

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГАЗУ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Сімейко Костянтин Віталійович

УДК 621.365; 66.096.5; 661.666;
661.961; 661.665.12

ДИСЕРТАЦІЯ

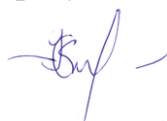
**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
ПРОЦЕСІВ У ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ
ШАРІ**

Спеціальність: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Сімейко К.В.



Науковий консультант:

Бондаренко Борис Іванович

докт. техн. наук, проф., академік НАН України

Львів – 2021

АНОТАЦІЯ

Сімейко К.В. Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі. – на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Інститут газу Національної академії наук України, м. Київ, 2020. Спецрада Д 35.052.09 Національний університет «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, тел. (032) 258–26–57.

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 воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбиду кремнію.

Поставлені задачі вирішені шляхом теоретичних та експериментальних досліджень процесів високотемпературного піролізу та конверсії вуглеводневих газів, високотемпературного очищення природнього графіту, одержання вуглецевих матеріалів у реакторах з ЕТПШ, карботермічного відновлення термодинамічно стійких оксидів, іммобілізації зольних залишків вугільної ТЕЦ, нанесенні піровуглецевого покриття на дисперсні матеріали.

У результаті проведення досліджень напрацьований великий масив теоретичних та експериментальних даних, які можна застосовувати при проектуванні високотехнологічних виробництв на основі високотемпературних процесів у ЕТПШ для створення хімічних технологій у різних галузях.

Серед вагомих наукових результатів можна виділити: теоретично та шляхом проведення серії експериментів, доведена можливість високотемпературного очищення природнього графіту Заваліївського родовища в ЕТПШ; на основі термодинамічних розрахунків визначені

основні теплофізичні характеристики високотемпературних процесів які доцільно проводити у ЕТПШ; на основі експериментальних даних та з застосуванням сучасного мікроскопічного обладнання запропонована залежність між структурою піровуглецю та теплофізичними параметрами процесу піролізу вуглеводневих газів; удосконалено методику розрахунку теплового балансу ЕТПШ для проведення високотемпературних ендотермічних процесів для типового реактору з ЕТПШ, підтверджено адекватність даної методики; проведенням серії експериментів на різних установках з електротермічним псевдозрідженим шаром встановлено, що найбільший вихід водню (98 %об.) під час піролізу метану досягається при температурі 1500 °С; експериментально визначена залежність утворення продуктів повітряної конверсії природнього газу, вперше експериментально досягнута температура електротермічного псевдозрідженого шару (у напівдуговому режимі) 3070 °С; експериментально доведено утворення карбиду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску під час високотемпературної обробки у реакторі з ЕТПШ; експериментально доведено утворення карбиду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску під час високотемпературної обробки 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 (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3); експериментально доведена можливість нанесення піровуглецевого покриття на частинки золи з ТЕЦ для підтвердження можливості і перспективності іммобілізації зольних залишків теплової та атомної енергетики; 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 «Гідропресс» (РФ).

Результати досліджень дозволяють створити енергоефективну та екологічно чисту технологію очищення природного та штучного графіту. На

основі одержаних розрахункових та експериментальних даних дослідження процесу карботермічного відновлення кварцевого піску, капсульованого піровуглецем, розроблені теоретичні основи двостадійної технології одержання карбиду кремнію у ЕТПШ. Досліджені характеристики та властивості піровуглецевого матеріалу відкривають широку перспективу застосування піровуглецевих покриттів, одержаних в Інституті газу НАН України, у спецметалургії та енергетиці. У подальшому одержані результати з досліджень одержання високотемпературних воднемісних газів у ЕТПШ можуть бути використані при створенні виробництва водню як для хімічної промисловості, так і для металургії (високотемпературний водневмісний газ).

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 енергетики, так і для металургії (високотемпературний водневмісний газ); відкривають перспективу створення енергоефективної технології одержання високочистого дрібнодисперсного карбиду кремнію. Одержані експериментальні залежності структури піровуглецевого покриття від теплофізичних параметрів процесу та проведені дослідження його матеріалознавчих характеристик відкривають широку перспективу застосування одержаних піровуглецевих покриттів у енергетиці та різних високотехнологічних галузях. Одержані результати з нанесення піровуглецевого покриття на дисперсні матеріали з високою густиною мають перспективу застосування у спецметалургії.

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 an electrothermal fluidized bed. - on the rights of the manuscript. Thesis for a Doctor of Science Degree in Specialty 05.17.08 – 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).

The tasks are solved by theoretical and experimental studies of the processes of high-temperature pyrolysis and conversion of hydrocarbon gases, theoretically and by conducting a series of experiments, the possibility of high-temperature purification of natural graphite of the Zavaliyevskoye deposit in the ETFB was proved; on the basis of thermodynamic calculations the basic thermophysical characteristics of high-temperature processes which it is expedient to carry out in ETSP are defined; on the basis of experimental data and with the use of modern microscopic equipment the dependence between the structure of pyrocarbon and thermophysical parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases is proposed, production of carbon materials in reactors with ETFB, carbothermic reduction of thermodynamically stable oxides, immobilization of carbon dioxide.

As a result of the research, a large amount of experimental and theoretical data has been developed that can be used in the design of high-tech industries in energy and metallurgy.

