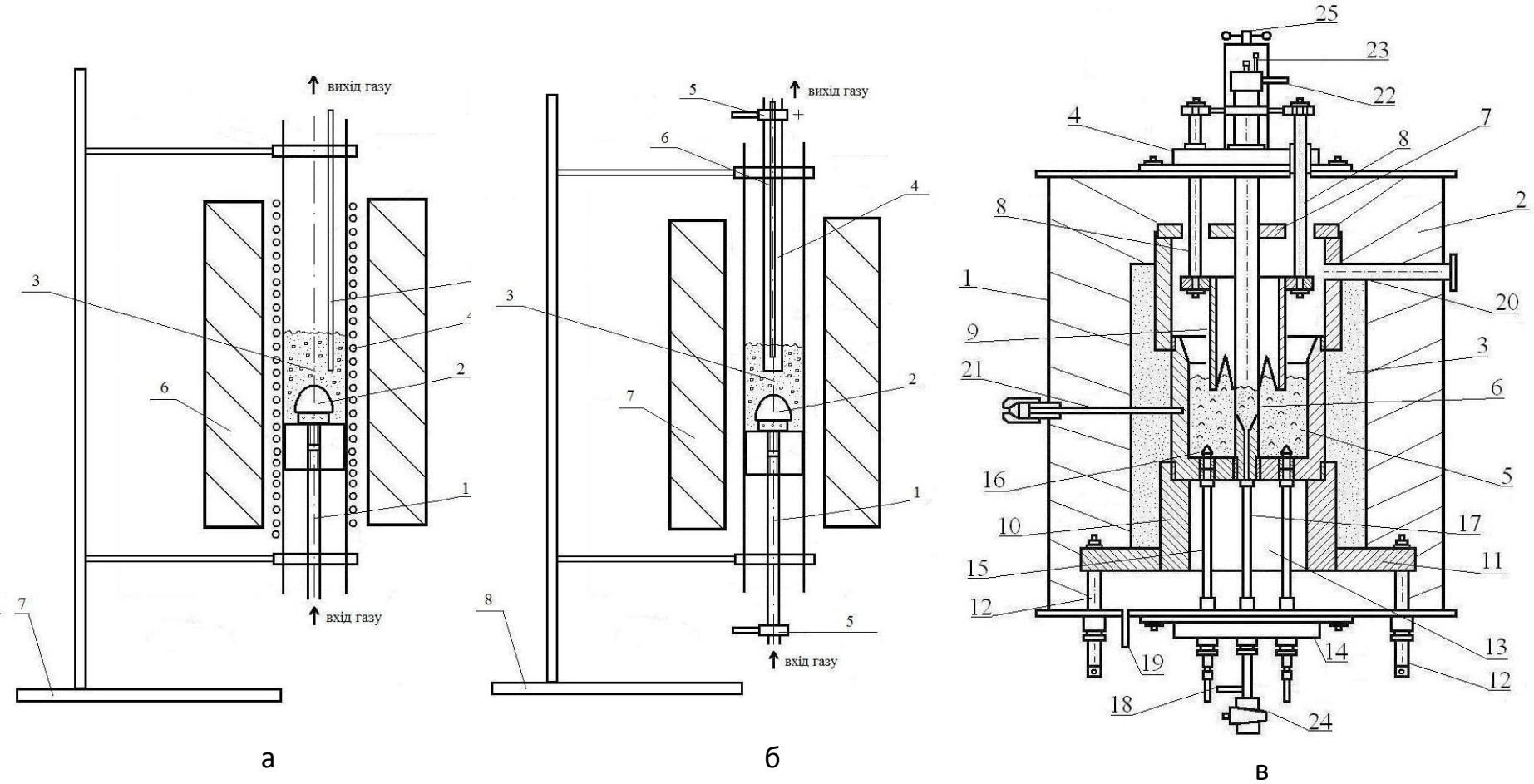


Рис. 2 Схеми дослідних лабораторних установок

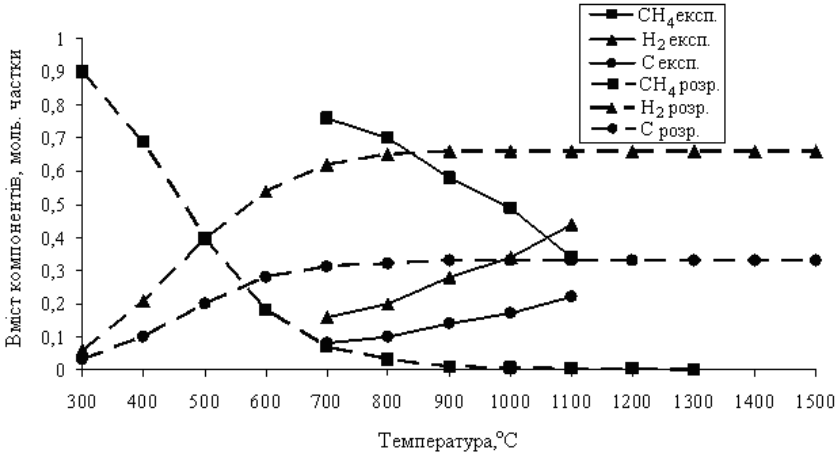
а - лабораторна “комбінована” установка з ЗН, б - лабораторна “комбінована” установка з впливом ПМР, в – лабораторна установка з ЗН (Пат. на кор. модель 86131 Укр., МПК (2013.01) B01J 8/18(2006.01), B01J 12/00. Реактор для високотемпературних процесів. Богомолов В.О., Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Сімейко К.В. – Публ. 10.12.2013. Бюл. №23.).

