

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**



СІМЕЙКО КОСТЯНТИН ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 621.365; 66.096.5; 661.666;
661.961; 661.665.12

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
ПРОЦЕСІВ У ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ**

Спеціальність
05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі термохімічних процесів і нанотехнологій
Інституту газу Національної Академії Наук України

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор, академік НАН України

Бондаренко Борис Іванович

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Губинський Михайло Володимирович

Національна металургійна академія України, м. Дніпро, професор кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту

доктор технічних наук, професор

Склабінський Всеволод Іванович

Сумський державний університет, м. Суми, завідувач кафедри хімічної інженерії

доктор технічних наук, професор

Нагурський Олег Антонович

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, завідувач кафедри цивільної безпеки

Захист відбудеться «26» березня 2021 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 в Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, тел. (032) 258–26–57.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12.

Автореферат розісланий «23» лютого 2021 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради

Д 35.052.09

доктор технічних наук, професор



Я. М. Гумницький

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Під час реалізації ряду високотемпературних технологічних процесів з підведенням тепла в зону реакції, для досягнення необхідного рівня температур та отримання цільових продуктів неможливо або економічно недоцільно спалювання органічного палива, крім того, необхідно враховувати також негативні екологічні наслідки його використання.

До таких процесів можуть бути віднесені:

- процеси в металургії з застосуванням водню при температурах 1500 – 1700 °С в технологіях лиття металевих та керамічних виробів;
- одержання піровуглецю та пірографіту для використання в машинобудуванні, авіаційній промисловості, отримання матеріалів спеціального призначення;
- одержання дрібнодисперсного карбиду кремнію підвищеної чистоти для використання в напівпровідниковій електроніці, при виробництві композитних матеріалів, створенні толерантного ядерного палива;
- одержання карбиду урану у якості палива для ядерних реакторів;
- іммобілізація твердих радіоактивних відходів (ТРВ) та високоактивних відходів переробки відпрацьованого ядерного палива;
- очищення графіту.

Зазначені процеси здійснюються в діапазоні температур 600 – 3000 °С, їх реалізація із застосуванням техніки електротермічного псевдозрідженого шару (ЕТПШ) має значні перспективи.

Особливістю ЕТПШ є створення високореакційного середовища в псевдозрідженому шарі частинок, через які проходить електричний струм. Енергія, що при цьому виділяється, здатна забезпечити протікання різних ендотермічних реакцій. Електричні розряди між частинками створюють область плазми і руйнують хімічні зв'язки в молекулах реагуючих речовин. При цьому відбувається високоенергетична активація реагуючих компонентів, а в реакторі з ЕТПШ досягаються високі температури. Все це дозволяє значно інтенсифікувати хімічні реакції, що протікають в реакторі. Незважаючи на велику кількість досліджень, техніка ЕТПШ так і не набула широкого промислового застосування, особливо у напрямку проведення високотемпературних процесів. Це вказує на актуальність здійснення комплексу досліджень, направлених на розвиток науково-технологічних основ високотемпературних хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в Інституті газу НАН України згідно тематичними планами наукових досліджень за науковими темами: «Наукові засади конверсії вуглеводнів у гази – реагенти для одержання вуглецевих і металевих наноматеріалів», ОК 0118U000456; проектам наукових програм НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій», «Фундаментальні проблеми створення нових, наноматеріалів і нанотехнологій». Матеріали, що викладені у дисертації, одержано при виконанні гранту Президента України для підтримки досліджень молодих вчених «Дослідження

теплофізичних особливостей процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу», РК 0119U103428; гранту для підтримки проектів науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Розвиток енергоефективної технології одержання піровуглецевих та пірографітових матеріалів», РК 0119U102685; спільного конкурсу НАН України — НАН Білорусі: «Розробка і дослідження енергоефективної інноваційної технології синтезу дрібнодисперсного карбїду кремнію з підвищеним ступенем чистоти в електротермічному киплячому шарі», РК 0120U101740; гранту для молодих учених Президії НАН України «Мікроплазмова нанотехнологія одержання пірокапсульованого у графіт кварцового піску, як сировини для виробництва чистого кремнію», РК 0113U004646; господарчих договорів: «Створення виробництва очищеного графіту Заваліївського родовища» з ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат» № 33-2017 від 07.04.2017 та «Розроблення технологічної документації та виготовлення дослідних зразків прокладок з ТРГ для вузлів ущільнення парогенераторів АЕС» з ВП «КБ «Атомприлад» ДП «НАЕК «Енергоатом» № 36-148-08-16-00128/01-16 від 03.03.2016.

Мета роботи: розвиток теплофізичних і технологічних основ реалізації високотемпературних (600 — 3000 °С) хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі з одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбїду кремнію.

Задачі дослідження:

1. Визначити сферу можливого застосування техніки високотемпературного ЕТПШ для здійснення термохімічних технологічних процесів.
2. Розрахувати теплотехнічні характеристики, визначити хімічні реакції та хімічний склад при досягненні термодинамічної рівноваги основних високотемпературних процесів для встановлення основних параметрів, необхідних для створення нового обладнання з ЕТПШ.
3. Розробити та випробувати нове експериментальне обладнання для проведення термохімічних процесів у високотемпературному ЕТПШ.
4. Визначити вплив високотемпературної обробки природного та штучного графіту в ЕТПШ на чистоту графіту відносно мінеральних домішок.
5. Визначити характеристики технологічного процесу одержання високотемпературного воденьвмісного газу в ЕТПШ піролізом та повітряною конверсією вуглеводневих газів.
6. Дослідити структуру піровуглецевого матеріалу, одержаного в ЕТПШ, в залежності від теплотехнічних параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів.
7. Розробити теоретичні та технологічні основи енергоефективної технології одержання чистого карбїду кремнію у ЕТПШ.
8. Розробити методику розрахунку теплового балансу ЕТПШ для проведення термохімічних процесів.
9. Визначити перспективні можливості застосування високотемпературних хімічних процесів у ЕТПШ для створення нових термохімічних технологій з подальшою перспективою застосування у хімічній промисловості, енергетиці та інших галузях.

Об'єкт дослідження: високотемпературні процеси в ЕТПШ.

Предмет дослідження: хімічні, теплотехнічні та технологічні особливості високотемпературних процесів у ЕТПШ.

Методи дослідження:

Дослідження ґрунтуються на теоретичних та експериментальних методах вивчення високотемпературних процесів у ЕТПШ. Для аналізу ефективності теплових процесів і режимів роботи використовуються термодинамічні методи, методи теорії тепло- та масообміну, методи теорії подібності. Оцінка адекватності розроблених і адаптованих методик, достовірність запропонованих теоретичних рішень і методів виконувалася шляхом зіставлення з достатньою кількістю спеціально поставлених експериментів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше теоретично та експериментально доведено можливість очищення природного графіту Заваліївського родовища та штучного графіту у високотемпературному ЕТПШ. Під дією високих температур (2500 – 3000 °С) у результаті хімічних реакцій і зміни фазового стану мінеральні домішки перетворюються у леткі сполуки та виходять у очисник разом зі скидним газом.

2. На основі експериментальних даних виявлено вплив технологічних параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів на формування мікроскопічної структури піровуглецю. Експериментально встановлено, що піролітичний вуглець, одержаний у результаті досліджень, майже не змінює свою мікроструктуру при витримці у перегрітій водяній парі. Розроблено методику визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі.

3. Вперше експериментально доведено утворення карбіду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску при високотемпературній обробці у реакторі з ЕТПШ (вихід карбіду кремнію складає 60 – 70 %).

4. Розроблені теоретичні та технологічні основи технології одержання дрібнодисперсного карбіду кремнію у ЕТПШ (*Патент України № 133969*) з нанесенням піровуглецевого покриття на оксид кремнію та подальшим карботермічним відновленням у реакторах ЕТПШ. У порівняння з процесом одержання карбіду кремнію методом Ачесона прогнозується зменшення питомих енерговитрат на 8 %.

5. Вперше експериментально доведена принципова можливість нанесення піровуглецевого покриття в ЕТПШ на моделі мікротвелу, які за своїми фізико-хімічними властивостями наближені до дисперсного ядерного палива (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3).

6. Результати досліджень з нанесення піровуглецевого покриття у ЕТПШ на дисперсні матеріали з високою густиною (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3) можуть бути використані для створення хімічних технологій з метою застосування у спецметалургії (одержання чистих карбідів та елементів шляхом карботермічного відновлення).

7. Вдосконалено методику розрахунку теплового балансу для проведення термохімічних процесів у типовому реакторі з ЕТПШ. Під час проведення експериментальних досліджень підтверджено адекватність даної методики.

У порівнянні з методиками В.О. Богомоллова та О.П. Кожана враховано тепловий ефект реакцій.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Одержані результати відкривають перспективу створення енергоефективної технології очищення природного графіту, яка забезпечує якісну очистку графіту без шкідливих речовин в порівнянні з хімічними способами очищення. При використанні техніки ЕТПШ для очищення графіту за рахунок інтенсифікації теплообміну у псевдозрідженому шарі (ПШ) очікується зменшення питомих енерговитрат на 6 % у порівнянні зі способом очищення графіту методом Ачесона. Результати досліджень передані ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат» (*Акт здачі-приймання робіт № 1 від 10 грудня 2018 р.*).

2. Визначено оптимальну температуру (1500 °С) та конструкцію реактору з ЕТПШ для виходу 98 % об. водню під час реакції піролізу метану.

3. Результати досліджень з одержання високотемпературних водневмісних газів у ЕТПШ можуть бути використані при створенні виробництва водню (*Патент України № 134616*) для хімічної промисловості та інших галузей, де необхідний водень (у т.ч. з високою температурою). У порівнянні зі способом одержання водню каталітичною конверсією вуглеводневих газів прогнозується зниження собівартості за рахунок відмови від застосування етилену, водяної пари та каталізаторів. У порівнянні зі способом одержання водню електролізом води має місце зниження питомих енерговитрат на 8 %.

4. Розроблена конструкція реактору з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання (*Патент України № 117157*), що може бути застосована для термохімічної обробки діелектричного матеріалу без додаткового електропровідного матеріалу.

5. Експериментально доведено можливість проведення в реакторах ЕТПШ технологічних процесів при температурах ≥ 3000 °С.

6. Розроблена методика розрахунку теплового балансу може бути використана при проектуванні реакторів з ЕТПШ.

7. Результати дослідження процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу, конструкція мікротвелу (*Патент України № 134056*) та технологія високотемпературної очистки графіту у реакторі з ЕТПШ можуть бути використані при конструюванні дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм.

8. Підвищена на 20–30 % ступінь механічної міцності пресованих прокладок з терморозширеного графіту (ТРГ), в основу якого був закладений очищений у ЕТПШ природний графіт.

9. Результати досліджень з виготовлення ущільнюючих прокладок з ТРГ передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для створення виробничої дільниці. Повне освоєння всього циклу виробництва ущільнень з ТРГ дозволить ліквідувати імпортозалежність країни в цій сфері та підвищити безпеку експлуатації вітчизняних АЕС.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем сформульовано мету і постановку завдання досліджень, проаналізовані літературні джерела з даної тематики, проведені термодинамічні розрахунки процесів карботермічного

відновлення карбіду кремнію, карбіду урану та визначено вплив інертних газів на процес піролізу вуглеводневих газів. Розроблено методику розрахунку теплового балансу для типового реактору з ЕТПШ для проведення термохімічних процесів. Розроблено методику визначення густини піровуглецевого покриття на зернистому матеріалі. Проведено конструювання, удосконалення дослідних установок з ЕТПШ, експериментальні дослідження з високотемпературного очищення природного графіту, процесу піролізу та конверсії вуглеводневих газів, карботермічного відновлення оксиду кремнію до карбіду кремнію, процесу одержання вуглецевих наноматеріалів.

У роботах [1–10, 12, 14–16, 18, 20, 23, 29–38] здобувачем проведено розрахунки, експериментальні дослідження та аналіз результатів експериментів, у роботі [11] проведений огляд високотемпературних технологій, до яких є перспективним застосування ЕТПШ, у роботі [13] проведені термодинамічні розрахунки, у роботі [17] удосконалено методику розрахунку теплового балансу реактору ЕТПШ для проведення ендотермічних реакцій, у роботі [19] розроблений реактор з комбінованим способом нагрівання, у роботі [21] визначені перспективи застосування МТ у атомній енергетиці. У роботах [24–28] наведені результати патентного пошуку та технічні засади предмету винахлду.

Апробація результатів дисертації: основні положення дисертації доповідались та обговорювалися на 15 міжнародних конференціях та семінарах: 9th European Commissions Conference on EURATOM Research and Training in Safety of Reactor Systems: «FISA 2019» (4 – 7 June 2019 Pitesti, Romania); XV (13 – 15 листопада 2019 р.) та XIV (14 – 16 листопада 2018 р.) Міжнародних науково-технічних конференціях молодих вчених та фахівців: «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків); Школі–конференції молодих вчених: «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ –2019)» (27 – 31 травня 2019 р. м. Ужгород); Другій (25 – 27 квітня 2017 р.), Третій (25 – 27 квітня 2018 р.) та Четвертій (24 – 26 квітня 2019 р.) Міжнародній конференції: «Проблеми зняття з експлуатації об’єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» INUDEKO, (м. Славутич, Чорнобильська АЕС); International scientific and practical conference: «Prospects for the development of technical sciences in EU countries and Ukraine» (December 21 – 22, 2018, Wloclawek, Republic of Poland); Науковій конференції Інституту ядерних досліджень НАН України (8–12 квітня 2019 р. м. Київ); Четвертому (14 – 17 червня 2018 р.) та П’ятому (20 – 23 червня 2019 р.) Міжнародному молодіжному форумі Українського ядерного товариства (м. Нетішин, м. Острог, Хмельницька АЕС); семінарі відділення енергетичних систем, процесів та технологій Інституту тепло- і масообміну ім. А.В. Ликова НАН Білорусі, (м. Мінськ); круглих столів «Перспективи впровадження інновацій у атомній енергетиці України» (27 вересня 2019 р. та 28 вересня 2018 р. м. Київ), а також на наукових семінарах відділу термохімічних процесів і нанотехнологій Інституту газу НАН України, м. Київ.

Публікації: за темою дисертації опубліковано 38 друкованих праць, у тому числі 1 колективна монографія, 23 статті у наукових фахових журналах (2 у

міжнародній наукометричній базі Scopus, з них один відноситься до 1-го квартилю та 1 стаття у міжнародній наукометричній базі Web of Science), 9 тез доповідей на конференціях, одержано 5 патентів України. 10 статей та тези 4-х доповідей конференцій опубліковані без співавторів.

Структура та обсяг дисертації: Дисертація складається із вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основна частина дисертації представлена на 323 сторінках і містить 61 таблицю та 141 рисунок. Загальний обсяг роботи складає 391 сторінку, у тому числі 10 додатків і список використаних літературних джерел із 333 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, показано зв'язок дисертації з науковими програмами і темами, сформульовано мету та завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено особистий внесок здобувача, а також інформацію про апробацію результатів дисертації та основні публікації.

У **першому** розділі на основі літературних джерел проведений аналіз теплотехнічних параметрів, енергетичних витрат та технологічних особливостей високотемпературних хімічних процесів для визначення можливості застосування техніки ЕТПШ.

Серед термохімічних технологій, що характеризуються технологічними складностями, високими енерго- та ресурсозатратами, для яких перспективним слід вважати застосування ЕТПШ, можна відмітити: одержання водню та високотемпературного водневмісного газу, одержання піровуглецю та пірографіту, очищення графіту, одержання карбіду кремнію та урану. Одним з видів перспективного ядерного палива, що у значній мірі підвищить безпеку АЕС, є мікротвели (МТ). Перспективними виглядають дослідження з нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу у реакторах з ЕТПШ.

Дослідженням високотемпературних процесів у ЕТПШ займалися багато вчених, серед них В.О. Бородуля, W. Goldeberger, С.К. Gupta, D. Sathiyamoorthy, І.М. Карп, К.Е. Махорін, О.П. Кожан, В.О. Богомолів, М.В. Губинський, Б.І. Бондаренко, С.Д. Курбаков, С.С. Федоров, А.І. Сукачев. Однак, сучасний досвід використання ЕТПШ для проведення високотемпературних процесів не дозволяє широко застосовувати його для створення хімічних технологій у різних галузях промисловості.

Дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ, з подальшим створенням енергетично ефективних та ресурсозберігаючих технологій та технологій екологічного напрямлення, є актуальними. На основі наведених в розділі матеріалів сформульовані задачі дослідження.

Другий розділ дисертації присвячено методам дослідження, які використовував здобувач під час виконання роботи.

Дослідження ґрунтуються на експериментальних методах вивчення високотемпературних термохімічних процесів у ЕТПШ.

Для аналізу ефективності теплових процесів і режимів роботи використовуються термодинамічні методи (програма «TERRA»), методи теорії подібності, методи теорії тепло- та масообміну.

Розроблено методику визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі. Оскільки піровуглець має хімічні та фізичні властивості, що у багатьох випадках подібні графіту, визначення його кількості у зернистому матеріалі (де серцевина стійка до окиснення на повітрі при 600° С) провадили методом визначення зольності графіту [ГОСТ 17818.4-90]. По масі серцевини, що залишилась, можна визначити вміст піровуглецю у масових відсотках (ω_{PyC}). Густину серцевини, покритої піровуглецем ($\rho_{сум.}$), визначали методом визначення насипної густини з подальшою обробкою експериментальних даних. Значення густини піровуглецю одержують за наступною формулою:

$$\rho_{PyC} = \frac{\rho_{сум.} - \omega_{серц.} \cdot \rho_{серц.}}{\omega_{PyC}}. \quad (1)$$

де $\rho_{сум.}$ – сумарна густина серцевини і піровуглецевого покриття, $\rho_{серц.}$ – густина серцевини, ρ_{PyC} – густина піровуглецю, $\omega_{серц.}$ – масова частка серцевини, ω_{PyC} – масова частка піровуглецю.

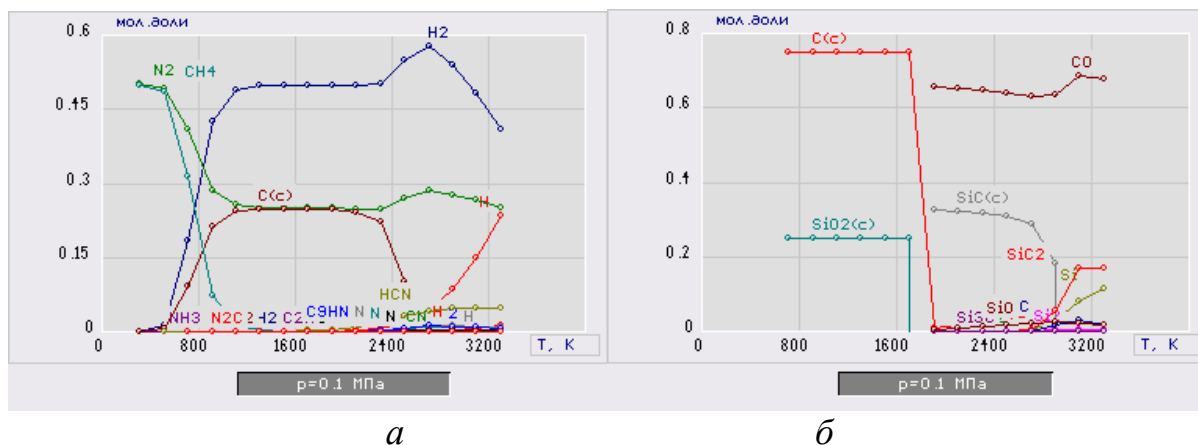
Вимірювання витрат та складу газів, температури процесу, визначення щільності іонізуючого випромінювання, тепловізорні, мікроскопічні та рентгеноструктурні дослідження здійснювались з використанням сучасного, у тому числі імпортного (США, КНР, Японія, Великобританія, ФРН), обладнання.

У деяких випадках вимірювання електричних параметрів з подальшою візуалізацією на дисплеї здійснювалось за допомогою спеціально розробленого Інститутом газу НАН України програмного забезпечення.

Статистична обробка експериментальних даних систематизована у програмі Microsoft Office Excel.

У **розділі 3** наведені розрахунок теплотехнічних характеристик основних термохімічних процесів та результати моделювання високотемпературного теплообміну в ЕТПШ.

На основі проведених термодинамічних розрахунків (рисунк 1) визначено оптимальні температури для досягнення термодинамічної рівноваги основних високотемпературних термохімічних реакцій, для яких доцільно використовувати техніку ЕТПШ.



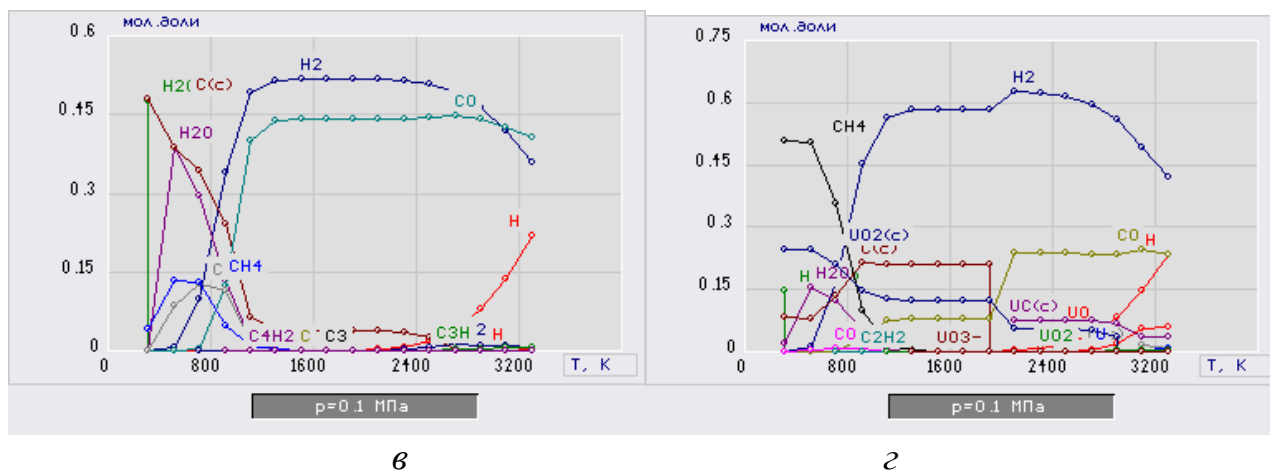


Рисунок 1 – Візуалізація графіків рівноважних кривих термодинамічних розрахунків деяких високотемпературних реакцій: *а* – піроліз метану в атмосфері азоту; *б* – карботермічне відновлення SiO_2 ; *в* – піроліз метану в атмосфері CO_2 ; *г* – взаємодія U_3O_8 з метаном

Результати термодинамічних розрахунків показали, що частина речовин (Si ; SiC_2 ; SiS ; Al ; Fe ; Mg ; Ca ; SiO), що мають утворитися під час процесу високотемпературної обробки графіту в атмосфері азоту за температури вище 2800 K, перебувають у газовому стані. Тому для проведення даного процесу температура реакції має бути вище 2800 K. Під час карботермічного відновлення оксиду кремнію до його карбіду за температури вище 2600 K утворюється монооксид кремнію та чистий кремній. Оптимальна температура, при якій необхідно проводити карботермічне відновлення з метою одержання карбіду кремнію, становить 1800 ... 2200 K. Показано, що карботермічне відновлення оксидів урану до карбіду урану доцільно проводити в одну стадію реакції з метаном. Утворення карбіду урану розпочинається за температури вище 2000 K.

Аналіз моделювання руху газу в ЕТПШ (рисунок 2, *а*) показав, що найбільша швидкість газу має місце на виході з газорозподільного пристрою. При великих об'ємах дисперсного матеріалу це може викликати необхідність подання газу під тиском більше 0,06 МПа для досягнення першої критичної швидкості псевдозрідження, що значно ускладнює створення технологічної лінії. Тому для багатокілограмової (≥ 50 кг) високотемпературної обробки дисперсного матеріалу доцільно виготовляти не один великий реактор, а декілька менших. Це має полегшити як розробку технологічних процесів, так і експлуатацію технологічного обладнання.

Моделювання розподілу температур у типовому реакторі з ЕТПШ (рисунок 2, *б*) свідчить про максимальну температуру в реакційній зоні та втрати теплової енергії через конструкційні елементи реактору. Дане моделювання вказує на необхідність забезпечення додаткового шару теплоізоляції між реакційною зоною та основною теплоізоляцією для забезпечення мінімальних втрат теплоти.

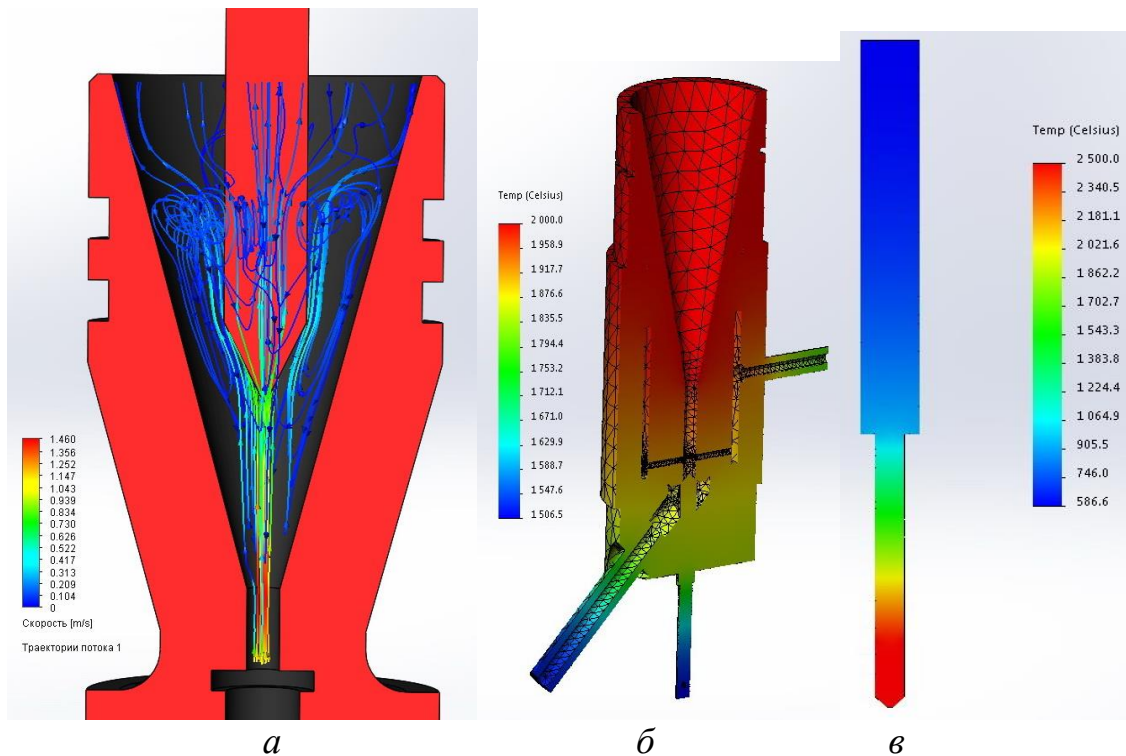


Рисунок 2 – Комп'ютерне моделювання газового потоку та теплообміну типового реактору з ЕТПШ: а – схема руху ГФПШ та його швидкості у реакційній зоні; б – розподіл температур ($T_{\text{реакційної зони}} = 2775 \text{ K}$); в – розподіл температур у графітовому електроді ($T_{\text{реакційної зони}} = 2775 \text{ K}$)

Відповідно до рисунку 2, в можна зазначити суттєве перегрівання нижньої частини електроду, що на практиці може спричинити спікання частинок ПШ або нанесення щільного шару піровуглецевого матеріалу у випадку процесів піролізу вуглеводневих газів. Виходячи з цього, електроди не мають бути розташовані дуже близько один до одного. Це має попередити можливість утворення між ними так званих «містків» зі спечених частинок

Для визначення кількості теплової енергії, яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення ендотермічних хімічних реакцій розроблено наступну методику розрахунку теплового балансу:

$$\begin{aligned}
 Q_{0\text{розр.}} = & (G_{\text{ГФПШ}} \cdot \rho_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot C_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot [T_{\text{реакц.}} - T_{\text{на0}}] \cdot k) + (G_{\text{ГФПШ}} \cdot \rho_{\text{ГФПШ}}(T) \times \\
 & \times C_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot T_{\text{реакц.}} \cdot k) + \sum (G_{p,n} \cdot \rho_{p,n}(T) \cdot \Delta U(T)) \cdot k + \\
 & + \frac{m_{\text{ТФПШ}} \cdot C_{\text{ТФПШ}}(T) \cdot (T_{\text{реакц.}} - T_{\text{ТФПШ0}})}{\tau} \cdot k + \frac{T_{\text{реакц.}} - T_{\text{н.с.}}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}} + G_{\text{г}} \cdot \rho_{\text{г}} \cdot C_{\text{г}} \cdot (T_{\text{г1}} - T_{\text{г0}}) \cdot k,
 \end{aligned} \quad (2)$$

де $G_{\text{ГФПШ}}$ – прогнозована витрата ГФПШ, $C_{\text{ГФПШ}}(T)$ – теплоємність ГФПШ в залежності від температури процесу, $T_{\text{ГФПШ0}}$ – початкова температура ГФПШ, $\rho_{\text{ГФПШ}}(T)$ – густина ГФПШ в залежності від температури процесу, k – коефіцієнт переведення кДж/год у Вт, $Q_{0\text{розр.}}$ – розрахункова кількість необхідної теплової енергії, G_p – прогнозована витрата початкового реагенту, ΔU – тепловий ефект реакції, яка має протікати у реакторі ЕТПШ, ρ_p – густина початкового реагенту, індекс n – назва реагенту, $m_{\text{ТФПШ}}$ – маса ТФПШ, $C_{\text{ТФПШ}}(T)$ – теплоємність ТФПШ в залежності від температури процесу, $T_{\text{ТФПШ0}}$ – прогнозована початкова

температура ТФПШ, τ – час перебування ТФПШ у реакційній зоні, T_{sc0} – 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_e – прогнозована витрата води, ρ_e – густина води, C_e – теплоємність води, T_{e0} – початкова температура води, T_{e1} – температура води на виході з реактору.

Для визначення теплового ефекту реакції (ΔU) використовується наступне рівняння:

$$\Delta U = I_{ЕНТЛ}(T) - (\Delta H_{298\ p1}^0 + \Delta H_{298\ p2}^0 + \Delta H_{298\ n}^0), \quad (3)$$

де $I_{ЕНТЛ}$ – повна ентальпія; $\Delta H_{298\ n}^0$ – ентальпія утворення початкового реагенту. У табл. 1 наведено значення теплового ефекту при різних температурах для деяких реакцій, для яких перспективно застосовувати ЕТПШ.