а

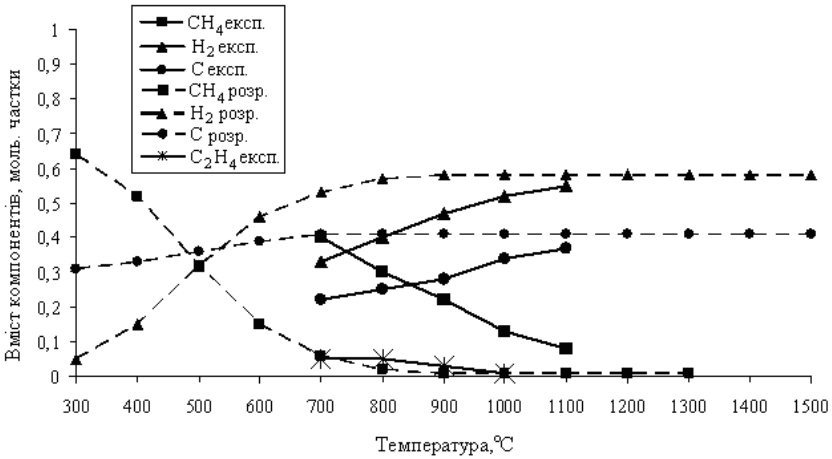
б

в

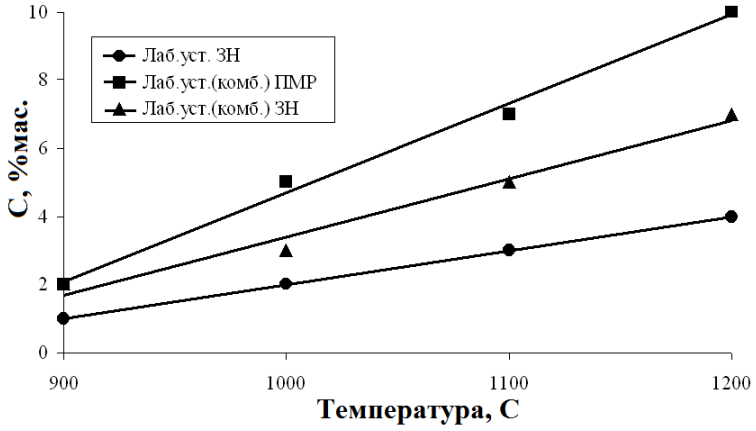
Рис. 3 Зовнішній вигляд дослідних установок а-лабораторна “комбінована” установка, б-лабораторна установка (вид зверху), в-лабораторна установка (вид знизу)



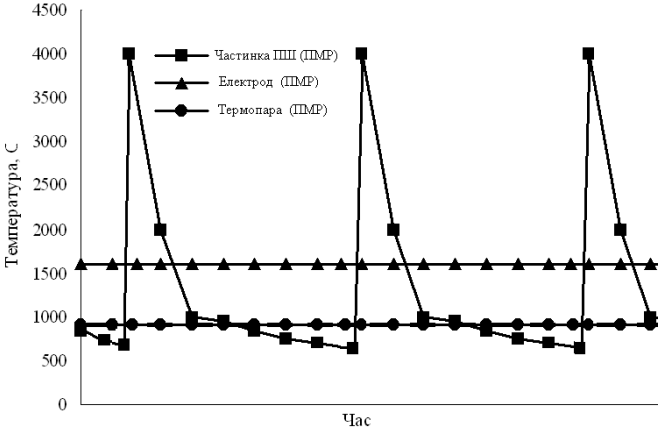
а



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

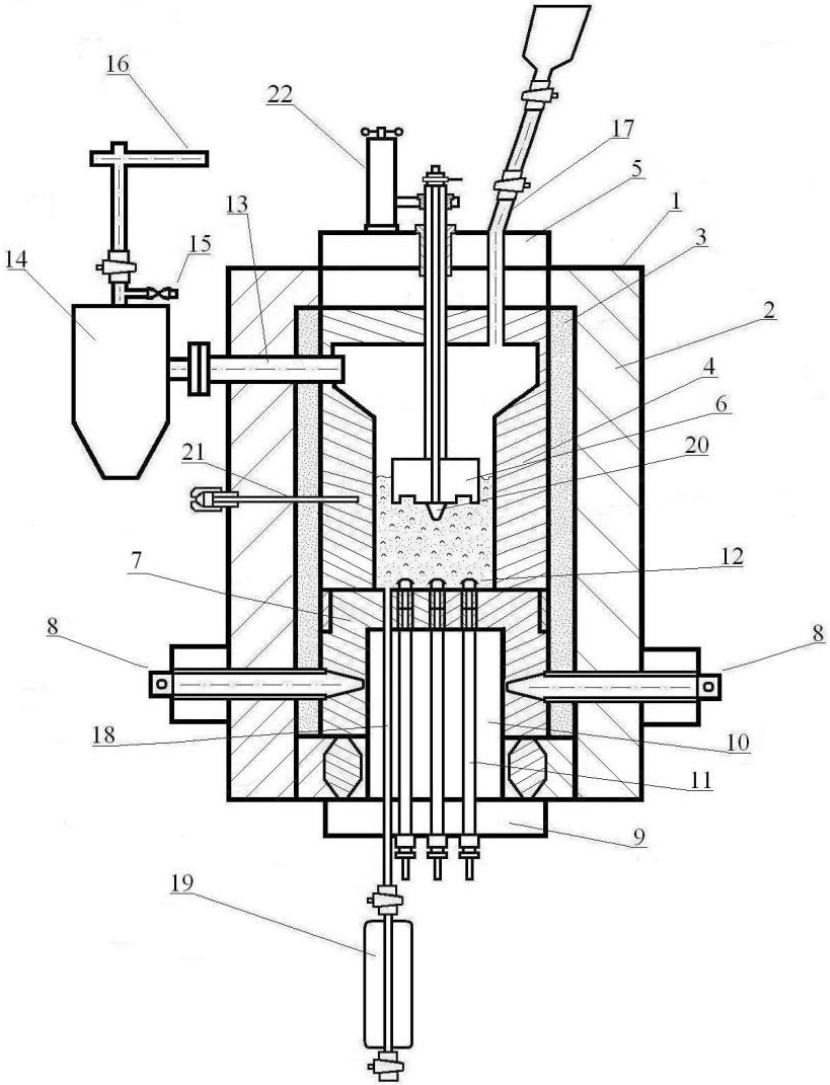


Рис.5 Схема ректора пілотної установки

1-зовнішній кожух, 2-перший шар теплоізоляції, 3-другий шар теплоізоляції, 4-реакційна камера, 5 верхня водоохолоджувальна кришка, 6-верхній електрод, 7-графітовий кожух, 8-нижні електроди, 9-нижня водоохолоджувальна кришка, 10-повітряна камера, 11- газопровідні трубки, 12-газорозподільчі ковпачки,13- патрубок для виходу газу, 14-циклон, 15-кран для відбору проб газу, 16-патрубок для виходу газу в зовнішнє середовище, 17-система для завантаження матеріалу, 18-труба для вивантаження матеріалу, 19-холодильник, 20,21-термопари, 22- механізм переміщення електроду.