Таблиця 1

Розрахункові значення теплового ефекту деяких реакцій, для яких перспективно застосовування ЕТПШ

t, °C	ΔU , кДж/кг			
	$\text{CH}_4 + \text{SiO}_2 - 3 : 1$	$\text{C} + \text{SiO}_2 - 3 : 1$	$\text{CH}_4 + \text{UO}_2 - 3 : 1$	$\text{CH}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 - 4 : 1 : 0,5$
300	2,03	1,11	1,23	0,90
500	349,73	187,33	131,56	150,57
700	1135,81	424,67	407,76	452,07
900	2852,39	702,50	994,86	1063,19
1100	4089,74	981,47	1337,24	1508,32
1300	4845,82	1286,78	1679,63	1794,67
1500	5828,14	1592,10	1909,41	2047,86
1700	11596,30	1896,84	2164,12	2305,06
1900	12217,32	8319,17	2805,71	2610,56
2100	12884,69	8587,46	4913,94	3270,61
2300	13661,40	8861,62	5176,45	6780,29
2500	14725,32	9163,88	5493,16	7864,28
2700	16959,27	9675,40	5893,01	8285,07
2900	21812,03	11713,64	6598,94	8857,85
3100	24287,63	15291,07	7307,89	9645,65
3300	27413,83	15829,16	8274,99	10703,64

Відповідно до результатів, наведених у таблиці 1, можна зазначити, що у більшості випадків з підвищенням температури збільшується кількість енергії, яку необхідно ввести у систему для проходження реакції.

Адекватність методики перевірялася у співставленні з експериментальними значеннями кількості введеної теплової енергії, що представлена пунктирною лінією на експериментальних графіках для конкретних процесів та реакторів ЕТПШ.

У **четвертому** розділі описано спеціально створене експериментальне обладнання для дослідження високотемпературних хімічних процесів у ЕТПШ (рисунк 3).

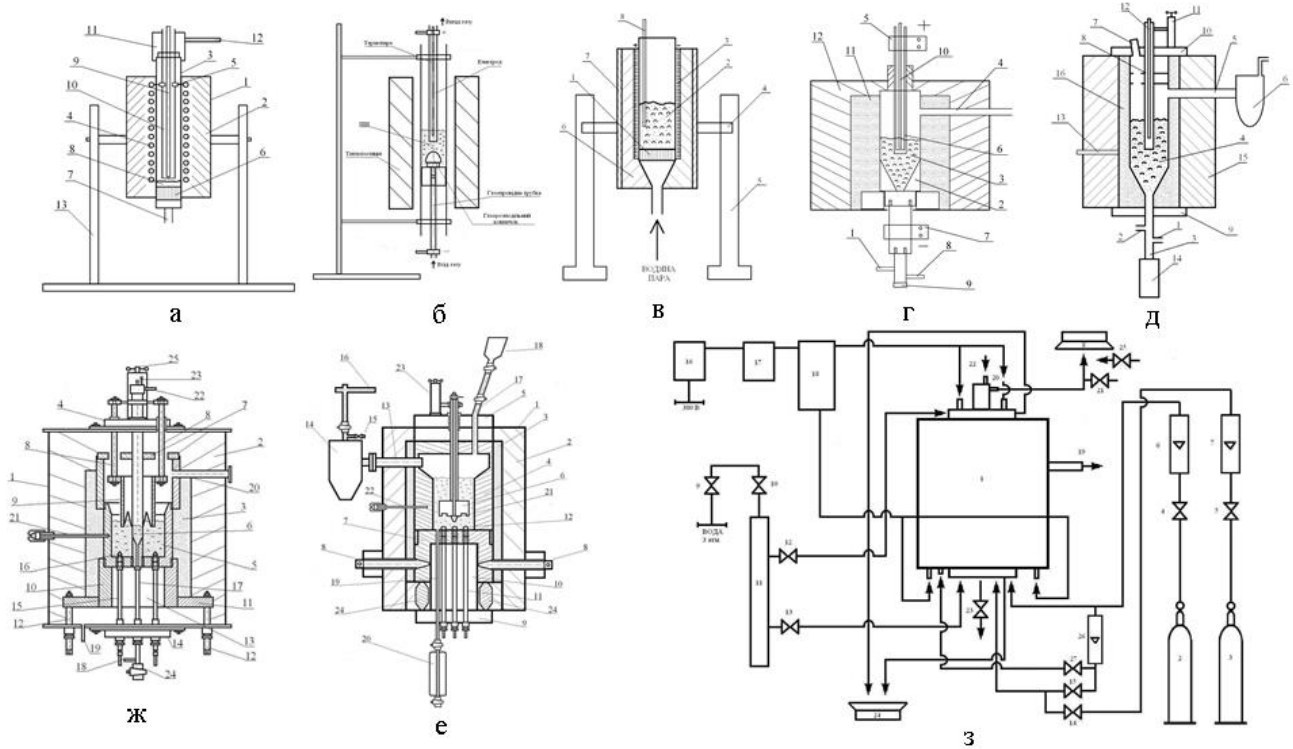


Рисунок 3 – Основні схеми спеціально створеного експериментального обладнання з ЕТПШ: *а* – реактор для дослідження процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі МТ; *б* – реактор для дослідження впливу способу нагрівання на структуру піровуглецевого покриття; *в* – реактор для дослідження корозійної стійкості піровуглецю при обробці високотемпературною парою; *г* – реактор з «класичним ЕТПШ» для дослідження високотемпературного піролізу вуглеводневих газів; *д* – реактор для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту; *ж* – реактор з кільцевим ЕТПШ для дослідження високотемпературного піролізу вуглеводневих газів; *е* – пілотна установка для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів; *з* – принципово-технологічна схема процесу піролізу вуглеводневих газів

До складу спеціально створеного обладнання входять реактори та установки з ЕТПШ, серед яких: лабораторна установка (ЛУ) для дослідження процесу конверсії вуглеводневих газів, ЛУ для дослідження процесу нанесення

захисного піровуглецевого покриття на моделі МТ (рисунок 3, *а*), ЛУ для дослідження впливу способу нагрівання на структуру піровуглецевого матеріалу (рисунок 3, *б*), ЛУ для дослідження процесу іммобілізації зольних залишків теплоенергетики, ЛУ для дослідження корозійної стійкості піровуглецю при обробці високотемпературною парою (рисунок 3, *в*), ЛУ для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту (рисунок 3, *д*, зовнішній вигляд – рисунок 4, *а*), ЛУ з «класичним ЕТПШ» для проведення піролізу вуглеводневих газів (рисунок 3, *г*), ЛУ з зовнішнім нагріванням (кільцевим ЕТПШ) для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів (рисунок 3, *ж*), пілотна установка для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів (рисунок 3, *е*, зовнішній вигляд – рисунок 4, *б*).

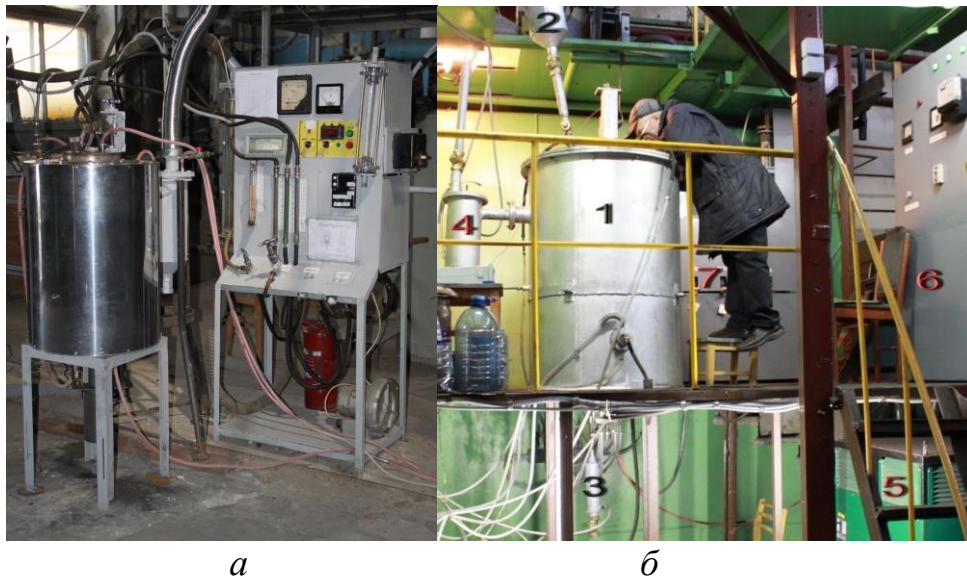


Рисунок 4 – Зовнішній вигляд деяких установок для дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ: *а* – ЛУ для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту; *б* – пілотна установка для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів

Розділ 5 присвячено розробці технологічних аспектів енергоефективної та екологічно безпечної технології високотемпературного очищення природного графіту. Даний розділ направлений на дослідження основних теплотехнічних особливостей даного процесу і одержанні цільової ТФПШ.

В основу технології покладено ідею високотемпературного очищення природного графіту у безкисневій атмосфері без використання шкідливих галогеновмісних сполук. Результати термодинамічних розрахунків показують, що частина домішок переходять у газову фазу відповідно до своєї температури випаровування. Інша частина домішок утворює між собою сполуки, які також переходять у газову фазу (наприклад Fe_3C за температурою більше $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ розкладається на Fe і вуглець) і з інертним газом виносяться у очисник. Розрахунковий діапазон температур, при яких досягається очищення графіту, становить $2300 - 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У результаті експериментів з використанням представлених ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат» марок природного графіту можна констатувати, що практично для всіх марок природного графіту не вдавалося забезпечити формування стійкого за характером перемішування ТФПШ. При експериментах на холодній моделі та за температур до 1800 °С характер і інтенсивність кипіння для деяких марок природного графіту були стабільні. За температур вище 1800 °С ГФПШ (азот) проходила по одному чи декількох каналах через ТФПШ, в той час як інша маса матеріалу частково спікалася на центральному електроді. Внаслідок цього неможливо було забезпечити рівномірне прогрівання всього об'єму матеріалу до заданої температури обробки і витримати його за цієї температури протягом заданого часу обробки. Це обумовлено двома причинами:

- у наслідок своєї пластинчастої (чешуйчастої) структури деякі марки природного графіту характеризуються схильністю до злежування і, практично, не піддається однорідному псевдозрідженню, тому при експериментах на холодній моделі не вдалося досягти бажаного результату за характером і стабільністю кипіння матеріалу (у порівнянні з штучним графітом);

- при високотемпературній обробці вищезгаданий недолік посилюється тим, що при досягненні температур 1500 – 2000 °С на поверхні частинок графіту утворюються мікрокраплі домішок (в основному оксидів металу), які сприяють злипанню частинок і формуванню згаданих вище відкладень на центральному електроді.

Тепловізорне вимірювання вказує, що найбільші втрати теплоти мають місце через зовнішню частину верхнього (рисунок 5, *а*) та нижнього (рисунок 5, *б*) електродів.

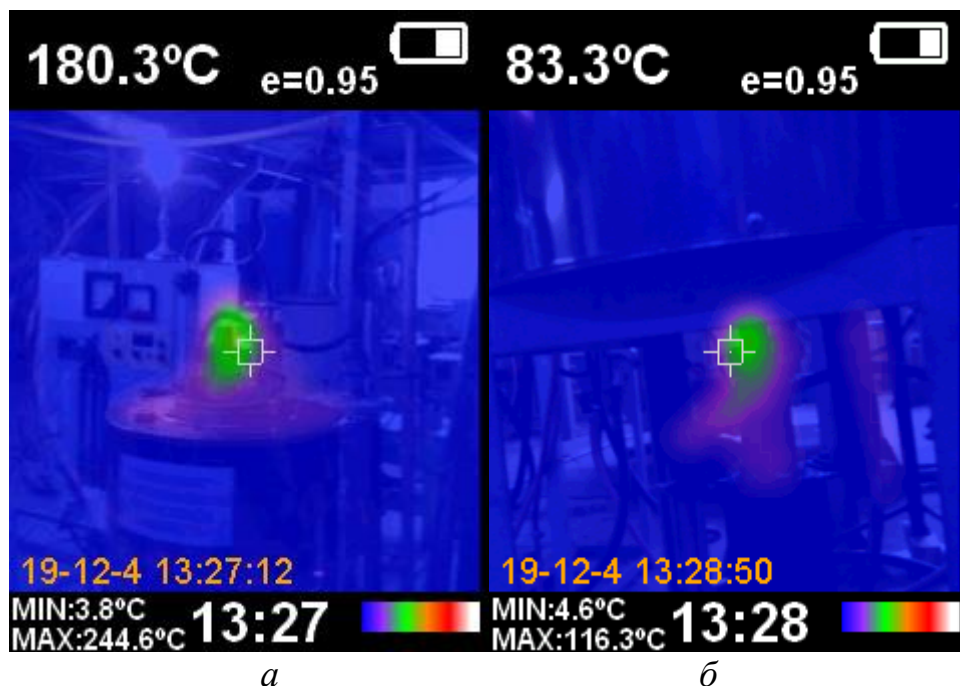


Рисунок 5 – Тепловізорне вимірювання втрат теплової енергії реактору під час проведення процесу високотемпературної очистки графіту:

а – верхня частина реактору; *б* – нижня частина реактору

Значення фіксованих електричних параметрів з частотою 4 вимірювання в секунду відображалися і записувалися в реальному часі на екрані комп'ютера, як показано на рисунку 6 (графіт марки ГПМН-93).

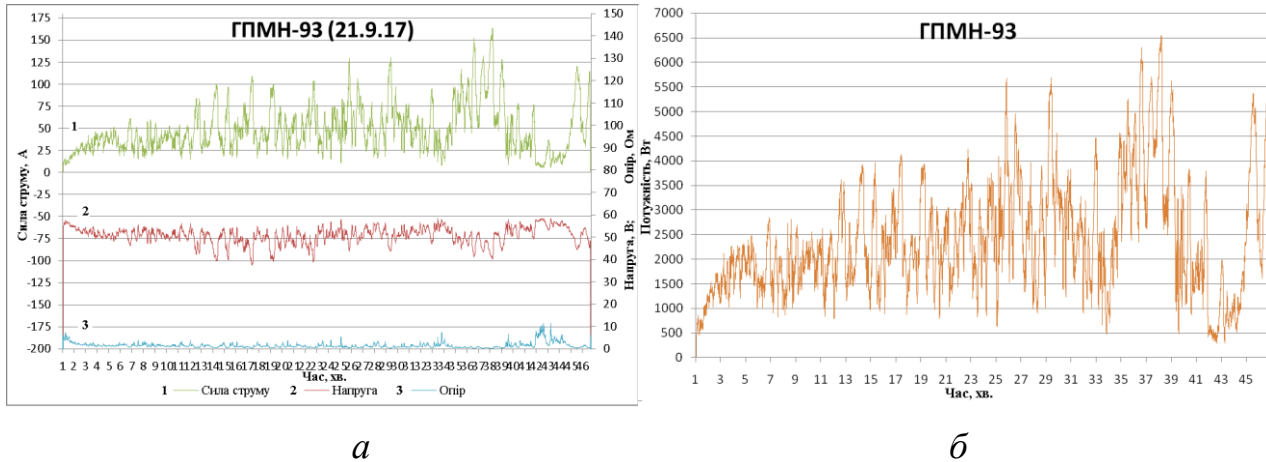


Рисунок 6 – Динаміка зміни електричних характеристик (а) та потужності (б) при нагріванні ПШ (графіт марки ГПМН-93)

Частинки графіту в установці нагрівалися за рахунок виділення джоулевої теплоти при проходженні електричного струму через ланцюжки частинок, що утворюються між електродами, а також за рахунок ПМР, що виникає в місцях контактів частинок, що створюють провідні ланцюжки. Однак, за високих температур, починаючи з 1500 – 1700 °С, починає грати роль емісійний струм з поверхні частинок, причому при дії електричного поля щільність емісійного струму зростає. Розвиток термоелектронної і термоіонної емісії в електротермічному шарі супроводжується появою в газовій фазі вільних радикалів та іонів, що створює умови для утворення електричної дуги між електродами (рисунок 7).