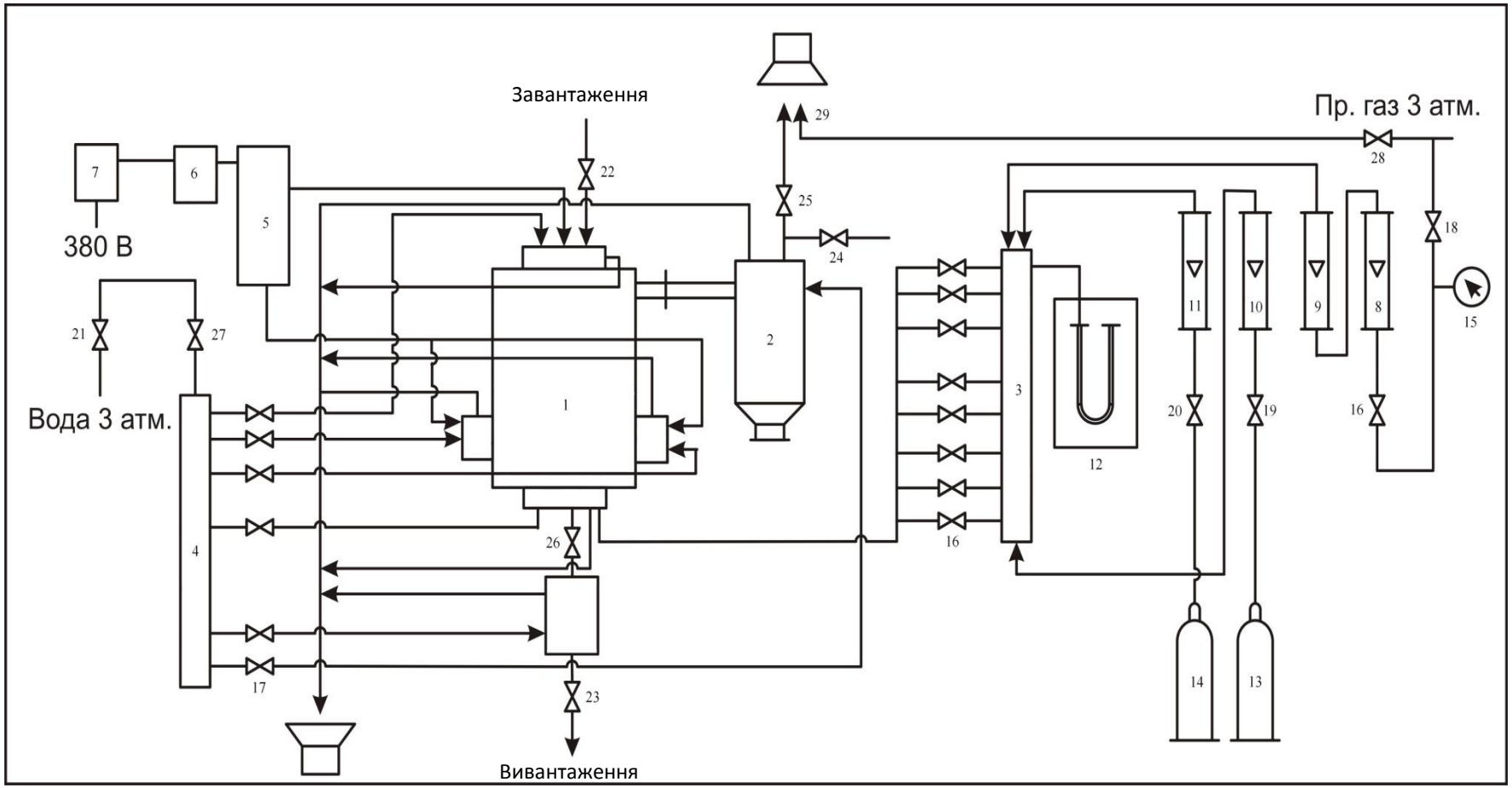


Рис.6. Принципова технологічна схема пілотної установки одержання капсульованого піровуглецем кварцового піску

1-реактор, 2-циклон, 3-змішувач газів, 4-змішувач води для охолодження, 5-силовий трансформатор, 6,7- автоматичні вимикачі, 8,9,10,11 – ротаметричні індикатори витрати газів, 12- дифференціальний манометр, 13-баллон з пропаном, 14-баллон з азотом, 15-манометр, 16,19,20 –вентилі; 17,21,28 – шарові крани; 18,27,28– пробкові крани, 22- кран для завантаження матеріалу, 23-кран для вивантаження матеріалу в холодильник, 24- кран для взяття проби реакційного газу, 25-кран для виходу газів з очисника, 26-кран для вивантаження матеріалу в холодильник, 29-запальник.

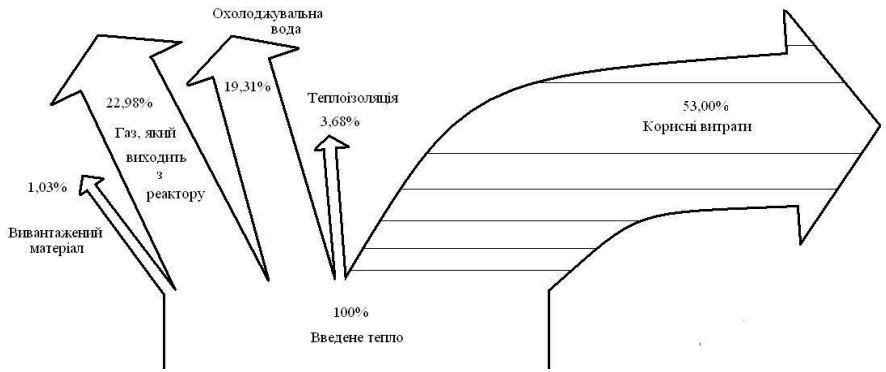


Рис. 7 Тепловий баланс пілотної установки

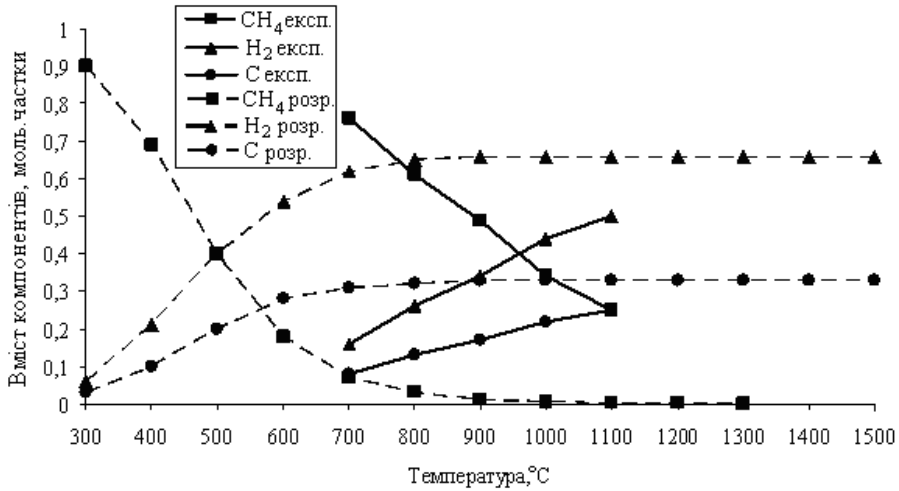


Рис. 8 Залежність вмісту компонентів скидного газу від температури під час піролізу метану на пілотній установці