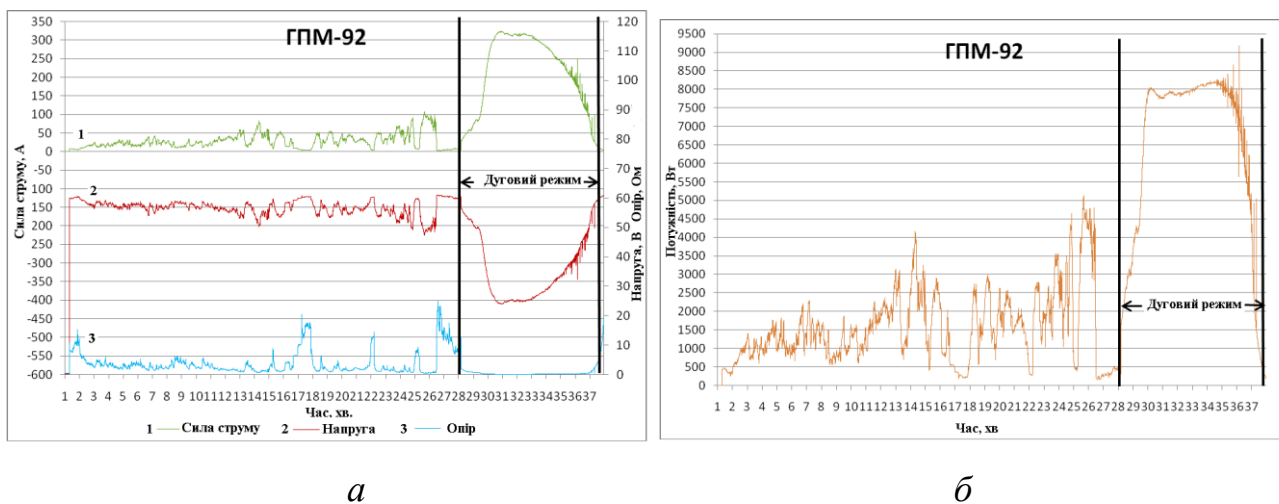


Рисунок 7 – Динаміка змін електричних характеристик (а) та потужності (б) при нагріванні ПШ (графіт марки ГПМ-92)

У таблиці 2 наведено значення критеріїв подібності в залежності від температури для процесу високотемпературного очищення природного графіту.

Таблиця 2

Залежність критеріїв подібності від температури

Критерій подібності	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
Pe	14,191	13,324	12,542	11,855	11,232	10,668

Значення числа Рейнольдса вказує, що при збільшенні температури потік газу наближається з турбулентного до перехідного режиму. Числа Нуссельта та Пекле вказують на зменшення частки конвективного теплообміну при збільшенні температури. Це пояснюється тим, що при температурах більше 1273 К променеве випромінювання відіграє більш суттєву роль у теплообміні ПШ. Це призводить до того, що температура рівномірно розподіляється по всій реакційній зоні.

Результати розрахунку необхідної кількості теплоти вказані пунктирною лінією та, у порівнянні з експериментальними значеннями, наведені на рисунку 8.

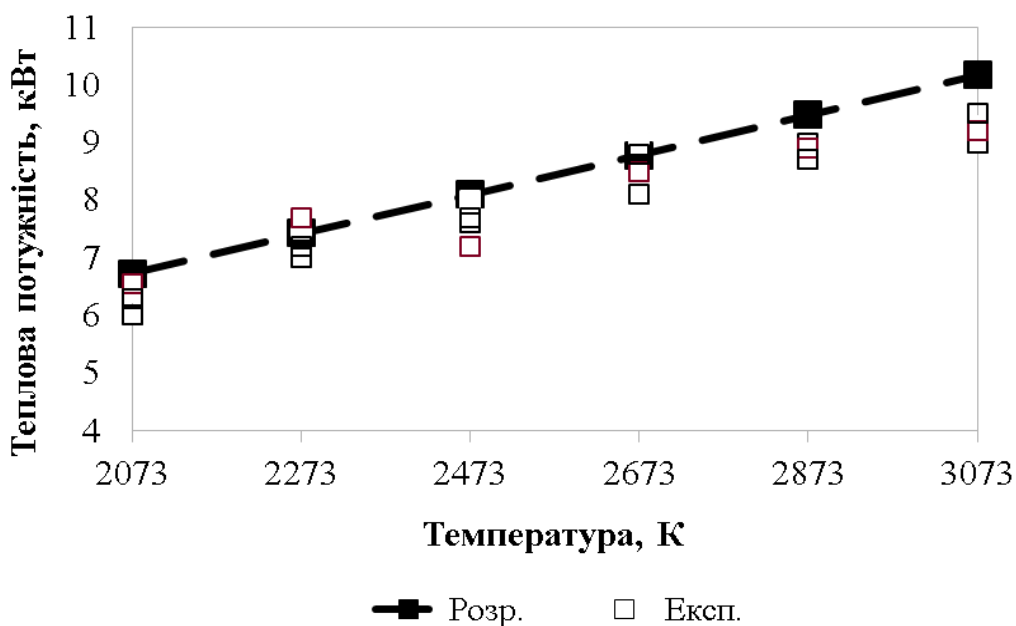


Рисунок 8 – Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу високотемпературної обробки вуглецевого матеріалу з експериментальними показниками

Незважаючи на відносно незадовільні результати з організації стабільних процесів псевдозрідження і нагрівання матеріалу в ЕТПШ, вдалося одержати певні результати по ступеню очищення досліджених марок графіту в залежності від температури обробки (таблиця 3).

Ступінь очищення різних марок природного графіту в залежності від температури обробки

Марка природного графіту	t, °C	$\omega_C, \%_{\text{мас.}}$		
		Вихідний графіт	У відкладеннях на центральному електроді	У ТФПШ
ГЕ-1	2750	91,0	96,0	93,0
ГЕ-3	2600	91,4	90,9	96,7
ГЕО-92	3000	92,3	—	94,5
ГПМ-92	2900	93,4	—	99,9
ГЕО-93	2400	94,5	—	96,6
ГПМН-93	2200	93,6	94,7	94,8
ГАК-2	2400	99,5	99,4	99,8
ГАК-2	2000	99,5	99,6	99,8
ГК-1	2600	98,5	98,9	99,9

Відповідно до проведених досліджень теоретично і експериментально доведена можливість високотемпературного очищення природного графіту в ЕТПШ. Результати передані ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат».

Шостий розділ присвячений дослідженню теплотехнічних та технологічних особливостей процесу одержання високотемпературних водневмісних газів у ЕТПШ. У якості досліджень, направлених на одержання цільової ГФПШ, були обрані процеси повітряної конверсії та піролізу вуглеводневих газів.

Склад конвертованого газу, одержаного у реакторі з ЕТПШ за різних температур, та співставлення з термодинамічними розрахунками наведений на рисунку 9.

Як видно з рисунку 9, відстежується тенденція утворення продуктів реакції повітряної конверсії у порівнянні з результатами термодинамічних розрахунків. Неповний розклад метану та невисокий вихід водню за температур 1173 – 1373 К пояснюється неможливістю досягнення термодинамічної рівноваги та невисоким часом контакту газової суміші з високотемпературною зоною у реакторі з ЕТПШ. За температур вище 1373 К експериментальний вихід водню наближається до розрахункових значень. Дане явище можна пояснити тим, що за температур ЕТПШ вище 1273 К можливе виникнення плазми мікророзряду у вигляді іскрових розрядів в обмеженому об'ємі шару внаслідок процесу електронної емісії.

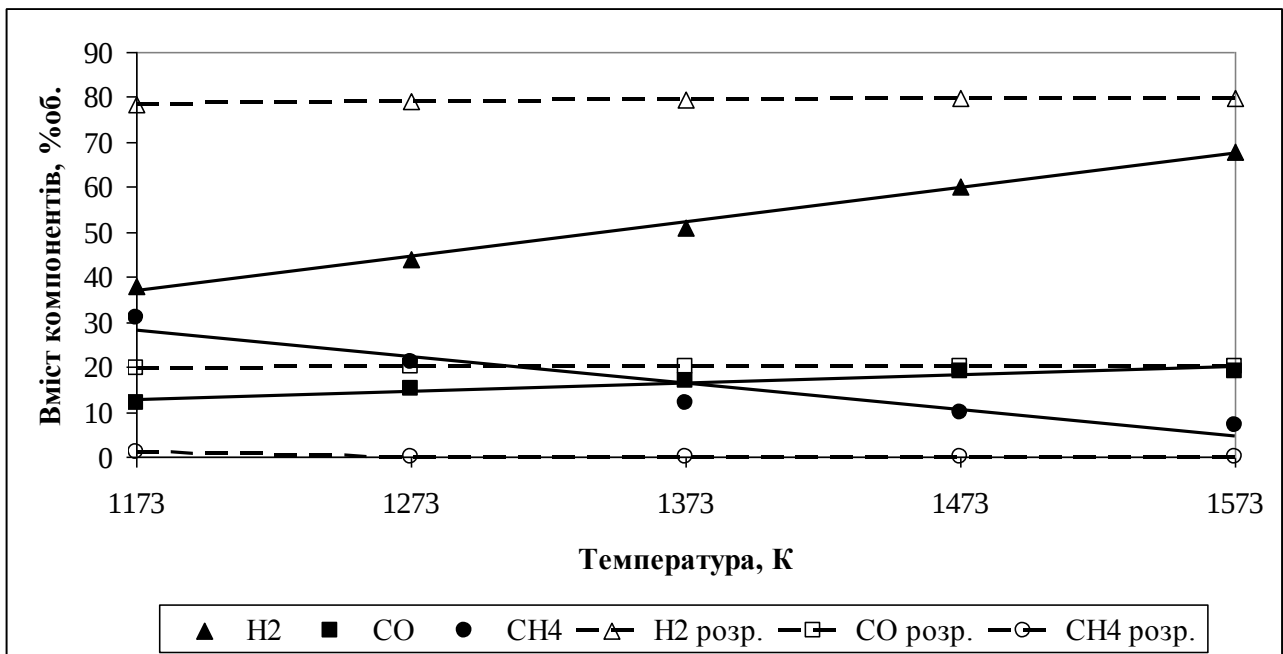


Рисунок 9 – Співставлення експериментальних результатів повітряної конверсії природного газу в ЕТПШ з розрахунковими

Метою дослідження процесу одержання водню піролізом вуглеводневих газів є визначення найбільш оптимального способу нагрівання ЕТПШ, визначення теплофізичних характеристик та параметрів проведення процесу. Для дослідження даного процесу використовувались лабораторні та пілотна установки з реактором ЕТПШ. Використання такої кількості установок обґрунтовано визначенням найбільш оптимальної конструкції реактору. У якості ТФПШ у лабораторній установці з класичним ЕТПШ використовувався подрібнений штучний електродний графіт марки ГЕ виробництва ПАТ «Укрграфіт», у фонтануючому шарі лабораторної установки з кільцевим ЕТПШ та у пілотній установці використовувався кварцовий пісок марки ООВС-0151 виробництва ЗАТ «Новосілівський гірнично-збагачувальний комбінат». Експериментальні дані систематизовані на рисунку 10.

Експериментально встановлено, що найбільший вихід водню (98 %об.) під час піролізу метану досягається за температури 1773 К в реакторі з класичним ЕТПШ, ТФПШ якого складається з дробленого штучного графіту фракцією 0,07-0,14 мм.

Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплової енергії для проведення процесу піролізу з реальними показниками на пілотній установці наведено на рисунку 11:

Відповідно до рисунку 8 та рисунку 11 відслідковується динаміка співпадіння розрахункових та експериментальних даних, що підтверджує адекватність розробленої методики розрахунку необхідної кількості теплової енергії для проведення ендотермічного процесу в реакторі ЕТПШ.

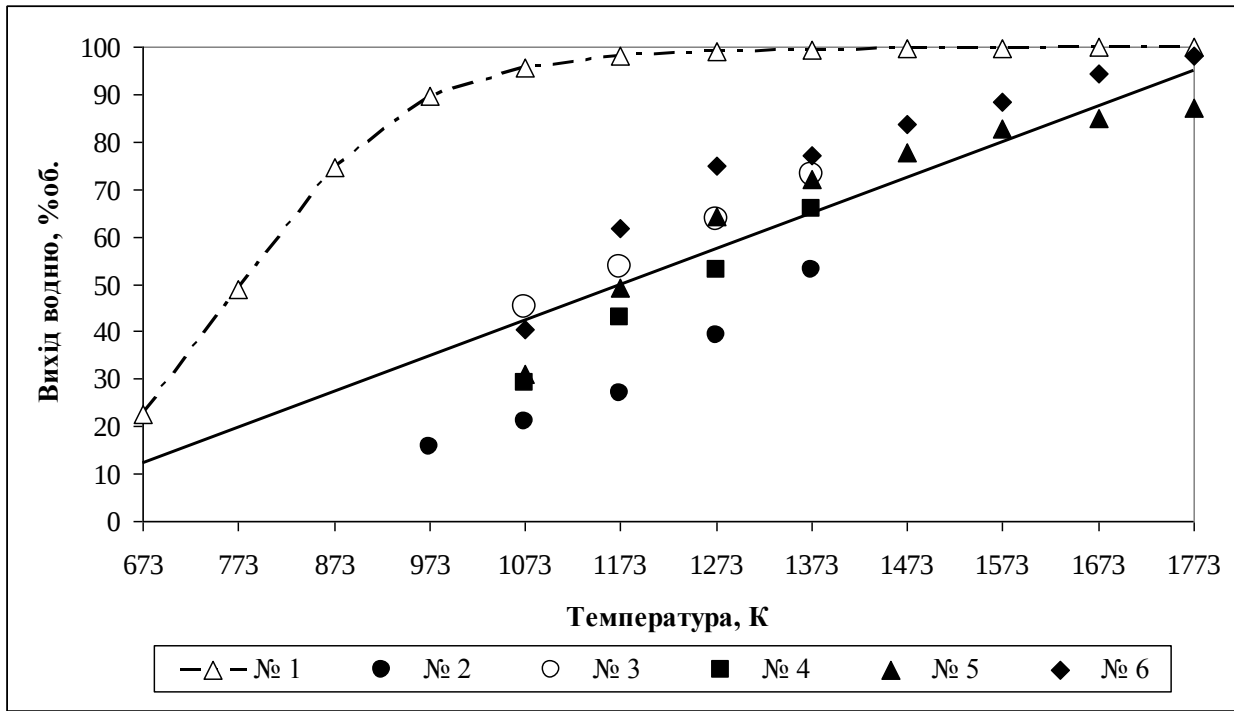


Рисунок 10 – Залежність виходу водню від параметрів піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ: 1- розрахункові дані; 2- метан, кварцевий пісок, лабораторна установка з зовнішнім нагріванням; 3- пропан-бутанова суміш, кварцевий пісок, лабораторна установка з зовнішнім нагріванням; 4- метан, кварцевий пісок, 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

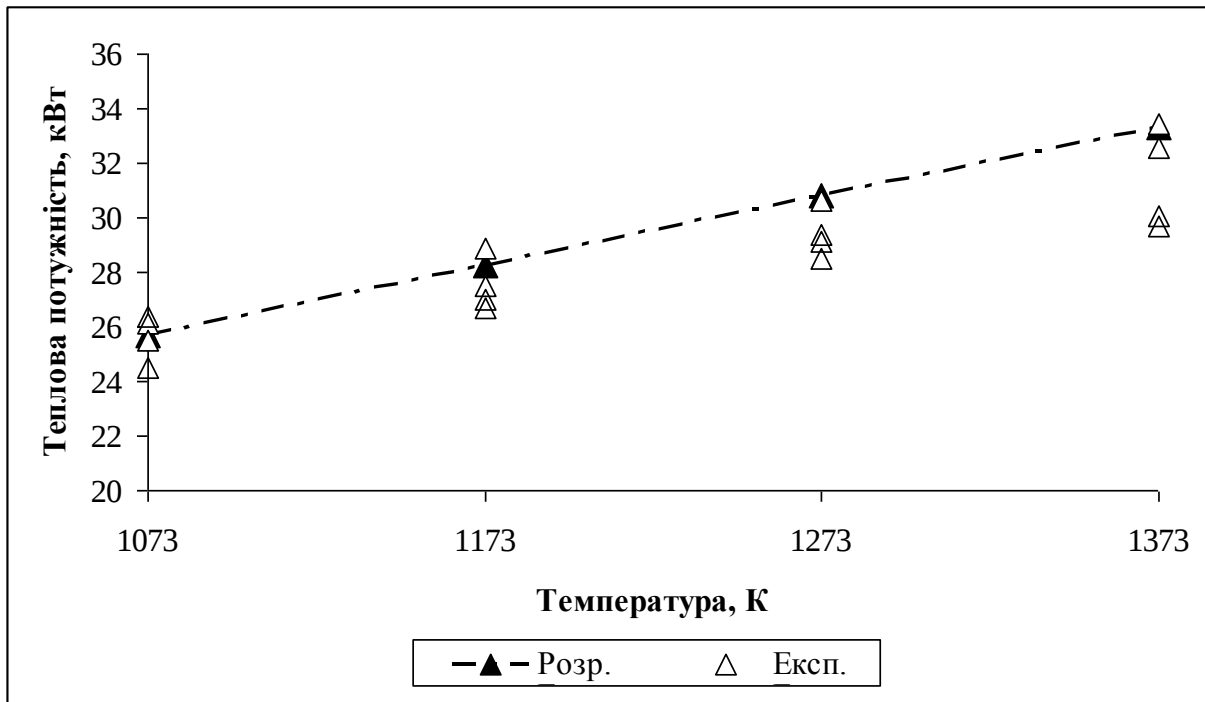


Рисунок 11 – Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплової енергії для проведення процесу піролізу метану у пілотній установці з ЕТПШ з експериментальними показниками

Результати досліджень відкривають перспективу створення енергоефективної технології одержання водню. Висока температура одержуваного водневмісного газу дає можливість використання його в різних високотемпературних процесах за участю водню.

Розділ 7 присвячений дослідженню високотемпературних процесів у ЕТПШ для створення хімічних технологій одержання матеріалів.

Піровуглець є одним з перспективних матеріалів для застосування у енергетиці. Одним з важливих факторів, що не мають чіткого багажу знань, є залежність структури піровуглецевого покриття від способу нагрівання.

При зіставленні одержаних експериментальних даних (температура процесу, спосіб нагрівання, густина та мікроструктура одержаного піровуглецю) з літературними, в залежності від температури та впливу плазми мікророзряду (ПМР) на структуру піровуглецю, який осаджений у ЕТПШ, її можна розділити на три види: ламінарну, ізотропну та зернисту (крапельну):

1.) Область відносно низької температури, де формується піровуглець з щільною ламінарною структурою.

2.) Проміжна область, де формується поверхня осадження з низькою густиною та ізотропною структурою.

3.) Область високої температури, низької концентрації вуглеводню, де утворюється поверхня осадження зі щільною зернистою (крапельною) структурою, що можна пояснити крапельною теорією утворення піровуглецю.

Враховуючи вищесказане, можна припустити наступну залежність, що представлена на рисунку 12.

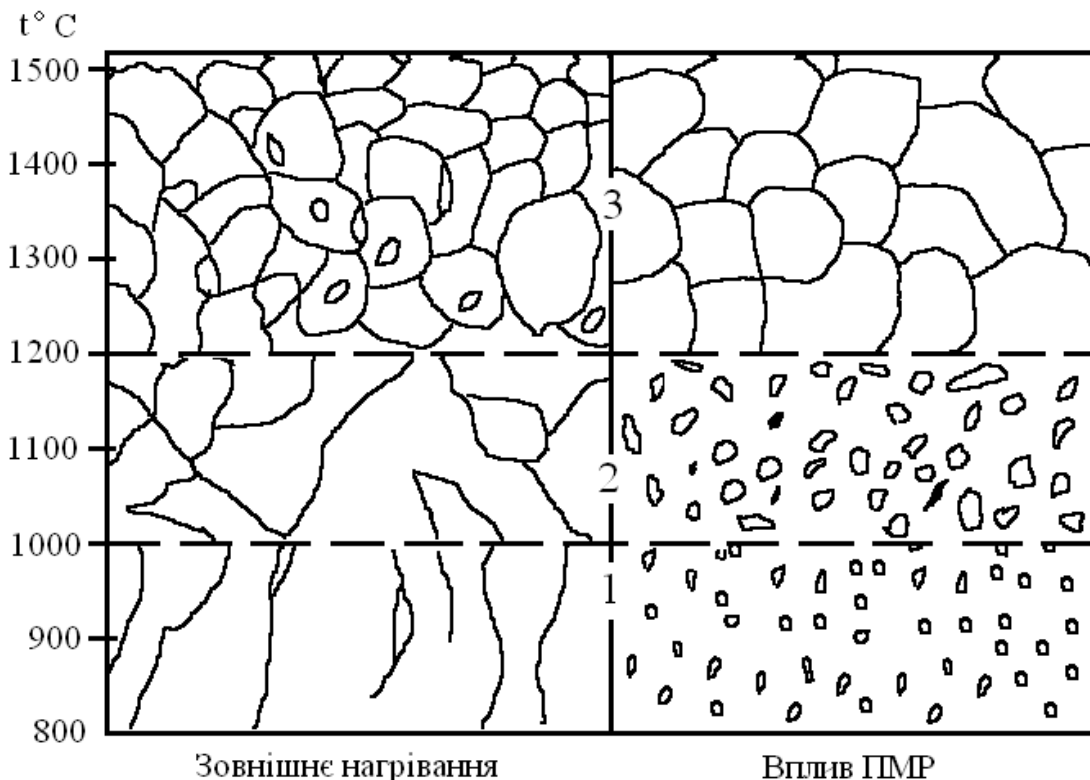


Рисунок 12 – Схематичне зображення залежності між структурою піровуглецю та умовами осадження: 1 – ламінарна, 2 – ізотропна, 3 – зерниста (крапельна)

Рисунок 13 показує, що в виділеному піровуглеці окремих гранул не визначено, він також має листоподібну форму. Розмір наночастинок вуглецю лежить у діапазоні від 1 до 60 нм. Дане щільне покриття піровуглецю відкриває перспективу його застосування у МТ ВТГР, оскільки гладка поверхня має забезпечити рівномірний розподіл теплоти від матеріалу, що ділиться, а це, у свою чергу, не дає підстав для виникнення зон локального перегріву.

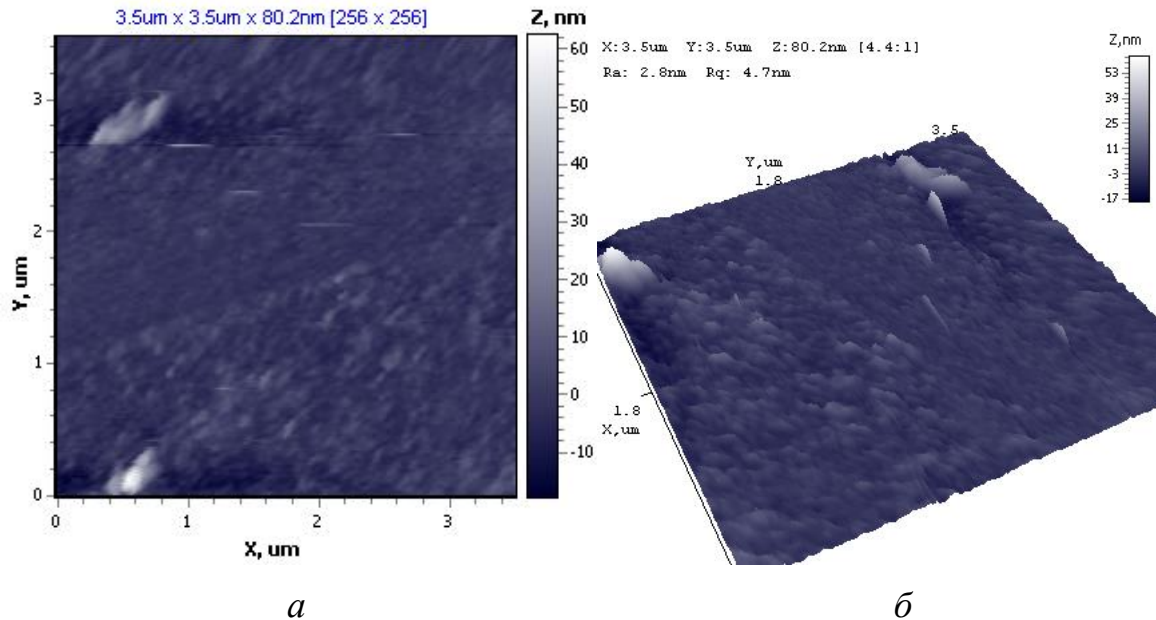


Рисунок 13. Топографії поверхні виділеного піровуглецю (область сканування 3×3 мкм): *а* – зображення 2D; *б* – зображення 3D

Під час дослідження процесу повітряної конверсії пропан-бутану у реакторі ЕТПШ (ТФПШ – штучний графіт) була досягнута температура 3070°C . Порівняння мікрофотографій обробленого штучного графіту з вихідним наведено на рисунок 14.

Збільшення	Вихідний штучний графіт	Оброблений штучний графіт, $t = 3070^\circ\text{C}$	Вихідний штучний графіт (режим просвічування)	Оброблений штучний графіт, $t = 3070^\circ\text{C}$
$\times 50$				
$\times 500$				

Рисунок 14 – Порівняння мікрофотографій обробленого штучного графіту з вихідним

Елементний аналіз вказує, що білі включення – це домішки Si, Al, Fe, K, Ca, Mg. Як вказують результати мікроскопії на рисунок 14, білі включення практично відсутні в обробленому штучному графіті. Вміст вуглецю у вихідному штучному графіті становить 82 %мас.; в обробленому матеріалі – 93 % мас.

Експериментально доведено утворення карбіду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску під час високотемпературної (1500 – 1600 °C) обробки у реакторі з ЕТПШ (рисунок 15).

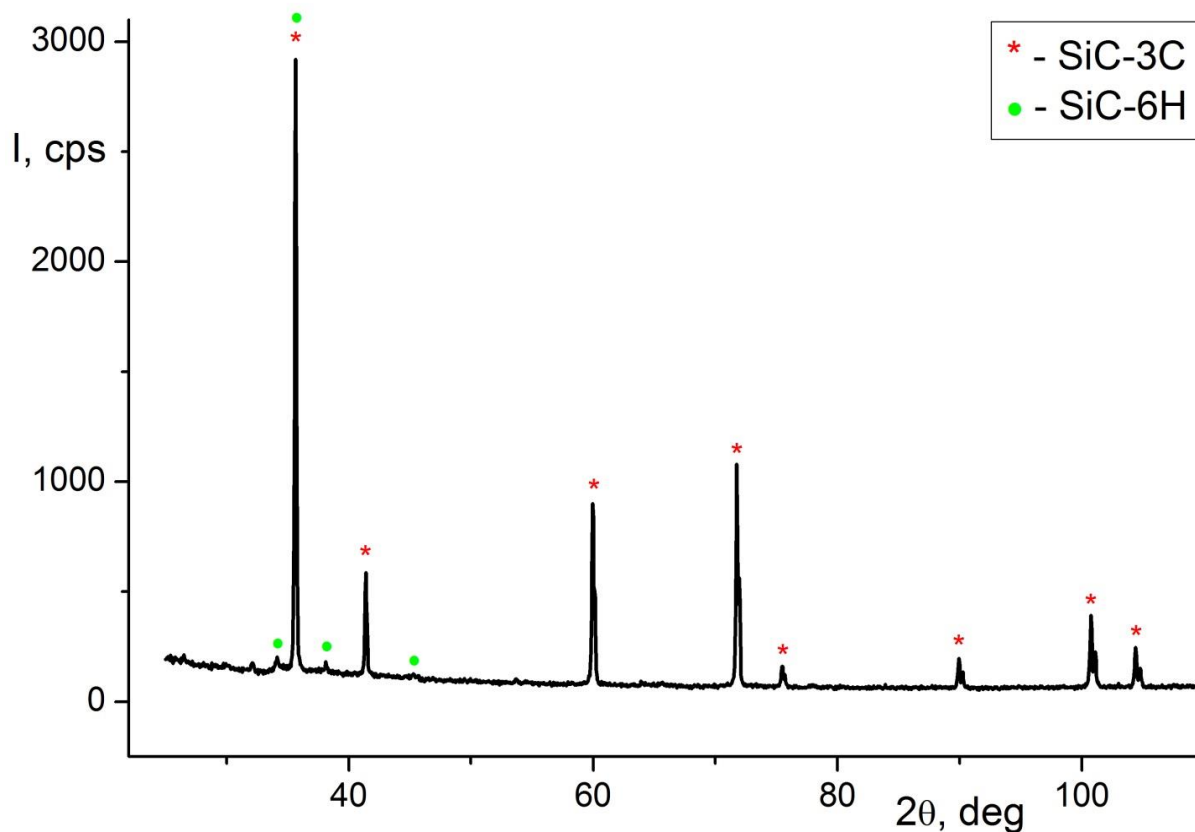


Рисунок 15 – Дифрактограма карбіду кремнію, одержаного у ЕТПШ

Виявлено дві політипні модифікації карбіду кремнію – SiC-3C і SiC-6H. Інших фаз не виявлено. Основна фаза у зразку - кубічний карбід кремнію SiC-3C. Одержані результати вказують на можливість створення двухстадійної технології одержання чистого карбіду. Спрощена блок-схема технологічного процесу наведена на рисунку 16.

Для уникнення внесення домішок з додаткового вуглецевмісного матеріалу на першій стадії процесу доцільно використовувати розроблений реактор з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання (*Патент України № 117157*).

Доведена принципова можливість одержання у ЕТПШ композитного матеріалу «природний графіт - піровуглець». Даний матеріал має перспективу застосування у акумуляторних технологіях.