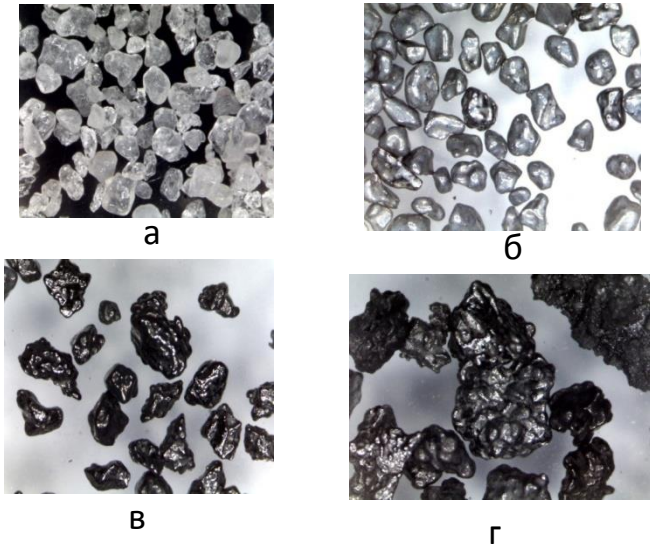


Рис. 9. Частинки капсульованого піровуглецем кварцевого піску а-чистий, б-30% С , в-70% С, г-90% С.

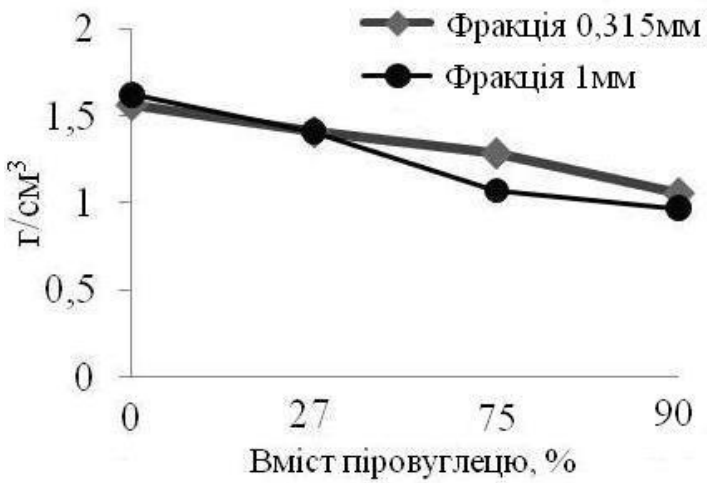
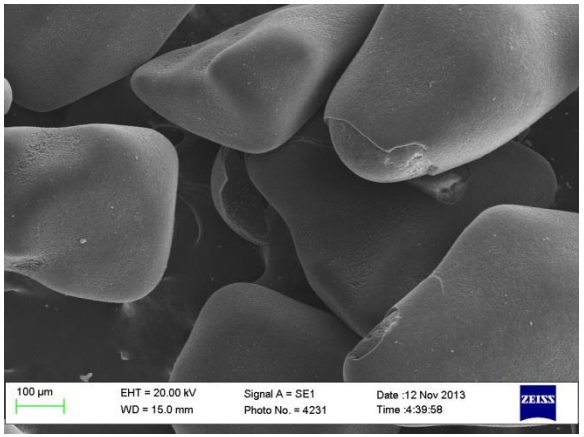
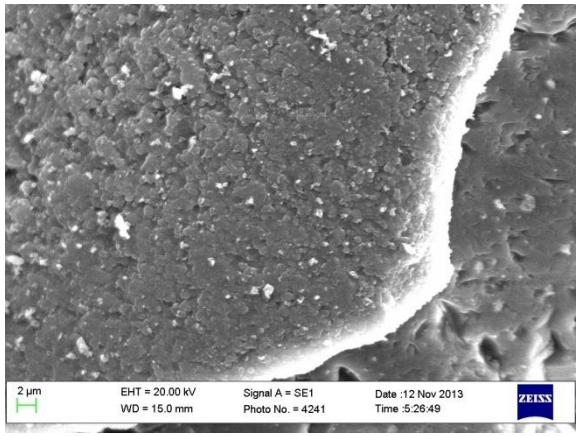


Рис.10 Залежність зміни насипної густини від вмісту піровуглецю

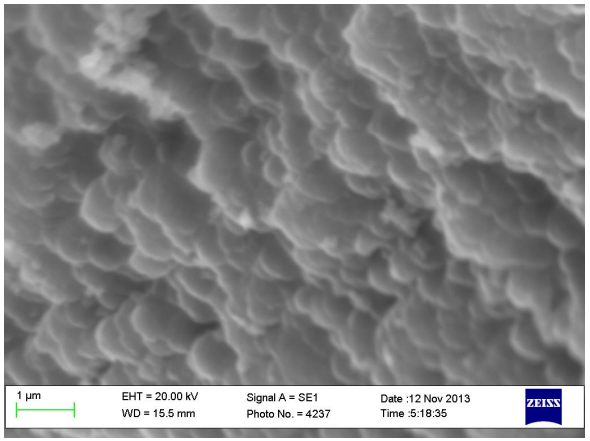
Зовнішнє нагрівання, (лаб. уст), С=1,6%$_{мас}$