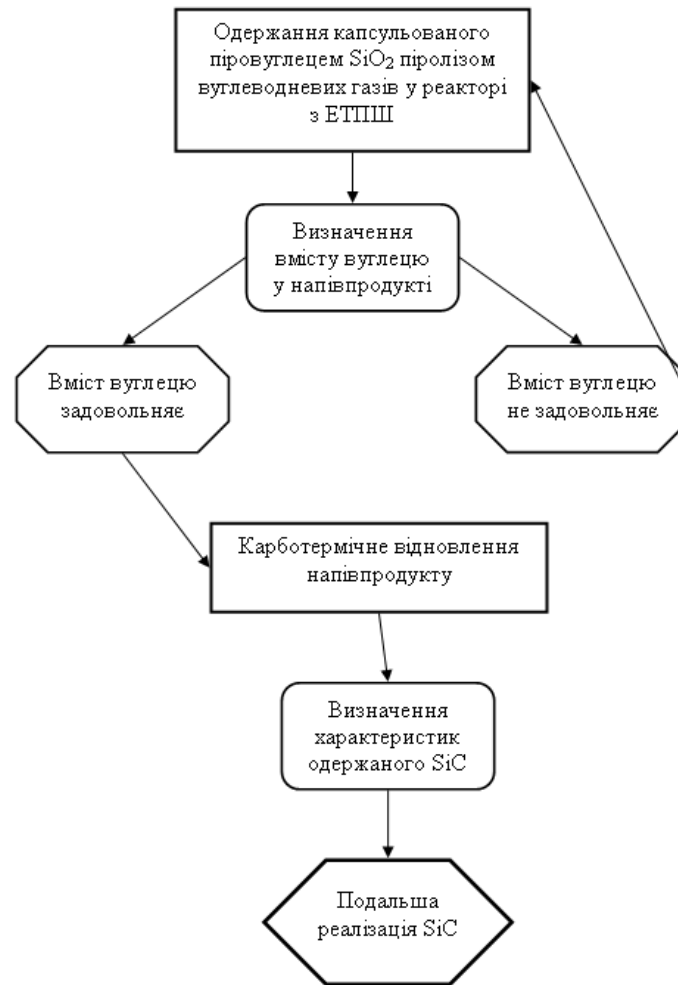


Рисунок 16 – Спрощена блок-схема двохстадійної організації процесу одержання чистого карбїду кремнію з використанням обладнання з ЕТПШ

Розділ 8 присвячено дослідженню високотемпературних процесів у ЕТПШ для створення хімічних технологій у напрямку енергетики.

Теоретично розглянуто два можливих варіанти отримання карбїду урану: відновлення металевого урану в атмосфері метану за $T = 800 - 1500$ К (для отримання UC) і $T = 2800 - 3200$ К (для отримання UC₂) в реакторі з ЕТПШ (застосування ЕТПШ дає можливість підвищити енергоефективність процесу); капсулювання UO₂ піровуглецем у ЕТПШ з подальшим карботермічним відновленням за $T = 2000 - 2400$ К (внаслідок високої чистоти піровуглецевого покриття синтезований карбїд урану повинен мати більш високу чистоту, ніж при відновленні коксом). З урахуванням високої густини сировинних матеріалів перспективним виглядає застосування механічно-вібраційної звукової частоти для проведення описаних процесів, що підтверджено шляхом модельних експериментів.

Для проведення досліджень процесу нанесення піровуглецевого покриття в ЕТПШ на моделі мікротвелу, які за фізико-хімічними властивостями наближені до дисперсного ядерного палива, обрані наступні матеріали: SiO₂, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃. Динаміка нагрівання реактору у процесі нанесення піровуглецевого покриття на SiO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃ та Dy₂O₃ наведена на рисунку 15.

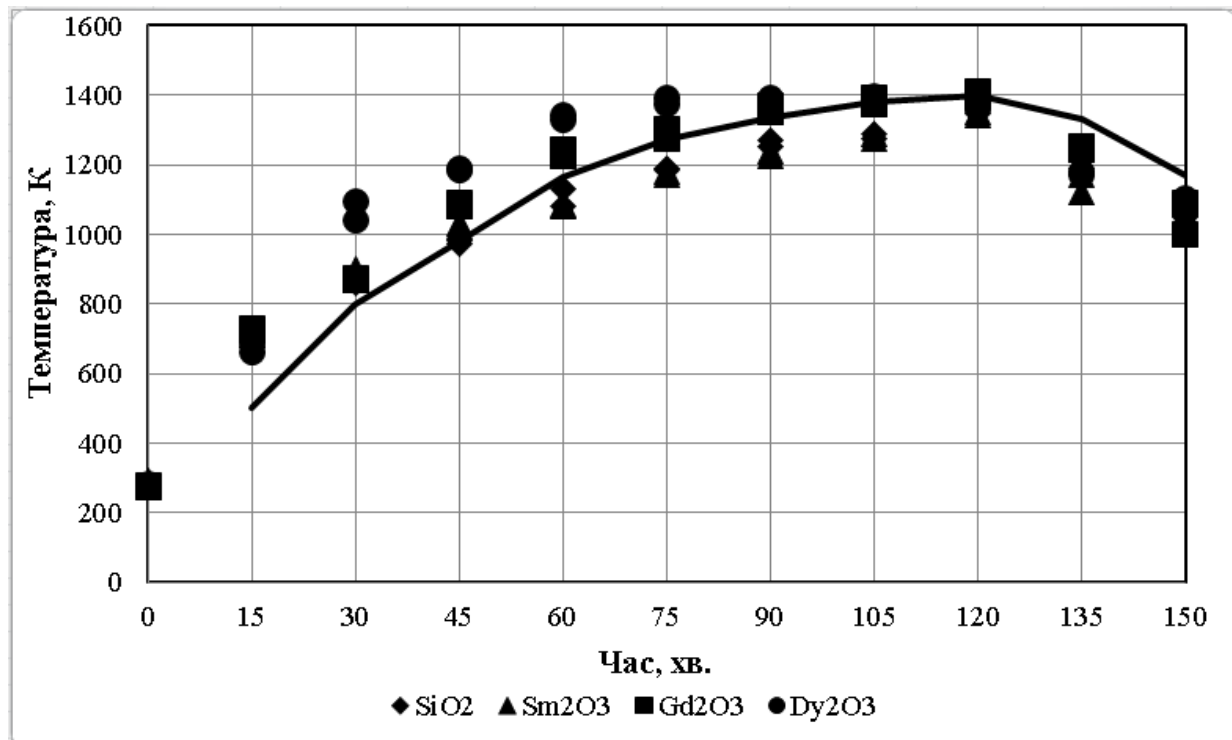


Рисунок 15 – Динаміка нагрівання реактору з ЕТПШ під час нанесення шару піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу

Після досягнення температур вище 1000 К має місце зниження температури, що пояснюється витратою теплової енергії на подолання ендотермічних ефектів процесу піролізу метану (розщепленням метану на водень та піровуглець).

На рисунку 16 наведено тепловізорне вимірювання втрат теплової енергії при проведенні процесу піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу.

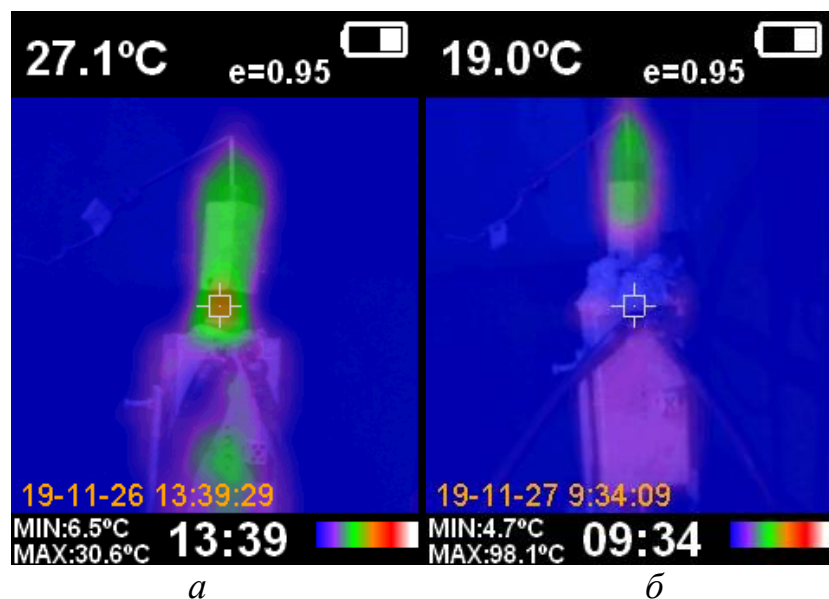


Рисунок 16 – Тепловізорне вимірювання втрат теплової енергії під час процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу:
 а – до додаткової теплоізоляції; б – після додаткової теплоізоляції

Після проведення серії досліджень на частинки з високою густиною (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3) вдалося нанести тонкий шар піровуглецю (вміст піровуглецю – 2 – 7%мас.).

Проведені дослідження з нанесення піровуглецевого покриття на зольні залишки ТЕЦ (модель золи горючих радіоактивних відходів) вказують на зменшення іонізуючого випромінювання після капсулювання піровуглецем.

До критично важливих виробів для атомної енергетики відносяться, зокрема, ущільнюючі прокладки для герметизації роз'ємних з'єднань обладнання реакторних установок з ВВЕР, наприклад, парогенераторів ПГВ-1000М. При проведенні досліджень з розробки технології пресування ущільнюючих елементів використані п'ять зразків фольги з терморозширеного графіту (ТРГ), один з яких одержаний з ТРГ власного виробництва, що одержаний з окисненого та очищеного у ЕТПШ природного графіту. При випробуванні дослідних зразків пресованих прокладок з ТРГ, в основу якого був закладений очищений в ЕТПШ природний графіт, було визначено, що їх механічна міцність відповідає показникам раніш використовуваних прокладок з ТРГ фірми «Гідропрес» (Росія). При цьому попередня обробка похідної графітової фольги шляхом збільшення ступеню шорсткості її поверхні дозволяє на 20 – 30 % підвищити ступінь механічної міцності прокладок.

Серед перспектив застосування високотемпературних піролізних технологій можна відмітити нанесення тонкого (до 10 мкм) шару піровуглецевого покриття на внутрішню частину оболонки ТВЕЛУ. В подальшому це може надати можливість роботи діючих АЕС України у маневреному режимі, а також заміни цирконієвої оболонки на більш хімічно стійку при високих температурах оболонку з нержавіючої сталі.

Додатки містять: акти використання результатів дисертаційної роботи, рецензію ДП НАЕК «Енергоатом», розрахунки теплових ефектів реакцій, економічні розрахунки, опис розрахунку похибок в програмі Microsoft Office Excel, розрахунок питомих енерговитрат для досліджуваних процесів та порівняння їх з існуючими технологіями, список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

λ	коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
ρ	густина, кг/м ³
ΔH_{298p}	теплота утворення початкового реагенту, Вт
ΔU	тепловий ефект реакції, кДж/кг
τ	час, год
ω	масова частка, %мас
C	теплоємність, кДж/кг·К, кДж/м ³ ·К
F	площа, м ²
G	витрата газу, м ³ /год
H	висота, м
$I_{ЕНТЛ}$	повна ентальпія, кДж/кг

k	коефіцієнт перерахунку кДж/год у Вт ($=0,278$)
L	довжина, м
Q	теплота, Вт
t	температура, °C
T	температура, К
ВТГР	високотемпературний газоохолоджувальний реактор
ГФПШ	газова фаза псевдозрідженого шару
ЗН	зовнішнє нагрівання
ЕТПШ	електротермічний псевдозріджений шар
ЛУ	лабораторна установка
МТ	мікротвел
ПМР	плазма мікророзряду
ПШ	псевдозріджений шар
ТВЕЛ	тепловиділяючий елемент
ТЕЦ	теплоелектроцентрально
ТФПШ	тверда фаза псевдозрідженого шару

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі здійснено комплекс досліджень з розробки технологічних основ високотемпературних (600 – 3000 °C) процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі.

1. Здійснено аналіз теплофізичних параметрів, енергетичних витрат та технологічних особливостей високотемпературних процесів енергетики та різних галузей промисловості, який вказує на доцільність застосування техніки ЕТПШ для наступних процесів: одержання водню, одержання піровуглецю та пірографіту, очищення графіту та карботермічне відновлення термодинамічно стійких оксидів.

2. На основі термодинамічних та теплотехнічних розрахунків встановлені основні параметри, необхідні для створення та конструювання нового обладнання з ЕТПШ.

3. Створено парк експериментальних установок з ЕТПШ з різними характеристиками та способом нагрівання для дослідження високотемпературних термохімічних процесів.

4. Теоретично та експериментально доведена можливість очищення в ЕТПШ природного графіту Заваліївського родовища та штучного графіту в діапазоні температур 2500 – 3000 °C.

5. Експериментально на дослідних установках з ЕТПШ досліджено піроліз вуглеводневих газів. Встановлено, що найбільший вихід водню (98 % об.) при піролізі метану досягається при температурі 1773 К.

6. В залежності від температури та впливу ПМР на структуру піровуглецю, що був осаджений в ЕТПШ, її можна розділити на три види: ламінарну, ізотропну та зернисту (крапельну). Домішки та катодні плями можуть призводити до утворення вуглецевих нановолокон та нанотрубок.

7. На основі розрахункових та експериментальних даних розроблені технологічні основи двохстадійної технології одержання карбіду кремнію у реакторі з ЕТПШ при високотемпературній обробці ($t = 1500 - 1600$ °C) капсульованого піровуглецем кварцового піску.

8. Підтверджено адекватність розробленої методики розрахунку теплового балансу для реакторів ЕТПШ.

9. На підставі проведених досліджень розроблено технологію виготовлення ущільнюючих елементів шляхом пресування графітової фольги з ТРГ (основа ТРГ – графіт, що попередньо одержували шляхом високотемпературного очищення в ЕТПШ).

10. Базуючись на проведених дослідженнях, доведено принципову можливість нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу Du_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Одержані результати мають перспективу застосування в спецметалургії (отримання високочистих карбідів і чистих елементів з вказаних вище оксидів шляхом карботермічного відновлення).

11. Експериментально доведена принципова можливість одержання композитного матеріалу «природний графіт - піровуглець», який може застосовуватись у електротранспорті (в якості матеріалу для акумуляторів) та атомній енергетиці (конструкційний матеріал, а також сповільнювач нейтронів).

12. Під час проведення дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів експериментально досягнуто температура ЕТПШ у напівдуговому режимі 3070 °C.

13. Для багатокілограмової (≥ 50 кг) високотемпературної обробки дисперсного матеріалу у ЕТПШ доцільно виготовляти не один великий реактор, а декілька менших. Це дасть змогу уникнути небажаної вібрації реактору, а також необхідності застосування джерела струму високої потужності.

14. Для попередження утворення ефекту спікання частинок псевдозрідженого шару при конструюванні реактору з ЕТПШ електроди не мають бути розташовані дуже близько один до одного ($\geq 0,15$ м).

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Теоретичні та прикладні основи економічного, екологічного та технологічного функціонування об'єктів енергетики / В.О. Артемчук, Т.Р. Білан, І.В. Блінов, О.Л. Декуша, А.О. Запорожець, Г.А. Іванов, С.О. Іванов, В.О. Ковач, С.І. Ковтун, О.В. Марасін, О.В. Мартинюк, В.О. Мірошник, О.О. Попов, К.В. Сімейко, В.В. Станіцина, С.Є. Танкевич, В.А. Щокіна, А.В. Яцишин, Т.М. Яцишин; за ред. А.О. Запорожця та Т.Р. Білан. – Київ, 2017, – 312 с. ISBN 978-966-02-833-2-833-2

Здобувачем написано підрозділ 3.3 «Підвищення безпеки атомних реакторів за рахунок використання мікротвелів».

2. Semeiko K. V. Dependence of the pyrocarbon structure on the parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases in an electrothermal fluidized bed / K. V. Semeiko, S. S. Kustovskyi, S. V. Kupriyanchuk, R. E. Chumak // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2020. – Vol. 93, №. 3. – P. 677 – 684.

DOI: 10.1007/s10891-020-02166-9

(Журнал індексується в міжнародних базах наукового цитування SCOPUS (Q1), SCImago Journal and Country Rank, INSPEC, Astrophysics Data System (ADS), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO, CSA, Academic OneFile, Academic Search, CSA Environmental Sciences, Earthquake Engineering Abstracts, EI-Compendex, Gale, INIS Atomindex, OCLC, SCImago, Summon by ProQuest)

Здобувачем розроблена та сконструйована установка з ЕТПШ, проведені експериментальні дослідження структури піровуглецю від параметрів процесу.

3. Семейко К.В. Исследование зависимости структуры пироуглерода от параметров процесса пиролиза углеводородных газов в электротермическом псевдоожигенном слое / К.В. Семейко, S.S. Kustovskyi, С.В. Куприянчук, Р.Е. Чумак // Инженерно–физический журнал. – 2020. – Том 93, № 3. – С. 698 – 705.

(Журнал входит до «Переліку наукових видань Республіки Білорусь рекомендованих до публікації дисертаційних досліджень»)

Здобувачем розроблена та сконструйована установка з ЕТПШ, проведені експериментальні дослідження структури піровуглецю від параметрів процесу.

4. Семейко К.В. Исследование некоторых теплофизических особенностей процесса нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модель микротвэла / К.В. Семейко // Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан. – 2020. – Выпуск 1 (81). – С. 23 – 29.

(Журнал включено в «Перелік видань Комітету з контролю в сфері освіти і науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан для публікації основних наукових результатів дисертацій»)

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки, розроблена та сконструйована установка з ЕТПШ та проведені експериментальні дослідження з нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелів, визначені основні теплофізичні особливості процесу.

5. Семейко К.В. Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородных газов в электротермическом псевдоожигенном слое / К.В. Семейко // Энергетическая стратегия. 2019. – № 5 (71). – С. 45 – 48.

(Журнал входит до «Переліку наукових видань Республіки Білорусь рекомендованих до публікації дисертаційних досліджень»)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та визначена найбільш оптимальна конструкція реактору з ЕТПШ та умови проведення процесу одержання водню.

6. Семейко К.В. Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий / К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 37 – 43.

DOI: 10.33070/etars.1.2018.05

(Журнал входить до «**Переліку наукових фахових видань України**». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем проведений аналіз та властивостей піровуглецевих покриттів одержаних у реакторах з ЕТПШ.

7. Сімейко К.В. Дослідження теплофізичних характеристик процесу піролізу метану в електротермічному псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко // Промислова теплотехніка. – 2018. – т.40, № 4. – С. 83 – 90.

DOI: 10.31472/ihe.4.2018.12

(Журнал входить до «**Переліку наукових фахових видань України**», індексується у «**Google-Scholar**» та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та визначені теплофізичні характеристики процесу піролізу метану в ЕТПШ.

8. Семейко К.В. Теплофизические характеристики реактора с электротермическим псевдооживленным слоем и комбинированным способом нагревания / К.В. Семейко, Н.А. Сидоренко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 3. – С. 59 – 66.

DOI: 10.33070/etars.3.2018.07

(Журнал входить до «**Переліку наукових фахових видань України**». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем розроблена конструкція реактору з ЕТПШ та розроблена методика теплового балансу для даного типу реактору.

9. Семейко К.В. Исследование процесса получения в электротермическом псевдооживленном слое композитных углеродных материалов для нужд энергетики / К.В. Семейко, Н.И. Сидоренко // Энергетика и ТЭК. – 2018. – № 11/12. – С. 20 – 23.

(Журнал включено до «**Переліку наукових видань Республіки Білорусь**» рекомендованих ВАК Республіки Білорусь)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та проведений аналіз одержаного композитного матеріалу «Піровуглець-природний графіт».

10. Сімейко К.В. Теплові параметри процесу високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів у електротермічному псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, М.А. Сидоренко // «Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2019. – Том 30 (69), № 1. – С. 18 – 22.

(Журнал входить до «**Переліку наукових фахових видань України**»)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та проведені розрахунки критеріїв подібності та теплового балансу.

11. Семейко К.В. Применение техники электротермического псевдооживленного слоя для осуществления высокотемпературных технологических процессов (Обзор) / К.В. Семейко, Б.К. Ильенко, Н.А. Сидоренко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2019. – № 1. – С.35 – 44.

DOI: 10.33070/etars.1.2019.03

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТИ** РАН)

Здобувачем проведений літературний огляд технологій очищення графіту, одержання чистого карбіду кремнію та водню.

12. Семейко К.В. Развитие некоторых сопутствующих технологий ядерных реакторов с газовым теплоносителем IV поколения / К.В. Семейко // Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан. – 2019. – Выпуск 3 (79). – С. 24 – 29.

(Журнал включено в «Перелік видань Комітету з контролю в сфері освіти і науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан для публікації основних наукових результатів дисертацій»)

Здобувачем розроблені основи технологій очищення графіту, нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу, одержання карбіду кремнію, іммобілізації моделі золи твердих радіоактивних відходів.

13. Семейко К.В. Теплофизический анализ процесса получения карбида урана с использованием технологии электротермического псевдооживленного слоя / К.В. Семейко // Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан. – 2018. – Выпуск 3 (75). – С. 111 – 116.

(Журнал включено в «Перелік видань Комітету з контролю в сфері освіти і науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан для публікації основних наукових результатів дисертацій»)

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки, запропоновані способи та конструкція реактору з ЕТПШ для одержання карбіду урану.

14. Сімейко К.В. Дослідження процесу іммобілізації зольних залишків об'єктів енергетики в електротермічному псевдозрідженому шарі / К.В. Семейко, С.В. Купріячук, Ю.М. Степаненко, Я.О. Івачкін, С.Ю. Сасенко, К.А. Улибкіна // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2019. – № 4. – С. 49 – 55.

DOI: 10.33070/etars.3.2019.07

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТИ** РАН)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження іммобілізації золи ТЕЦ у реакторі з ЕТПШ.

15. Bondarenko, B.I. Development of technology and trial production of extremely high-resistant nanoporous graphite sealers for nuclear reactors / B.I. Bondarenko, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriev, V.S. Rjabchuk, E.V. Strativnov, K.V. Simeiko // Science and innovations. – 2018. – № 14(5). – P. 62 – 68.

DOI: 10.15407/scine14.05.062

(Журнал входить до «Переліку фахових видань України», індексується в міжнародних базах наукового цитування **Web of Science**, **Ulrich's Periodicals Directory**, **Index Copernicus International**, входить до міжнародного каталогу журналів відкритого доступу **Directory of Open Access Journals**)

Здобувачем на основі літературного пошуку визначені фізико-технічні характеристики графітових ущільнень АЕС.

16. Бондаренко Б.І. Розробка технології та створення дослідного виробництва наночаруваних графітових ущільнень екстремальної високої стійкості для ядерних реакторів / Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, В.С. Рябчук, Є.В. Стратівнов, К.В. Сімейко // Наука та інновації. – 2018. – т. 14, № 5. – С. 68 – 77.

(Журнал входить до «Переліку фахових видань України», індексується в міжнародних базах наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus International**, входить до міжнародного каталогу журналів відкритого доступу **Directory of Open Access Journals**)

Здобувачем на основі літературного пошуку визначені фізико-технічні характеристики властивостей графітових ущільнень АЕС.

17. Сімейко К.В. Розробка та перевірка адекватності математичної моделі теплового балансу реактору з електротермічним псевдозрідженим шаром / К.В. Сімейко // Теплофізика та теплоенергетика. – 2019. – т.41, № 1. – С. 20 – 25. DOI: 10.31472/tpe.2.2019.5

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України», індексується у «**Google-Scholar**» та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем розроблена та апробована методика розрахунку теплового балансу.

18. Семейко К.В. Исследование влияния механиковибрационной звуковой частоты на гидродинамику псевдоожигенного слоя / К.В. Семейко, Н.А. Сидоренко, Р.Е. Чумак // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 2. – С. 43 – 49.

DOI: 10.33070/etars.2.2018.06

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та запропонована конструкція реактору ЕТПШ з використанням механіковібраційної звукової частоти.

19. Семейко К.В. Использование электротермического псевдоожигенного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора / К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 1. – С. 58 – 64.

DOI: 10.33070/etars.1.2015.08

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України». Індексується в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем проведені експериментальні випробування реактору з ЕТПШ та розрахований тепловий баланс.

20. Семейко К.В. Исследование процесса осаждения твердого углерода при пиролизе углеводородных газов / К.В. Семейко, В.К. Безуглый, А.П. Кожан, Б.И. Бондаренко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 2. – С. 18 – 24.

DOI: 10.33070/etars.2.2015.03

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України». Індексуються в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та аналіз результатів.

21. Семейко К.В. Перспективы использования микротвэлов в атомной энергетике / К.В. Семейко // Энергетика и ТЭК. – 2015. – № 7/8. – С. 14 – 16.

(Журнал включено до «Переліку наукових видань Республіки Білорусь» рекомендованих ВАК Республіки Білорусь)

Здобувачем на основі літературного огляду визначені перспективи використання мікротвелів у атомній енергетиці.

22. Сімейко К.В. Теплофізичні та аеродинамічні характеристики реактору для піролізу вуглеводневих газів / К.В. Сімейко // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» (Теплоенергетика, інженерія довкілля, автоматизація). – 2014. – № 792. – С. 3 – 8.

(Журнал входить до «Переліку наукових фахових видань України»)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та розрахунок теплофізичних і аеродинамічних характеристик реактору з ЕТПШ.

23. Bondarenko B. Development of technological foundations for pure silicon production by carbothermic reduction / B. Bondarenko, V. Bogomolov, A. Kozhan, A. Khovavko, V. Nazarenko, K. Simeiko // International journal of energy of clean environment. – 2013. № 14(2–3). – P. 183 – 189.

(Журнал має наступні міжнародні імпакт-фактори: **Scimago Journal & Country Rank – 0,151, Source Normalized Impact per Paper – 0,225, CiteScore – 0,21**, входить до міжнародної наукометричної бази **Scopus**)

Здобувачем проведені експериментальні дослідження направлені на визначення принципової можливості карботермічного відновлення термодинамічно стійких оксидів.

24. Пат. 117157 Україна, МПК В01J 8/18(2006.01), В01J 8/42(2006.01), В01J 19/14(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С30В 25/10(2006.01), С30В 28/14(2006.01), С30В 31/12(2006.01). Реактор для високотемпературних процесів у псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № а201506499; заявл. 01.07.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. – 8 с.

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені основи конструкції реактору.

25. Пат. 133969 Україна, МПК (2019.01) С04В 3500, С04В 35/56 (2006.01) С01В 32/956 (2017.01). Спосіб одержання карбіду кремнію / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, В.А. Бородуля, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, В.С. Рябчук, М.А. Сидоренко, І.О. Писаренко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u 2018 11907; заявл. 3.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. – 4с.

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені теоретичні основи процесу.

26. Пат. 134056 Україна, МПК G21C 1/02 (2006/01), G21C 3/28 (2006.01), C23C 16/32 (2006.01). Мікротвел ядерного реактору / К.В. Сімейко, О.Г. Глинських, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, М.А. Сидоренко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № у 2018 12397; заявл. 13.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. – 4с.

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені теоретичні основи конструкції мікротвелу.

27. Пат. 134616 Україна, МПК (2019.01) C01B 3/00, C01B 2/06 (2006.01). Спосіб одержання водню / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, В.С. Рябчук, М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № у 2018 12786. заявл. 22.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 10. – 4с.

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені теоретичні основи процесу.

28. Пат. 134617 Україна, МПК G21F 9/16. Спосіб іммобілізації радіоактивних відходів / К.В. Сімейко, С.В. Купріячук, Ю.М. Степаненко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, І.О. Писаренко, М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін, Р.Є. Чумак; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № у 2018 12787. заявл. 22.12.2018; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 10. – 4с.

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені теоретичні основи процесу.

Наукові праці які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

29. Simeiko K. Development of accompanying technologies of IV generation nuclear reactors with coolant gas / K. Simeiko // Programme & abstracts of FISA 2019: 9th European Commissions Conference on EURATOM Research and Training in Safety of Reactor Systems (4 – 7 June 2019, Pitesti, Romania). – P. 69 – 70.

DOI: 10.2777/83061

Здобувачем розроблені основи технологій очищення графіту, нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу, одержання карбіду кремнію, іммобілізації моделі золи твердих радіоактивних відходів.

30. Сімейко К.В. Дослідження деяких теплофізичних особливостей нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу / К.В. Сімейко, М.А. Сидоренко // Збірник тез XV Міжнародної науково-технічної конференції молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (13 – 15 листопада 2019 р., м. Харків) – С. 55 – 56.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки, розроблена та сконструйована установка з ЕТПШ та проведені експериментальні дослідження з нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелів, визначені основні теплофізичні особливості процесу.

31. Сімейко К.В. Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозріженому шарі / К.В. Сімейко, Я.О. Івачкін // Програма та матеріали конференції: «Школа-конференція молодих вчених: сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2019)» (27–31 травня 2019 р., м. Ужгород). – С. 224–225.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесу нанесення піровугцевих покриттів у ЕТПШ.

32. Сімейко К.В. Дослідження процесу іммобілізації зольних залишків атомної та теплоенергетики в електротермічному псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, С.В. Купріячук, Ю.М. Степаненко, Я.О. Івачкін, С.Ю. Сасенко, К.А. Улибкіна // Збірник матеріалів Четвертої міжнародної конференції «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» INUDEKO (24 – 26 квітня 2018 р., м. Славутич). – С. 227 – 230.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження іммобілізації золи ТЕЦ у реакторі з ЕТПШ.

33. Сімейко К.В. Розвиток деяких супутніх технологій ядерних реакторів з газовим теплоносієм / К.В. Сімейко // Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України (8 – 12 квітня 2019 р., м. Київ).

<http://www.kinr.kiev.ua/> [електронний ресурс]

Здобувачем розроблені основи технологій очищення графіту, нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу, одержання карбіду кремнію, іммобілізації моделі золи твердих радіоактивних відходів.

34. Simeiko K.V. Receiving and high-temperature processing of carbon materials in the electrothermal fluidised bed for nuclear power needs / K.V. Simeiko, M.A. Sydorenko // International scientific and practical conference «Prospects for the development of technical sciences in EU countries and Ukraine» (December 21–22, 2018, Wloclawek, Republic of Poland). – P. 129–130.

Здобувачем розроблені основи технологій очищення графіту, нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу.

35. Сімейко К.В. Одержання та високотемпературна обробка вуглецевих матеріалів у електротермічному псевдозрідженому шарі для потреб атомної енергетики. / К.В. Сімейко, М.А. Сидоренко // Тези доповідей XIV Міжнародної науково-технічної конференції молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (14 – 16 листопада 2018 р., м. Харків). – С. 19 – 20.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження з очищення графіту та нанесення піровуглецевого покриття у ЕТПШ.

36. Сімейко К.В. Розробка технології знезараження радіоактивно зараженого ґрунту та пилу / К.В. Сімейко // Матеріали Третьої міжнародної конференції «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» INUDEKO (25 – 27 квітня 2018 р., м. Славутич). – С. 338 – 342.

Здобувачем розглянута можливість іммобілізації шляхом капсулювання у піровуглець радіоактивно зараженого ґрунту та пилу.

37. Перспективи створення у зоні відчуження ядерного реактору з мікротвелами / К.В. Сімейко // Матеріали Другої міжнародної конференції «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» INUDEKO (25 – 27 квітня 2017 р., м. Славутич). – С. 243 – 245.