а

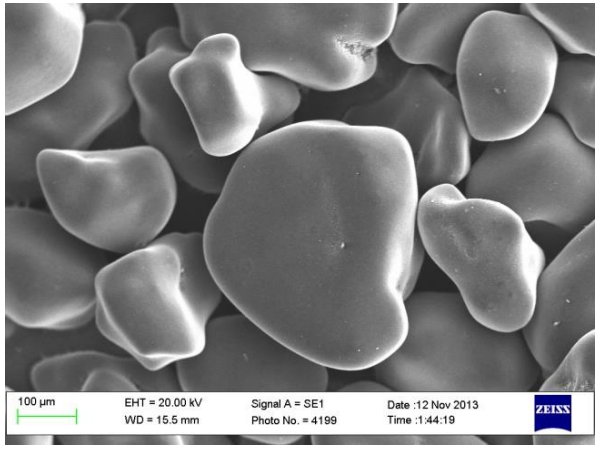


б

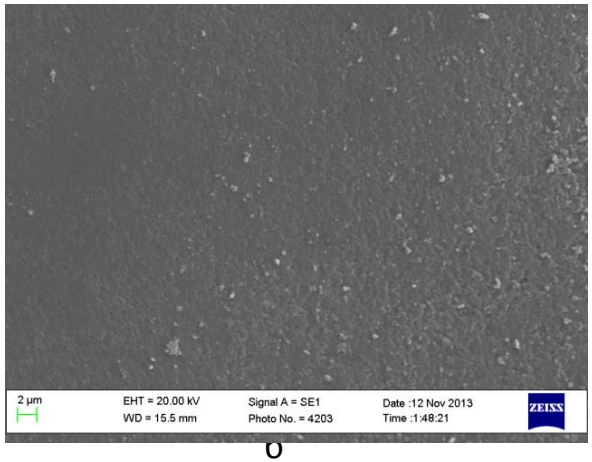


в

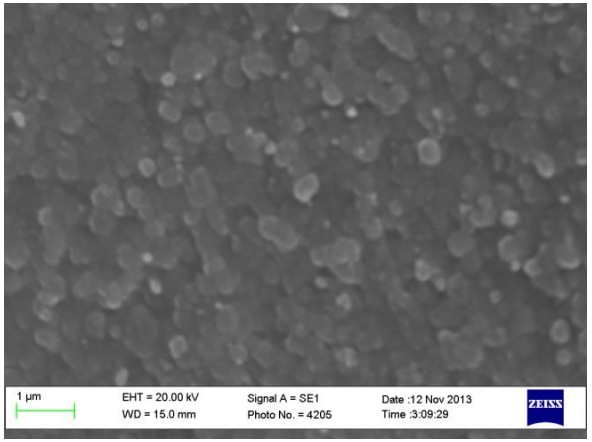
Вплив ПМР, (пілотна уст), С=33%$_{мас.}$



а



б



в

Рис.11 Частинки капсульованого піровуглецем кварцевого піску.

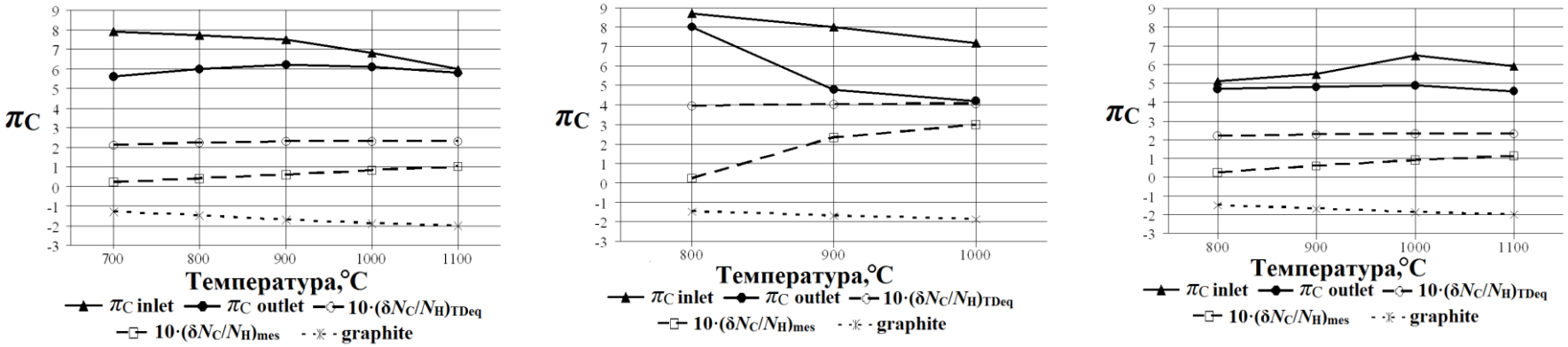
Верхня частина: Зовнішній нагрів (лаб.уст.), С=1,6%$_{мас.}$: а ×250, б ×5000, в ×30000

Нижня частина: Вплив ПМР (пілотна уст.), С=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	-	-	-	-	-	-



а б в

Рис.12. 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).

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

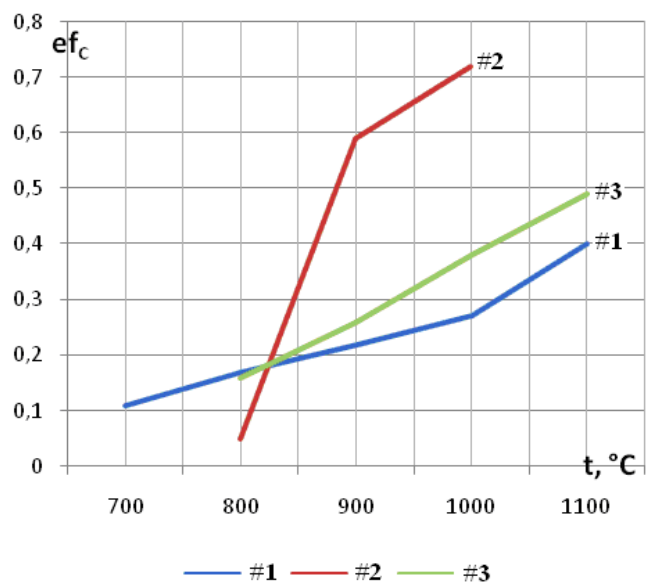
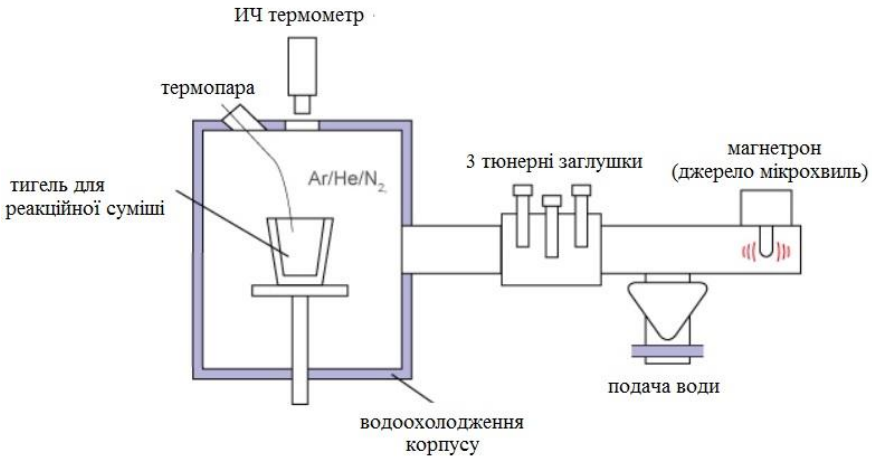


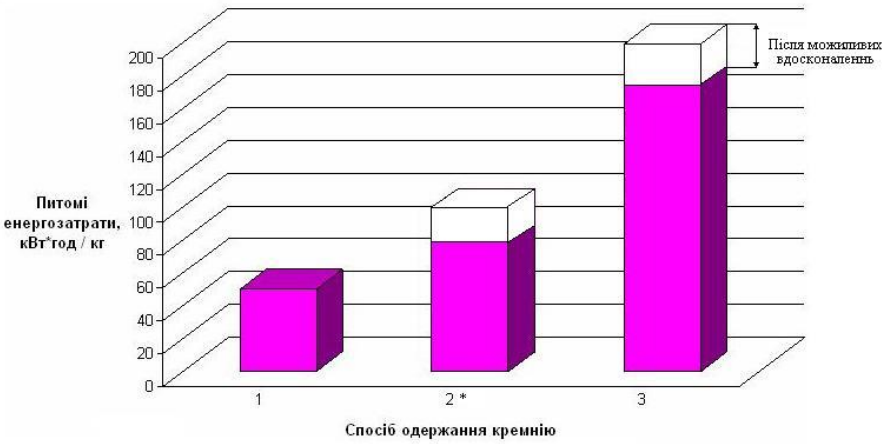
Рис. 13. Ефективність процесу утворення твердого вуглецю з газової суміші вуглеводнів як функція температури для сумішей: #1- метан, лаб. уст. (ЗН), #2- суміш вуглеводневих газів наоснові пропану, лаб. уст. (ЗН), #3- метан, пілотна уст. (Вплив ПМР).



а

б

в



г

Рис. 14 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.