Здобувачем розглянуті можливості створення у зоні відчуження дослідного ВТГР.

Наукові праці які додатково відображають наукові результати дисертації:

39. Бондаренко Б.И. Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водохранилищах и грунте с помощью нанослоистого нефтесорбента на основе терморасширенного графита / Б.И. Бондаренко, А.П. Кожан, В.М.Дмитриев, В.С. Рябчук, Е.В. Стративнов, О.Б. Бондаренко, К.В. Семейко // Наноразмерные системы и наноматериалы: Исследования в Украине. – Редкол.: А.Г. Наумовец (Главн. Ред.). – НАН Украины. – К., Академперіодика. – 2014. – С. 412 - 418.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження з очищення ґрунту від розливу нафтопродуктів.

39. Рішення про видачу патенту України № 4532/3А/18 від 21.02.2018, МПК (2018.01) С04В 35/536 (2006.01), В32В 38/18 (2006.01), F16J 15/00 Спосіб виготовлення прокладок з терморозширеного графіту / Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, О.М. Святенко, В.С. Рябчук, К.В. Сімейко, М.А. Стариковський; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № а 201608315. заявл. 28.07.2016

Здобувачем проведений патентний пошук та розроблені теоретичні основи процесу.

АНОТАЦІЯ

Сімейко К.В. Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі. – на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. – Національний університет «Львівська політехніка». Львів 2020.

Дисертація спрямована на вирішення важливої науково-технічної проблеми розвитку науково-технологічних основ високотемпературних (600 – 3000 °С) хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі (ЕТПШ) з одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьовмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбїду кремнію.

Поставлені задачі вирішені шляхом теоретичних та експериментальних методів вивчення високотемпературних процесів у ЕТПШ. Для аналізу ефективності теплових процесів і режимів роботи використовуються термодинамічні методи, методи теорії тепло- та масообміну, методи теорії подібності.

Серед вагомих наукових результатів можна виділити: теоретично та експериментально доведена можливість високотемпературного очищення природного графіту Заваліївського родовища у ЕТПШ; на основі термодинамічних розрахунків визначені основні теплотехнічні характеристики високотемпературних процесів, які доцільно проводити у ЕТПШ; на основі термодинамічних та теплотехнічних розрахунків встановлені основні параметри, необхідні для створення та конструювання нового обладнання з ЕТПШ; створено парк експериментального обладнання з ЕТПШ з різними характеристиками та

способом нагрівання для дослідження високотемпературних термохімічних процесів; на основі експериментальних даних та з застосуванням сучасного мікроскопічного обладнання визначена залежність між структурою піровуглецю та теплотехнічними параметрами процесу піролізу вуглеводневих газів; розроблено методику визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі; проведенням серії експериментів на різних установках з ЕТПШ визначено оптимальну температуру (1500 °C) та конструкцію реактору з ЕТПШ для виходу 98 % об. водню під час реакції піролізу метану; удосконалено конструкцію реактора з ЕТПШ для обробки діелектричного матеріалу шляхом застосування комбінованого способу нагрівання; вперше експериментально досягнута температура ЕТПШ 3070 °C; вперше експериментально доведено утворення карбіду кремнію з капсульованого піровуглемцем кварцового піску при високотемпературній обробці у реакторі з ЕТПШ; експериментально доведена принципова можливість нанесення піровуглецевого покриття у ЕТПШ на моделі мікротвелу, які за своїми фізико-хімічними властивостями наближені до дисперсного ядерного палива (Du_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3); удосконалено методику розрахунку теплового балансу для проведення термохімічних процесів у типовому реакторі з ЕТПШ, під час проведення експериментальних досліджень підтверджено адекватність даної методики; при випробуваннях дослідних зразків пресованих прокладок з терморозширеного графіту (в основу якого закладений графіт очищений у ЕТПШ) було визначено, що їх механічна міцність відповідає показникам раніш використовуваних прокладок фірми «Гідропрес» (РФ).

Результати досліджень відкривають перспективи для створення енергоефективної та екологічно чистої технології очищення природного та штучного графіту; можуть бути використані при створенні виробництва водню як для хімічної промисловості, так і для металургії (високотемпературний водневмісний газ); відкривають перспективу створення енергоефективної технології одержання високочистого дрібнодисперсного карбіду кремнію. Одержані експериментальні дані щодо залежності структури піровуглецевого покриття від теплофізичних параметрів процесу та проведені дослідження його матеріалознавчих характеристик, які відкривають широку перспективу застосування одержаних піровуглецевих покриттів у хімічній технології, енергетиці та різних високотехнологічних галузях. Одержані результати з нанесення піровуглецевого покриття на дисперсні матеріали з високою густиною мають перспективу застосування у спецметалургії. Результати досліджень з виготовлення ущільнюючих прокладок з ТРГ передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для створення виробничої дільниці. Повне освоєння всього циклу виробництва ущільнень з ТРГ дозволить ліквідувати імпортозалежність країни в цій сфері та підвищити безпеку експлуатації вітчизняних АЕС.

Ключові слова: електротермічний псевдозріджений шар, високотемпературні процеси, термохімічні технології, вуглеводневі гази, водень, піровуглець, графіт, термодинамічні розрахунки, карбід кремнію, мікротвел, карбід урану, енергоефективність.

ABSTRACT

Simeiko K.V. Scientific and technological bases of high-temperature processes in the electrothermal fluidized bed. – on the rights of the manuscript. The dissertation for the degree of doctor of technical sciences on a specialty: 05.17.08 – processes and the equipment of chemical technology. Lviv Polytechnic National University. Lviv 2020. The dissertation was completed at the Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv.

The dissertation is aimed at solving an important scientific and technical problem of development of scientific and technological bases of high – temperature (600... 3000 ° C) chemical processes in an electrothermal fluidized bed (ETFB). These processes include the production of pure graphite, a high-temperature hydrogen-containing gas, pyrocarbon coating, pyrographite, and pure silicon carbide.

These problems are solved by theoretical and experimental methods of studying high-temperature processes in the ETFB. To analyze the efficiency of thermal processes and modes of operation, thermodynamic methods, methods of heat and mass transfer theory, methods of similarity theory are used.

The important scientific results are: on the basis of thermodynamic calculations the basic thermotechnical characteristics of high-temperature processes which it is expedient to carry out in the ETFB are defined; on the basis of thermodynamic and thermotechnical calculations the basic parameters necessary for creation and design of the new equipment from ETFB are established; the possibility of high-temperature purification of natural graphite of the «Zavaliyevskoye deposit» in the ETFB is theoretically and experimentally proven; a park of experimental equipment with ETFB with different characteristics and method of heating for the study of high-temperature thermochemical processes is created; on the basis of experimental data and with the use of modern microscopic equipment the dependence between the structure of pyrocarbon and thermal parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases is proposed; a method for determining the density of the pyrocarbon coating on the dispersed material is developed; conducting a series of experiments on different installations with ETFB the optimal temperature (1500 °C) and the design of the reactor with ETFB for the yield of 98 % vol. hydrogen during the methane pyrolysis reaction are determined; the design of the reactor with ETFB for processing dielectric material by using a combined method of heating is improved; for the first time the temperature of ETFB 3070 °C is experimentally reached; for the first time the formation of silicon carbide from enriched pyrocarbon quartz sand during high-temperature treatment in a reactor with ETFB is experimentally proved; the fundamental possibility of applying a pyrocarbon coating in ETFB on the model of microspherical nuclear fuel, which in their physicochemical properties are close to dispersed nuclear fuel (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3) is experimentally proved; the method of calculating the heat balance for thermochemical processes in a typical reactor with ETFB is improved, during the experimental studies the adequacy of this technique was confirmed; When testing prototypes of extruded gaskets made of thermally expanded graphite (based on graphite purified in ETFB), it was determined that their mechanical strength corresponds to the previously used gaskets of the company "Hydropress" (RF).

The research results open up prospects for the creation of energy-efficient and environmentally friendly technology for cleaning natural and artificial graphite; can be used in the creation of hydrogen production for both the chemical industry and

metallurgy (high-temperature hydrogen-containing gas); open the prospect of creating an energy-efficient technology for obtaining high-purity fine silicon carbide. The obtained experimental dependences of the structure of pyrocarbon coating on the thermal parameters of the process and the study of its material characteristics open a wide prospect of application of the obtained pyrocarbon coatings in chemical technology, energy, and various high-tech industries. The obtained results on the application of pyrocarbon coating on dispersed materials with high density have the prospect of application in special metallurgy. The results of research on the manufacture of sealing gaskets from thermally expanded graphite were transferred to the Separate subdivision "Atomenergomash" of the State Enterprise "National Energy Company "Energoatom" for the creation of a production site. Full development of the entire cycle of production of thermally expanded graphite seals will eliminate the country's import dependence in this area and increase the safety of domestic nuclear power plants.

Keywords: electrothermal fluidized bed, high-temperature processes, thermochemical technologies, hydrocarbon gases, hydrogen, pyrocarbon, graphite, thermodynamic calculations, silicon carbide, microswitched nuclear fuel, uranium carbide, energy efficiency.

KURZE INHALTSANGABE

Simeilko K.V. Wissenschaftstechnische Grundlage von Hochtemperaturprozessen in einer elektrothermischen Wirbelschicht. – als Manuskript. Die Doktordissertation in technischen Wissenschaften nach dem Fach: 05.17.08 – Prozesse und Ausrüstung chemische Technologie. – Nationaler Universität „Lvivska Polytechnika“. Lviv 2020.

Die Dissertation ist auf die Lösung des wichtigen wissenschaftstechnischen Problems der Ausarbeitung der wissenschaftstechnologischen Grundlagen von Hochtemperaturprozessen (600 – 3000 °C) in der elektrothermischen Wirbelschicht (ETWS) mit Erzeugung des Reingraphits, des wasserstoffhaltigen Hochtemperaturgases, der pyrolytischen Kohlenstoffschicht, des pyrolytischen Graphits und des reinen Siliziumcarbids gerichtet.

Die gestellten Aufgaben wurden durch theoretische und experimentale Verfahren zur Untersuchung der Hochtemperaturprozesse in der ETWS gelöst. Zur Analyse der Effektivität von Wärmeprozessen und Betriebsweisen werden die thermodynamischen Verfahren, Verfahren der Theorie des Wärme- und Massenaustausches, Verfahren der Ähnlichkeitstheorie verwendet.

Unter den wichtigen wissenschaftlichen Ergebnissen ist es hervorzuheben: es wurde eine Möglichkeit der Hochtemperaturreinigung des Naturgraphits der Lagerstätte Zavaliye in der ETWS theoretische und experimental nachgewiesen; aufgrund der thermodynamischen Berechnungen sind wärmetechnische Haupteigenschaften der Hochtemperaturprozesse bestimmt, die zweckmäßig ist in der ETWS durchzuführen; aufgrund der thermodynamischen und wärmetechnischen Berechnungen wurden Grundparameter festgestellt, die zur Ausarbeitung und Konstruierung neuer Ausrüstung mit der ETWS notwendig sind; es wurde den Park der experimentalen Ausrüstung zur Untersuchung der thermochemischen Hochtemperaturprozesse aufgrund der experimentalen Daten geschaffen und unter Verwendung der modernen mikroskopischen Ausrüstung wurde die Abhängigkeit

zwischen der Struktur des pyrolytischen Kohlenstoffs und den wärmetechnischen Parametern des Pyrolyseprozesses von Kohlenwasserstoffgasen bestimmt; es wurde das Verfahren zur Bestimmung der Dichte der pyrolytischen Kohlenstoffschicht auf einem Dispersionsstoff ausarbeitet; durch die Serie der Experimente auf verschiedenen technologischen Anlagen mit der ETWS wurden die optimale Temperatur (1500 °C) und der Aufbau des Reaktors mit der ETWS zur Erzeugung des 98 %-reinen Wasserstoff bei der Pyrolyse des Methans bestimmt; es wurde der Aufbau des Reaktors mit der ETWS zur Bearbeitung eines dielektrischen Stoffs durch Verwendung des kombinierten Erwärmungsverfahrens verbessert; zum ersten Mal wurde die Temperatur der ETWS 3070 °C erreicht; zum ersten Mal wurde die Bildung des Siliziumcarbids aus dem verkapselten mit dem pyrolytischen Kohlenstoff Quarzsands bei der Hochtemperaturbearbeitung im Reaktor mit der ETWS experimental nachgewiesen; es wurde eine prinzipielle Möglichkeit des Auftragens der pyrolytischen Kohlenstoffs in der ETWS auf Modelle des Mikrowärmeentwicklungselements, die nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften einem Dispersionskernbrennstoff (Dy_2O_3 , Cd_2O_3 , Sm_2O_3) ähnlich sind, experimental nachgewiesen; es wurde die Methodik der Berechnung der Wärmebilanz zur Durchführung von thermochemischen Prozessen im Wärmereaktor mit der ETWS verbessert, die Angemessenheit dieser Methodik wurde während der experimentalen Untersuchungen bestätigt; beim Test der Versuchsmuster der gepressten Dichtungen aus dem thermoerweiterten Graphits (erzeugt aus dem gereinigten in der ETWS Graphit) wurde es festgestellt, dass ihre mechanische Festigkeit den Kennziffern der früher verwendeten Dichtungen der Firma „Hydropress“ (RF) entspricht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen eröffnen Perspektiven zum Schaffen der energieeffektiven Technologie der Reinigung des Natur- und Kunstgraphits; sie können bei der Bildung der Wasserstofferzeugung wie für die Chemieindustrie, als auch für die Metallurgie (das wasserstoffhaltige Hochtemperaturgas) verwendet werden; sie eröffnen auch die Perspektive einer Bildung der energieeffektiven Technologie der Erzeugung des hochreinen Kleindispersionssiliziumcarbids. Die erhaltenen experimentalen Daten in Bezug auf die Abhängigkeit der der Struktur des pyrolytischen Kohlenstoffs von den wärmephysikalischen Prozessparametern und die durchgeführten Untersuchungen dessen Eigenschaften aus dem Gesichtspunkt der Werkstoffkunde, die eine breite Perspektive zur Verwendung der erhaltenen pyrolytischen Kohlenstoffschichten in der chemischen Technologie, Energetik und anderen hochtechnologischen Zweigen eröffnen. Die erhaltenen Ergebnisse nach dem Auftragen einer pyrolytischen Schicht auf Dispersionsstoffe mit hoher Dichte haben eine Verwendungsperspektive in der Metallurgie. Die Ergebnissen der Untersuchungen zur Herstellung von Dichtungen aus dem TEG wurden dem BU „Atomenergomasch“ des SU NAEG „Energoatom“ zur Bildung einer Produktionsabschnitts übergeben. Eine vollständige Nutzbarmachung des gesamten Herstellungszyklus von Dichtungen aus dem TEG wird ermöglichen die Importanhängigkeit des Landes in diesem Bereich zu liquidieren und die Betriebssicherheit der einheimischen KKW zu erhöhen.

Schlüsselwörter: elektrothermische Wirbelschicht, Hochtemperaturprozesse, thermochemische Technologien, wasserstoffhaltige Gase, Wasserstoff, pyrolytischer Kohlenstoff, Graphit, thermodynamische Berechnungen, Siliziumcarbid, Mikrowärmeentwicklungselement, Urancarbid, energetische Effektivität.

Підп. до друку 19.02.2021. Формат 60x84/16. Папір офс.
Офс. друк. Ум. друк. арк. 2,32. Обл.-вид. арк. 2,5.
Тираж 100 пр. Замовлення № 21-1.

Видавець і виготівник
Національний авіаційний університет
03680. Київ – 58, проспект Любомира Гузара, 1

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 977 від 05.07.2002