ВИСНОВКИ

- 1. Показана актуальність розробки технології і обладнання для піролізного капсулювання зернистих матеріалів у піровуглець. Пірокапсулювання є ключовою ланкою у виробництві мікротвелів, розробка яких є найбільш обнадійливим напрямом у створенні безпечної ядерної енергетики. Пірокапсулювання також дозволяє одержувати надчисті вуглецеві відновники, зокрема для можливого виробництва сонячного кремнію «безхлорним» методом, та виробляти чисті піровуглецеві порошки (метод самокапсулювання).
- 2. Вивчено механізми і термодинамічні особливості піролізу метану і пропан-бутанової суміші. Рівноважні температури практично повного розкладу цих газів знаходяться в інтервалі 800-1100° С. Зважаючи на складність процесу ацетиленова і полімеризаційна гіпотези та радикально-ланцюговий механізм не можуть поодинці визначити перебіг піролізу, а доповнюють одне одного.
- 3. Вперше запропоновано використовувати ЕТПШ у якості зовнішнього високотемпературного нагрівача. За цим принципом сконструйовано піролізну лабораторну установку.
- 4. Вперше розроблена і реалізована методика розрахунку кількості вуглецю який виділяється газами у процесі піролізу для випадків коли неможливо виміряти кількість високотемпературних скидних газів.
- 5. Створено лабораторну установку з комбінованим способом нагрівання.
- 6. Доведено, що електротермічний нагрів ПШ електропровідних частинок є набагато ефективнішим ніж зовнішній нагрів ПШ. Це пояснено прямим впливом плазми мікророзрядів і перевагами генерації тепла безпосередньо в середині ПШ.
- 7. Для пояснення особливостей температурного режиму в ЕТПШ запропоновано припущення, яка полягає у поєднанні середньо температурного рівня з короткими високотемпературними імпульсами, що відповідають електричним мікророзрядам.
- 8. Створена пілотна установка з ЕТПШ. Термічний ККД реактору 53 %. Основні параметри пілотної установки: потужність 20 кВт, разове завантаження 15 кг, витрата газу 11 $м^3$/год, витрата води для охолодження 0,3 $м^3$/год, вихід на режим ≥900º С проходить за 135 хвилин.

- 9. Експериментально показана можливість піровуглецевих покриттів різної товщини зі співвідношенням вуглець/серцевина від 2 до 90 $\%_{мас}$. Товщина і щільність шару піровуглецю на частинках кварцевого піску регулюється в залежності від температури і тривалості процесу.
- 10. Вперше запропоновано метод визначення ефективності процесу утворення твердої фази який базується на співставленні термодинамічних вуглецевих потенціалів вхідної і вихідної суміші газів та графіту; встановлено, що в дослідженому інтервалі значень температури і взятих до розгляду газових сумішей ефективність процесу зростає із збільшенням «вуглецевої» характеристики суміші N_C/N_H.
- 11. Вперше для вивчення піролізу поруч з класичними теплофізичними методами застосовано електронно-мікроскопічний аналіз та рентгенівський мікроаналіз та досліджена можливість керування густиною і товщиною пірокапсулюючого вуглецевого покриття;
- 12. Скидний газ пілотної установки, наприклад, при t=1100ºС, має склад: (CH_4 = 32,60 $\%_{об.}$, H_2 = 64,40 $\%_{об.}$, інші компоненти: 3% $_{об.}$). Його можна утилізувати в якості джерела водню і в якості палива для пальників, та для електрогенерації, наприклад, за допомогою ДВС або мікротурбін.
- 13. Вперше для вивчення піролізу поруч з класичними теплофізичними методами застосовано електронно-мікроскопічний аналіз та рентгенівський мікроаналіз та досліджена можливість керування густиною і товщиною пірокапсулюючого вуглецевого покриття.
- 14. Розглянуті можливості застосування утвореного водню, серед яких перспективними є застосування його в водневій енергетиці та металургії.
- 15. Вперше запропоновано використовувати у якості відновника для одержання чистого кремнію піровуглець утворений піролізом вуглеводних газів.
- 16. Термодинамічні розрахунки процесу карботермічного відновлення кремнію, показали, що при зменшенні тиску, температура утворення металічного кремнію зменшується.

- 17. З метою оцінки можливості створення «безхлорної» технології одержання сонячного кремнію буди напрацьовані дослідні партії капсульованого піровуглецем кварцевого піску. Плавки дослідних партій проводились в Німеччині та Україні і були одержані зразки металічного кремнію, що говорить про принципову можливість карботермічного відновлення кремнію. В майбутньому, така технологія обіцяє бути найменш енергозатратною в порівнянні з плазмовим відновленням та хлорним Siemens-процесом.
- 18. Дана технологія відкриває перспективи для карботермічного відновлення термодинамічно стійких оксидів.
- 19. Розроблену технологію можливо використовувати для нанесення піровуглецевого покриття на частинки мікросферичного палива для ядерних реакторів.
- 20. Вуглецевий матеріал, який був осаджений на термопарі лабораторної установки та електроді пілотної установки представляє інтерес подальших досліджень його використання в теплообмінній апаратурі, хімічній технології, медицині, електротехніці, машинобудуванні, атомній енергетиці.