Among the significant scientific results we can distinguish: theoretically and by means of a series of experiments the possibility of high-temperature purification of natural graphite in ETFB was proved; on the basis of thermodynamic calculations the basic thermophysical characteristics of high-temperature processes which it is expedient to carry out in ETFP are defined; on the basis of experimental data and with the use of modern microscopic equipment the dependence between

the structure of pyrocarbon and thermophysical parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases is proposed; the method of calculation of thermal balance of ETFB for carrying out high-temperature endothermic processes for a typical reactor with ETFB is improved; conducting a series of experiments on different installations with electrothermal fluidized bed revealed that the highest hydrogen yield (98% vol.) during methane pyrolysis is achieved at a temperature of 1500 °C; experimentally determined the dependence of the formation of products of air conversion of natural gas, the first experimentally reached the temperature of the electrothermal fluidized bed (semi-arc mode) 3070 °C, which was recorded by the temperature measuring device; the formation of silicon carbide encapsulated by pyrocarbon quartz sand during high-temperature treatment in the ETFB reactor has been experimentally proven; experimentally proved the fundamental possibility of applying a pyrocarbon coating in ETSP on microbody models, which in their physicochemical properties are close to dispersed nuclear fuel (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3); experimentally proved the possibility of applying a pyrocarbon coating on the ash particles from the CHP to confirm the possibility and prospect of immobilization of the ash residues of thermal and nuclear energy.

The research results allow us to create an energy-efficient and environmentally friendly technology for natural purification. On the basis of the obtained calculation and experimental data of the study of the process of carbothermal restoration of quartz sand encapsulated with pyrocarbon, the theoretical foundations of a two-stage technology for the production of silicon carbide in ETFB have been developed. The studied characteristics and properties of pyrocarbon material open a wide prospect of application of pyrocarbon coatings obtained at the Institute of Gas of the National Academy of Sciences of Ukraine in special metallurgy and energy. In the future, the results obtained from studies of the production of high-temperature hydrocarbon gases in ETFB can be used to create hydrogen production for both energy and metallurgy (high-temperature hydrocarbon gas).

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 energy and metallurgy (high-temperature hydrogen-containing gas); open the prospect of creating energy-efficient technology for producing highly pure fine silicon carbide. The obtained experimental dependences of the structure of pyrocarbon coating on the thermophysical parameters of the process and the study of its material characteristics open a wide prospect of application of the obtained pyrocarbon coatings in 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.

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

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

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)

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

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

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»)

5. Семейко К.В. Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородных газов в электротермическом псевдоожиженном 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»)

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

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 входит до «Переліку наукових фахових видань України», індексується у «Google-Scholar» та реферується в Базах даних ВІНІТИ РАН)

8. Семейко К.В. Теплофизические характеристики реактора с электротермическим псевдоожиженным 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**)

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)

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»).

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 **ВІНІТІ РАН**)

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»)

13. Семейко К.В. Теплофизический анализ процесса получения карбида урана с использованием технологии электротермического псевдоожигенного 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»)

14. Семейко К.В. Дослідження процесу іммобілізації зольних залишків об'єктів енергетики в електротермічному псевдозрідженному шарі / К.В. Семейко, С.В. Купріяничук, Ю.М. Степаненко, Я.О Івачкін, С.Ю. Саєнко, 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 **BIHITI РАН**)*

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**)*

16. Бондаренко Б.І. Розробка технології та створення дослідного виробництва наночаруватих 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**)

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/ttpe.2.2019.5

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

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**)

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». Індексуються в міжнародній базі наукового цитування **Ulrich's Periodicals Directory** та реферується в Базах даних **ВІНІТІ РАН**)

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**)

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)

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

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

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

24. Пат. 117157 Україна, МПК B01J 8/18(2006.01), B01J 8/42(2006.01), B01J 19/14(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C30B 25/10(2006.01), C30B 28/14(2006.01), C30B 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.

25. Пат. 133969 Україна, МПК (2019.01) C04B 3500, C04B 35/56 (2006.01) C01B 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.

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. – № u 2018 12397; заявл. 13.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. – 4с.

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. – № u 2018 12786. заявл. 22.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 10. – 4с.

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. – № u 2018 12787. заявл. 22.12.2018; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 10. – 4с.

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

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.

31. Сімейко К.В. Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому 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.

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. Саєнко, 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.

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]

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.

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.

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.

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.

Наукові праці які додатково відображають наукові результати дисертації:

38. 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.

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. Стариговський; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № а 201608315. заявл. 28.07.2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	26
ВСТУП	29
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ТЕПЛОТЕХНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАТРАТ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІКИ ЕТПШ	38
1.1. Визначення найбільш актуальних високотемпературних процесів які потребують технологічного вдосконалення та/або створення нових науково-технічних рішень	38
1.1.1. Актуальність створення енергоефективної технології нанесення захисного піровуглецевого покриття ядерного палива	38
1.1.2. Актуальність напряду створення енергоефективної та екологічно безпечної технології очищення графіту	45
1.1.3. Обґрунтування актуальності створення енергоефективних технологій одержання піровуглецю, пірографіту та на їх основі вуглець-вуглець композитних матеріалів	47
1.1.4. Перспективи та проблематика водневої енергетики	50
1.1.5. Затребуваність важкотопних карбідів з особливими фізико-хімічними властивостями в Україні та Світі	53
1.1.6. Актуальність застосування високотемпературних процесів для підвищення екологічної безпеки атомної та теплоенергетики	57
1.2. Аналіз технологій очищення графітових матеріалів	60
1.2.1. Промислові технології очищення графітових матеріалів	60
1.2.2. Аналіз останніх досліджень у напрямі створення екологічно чистої та енергоефективної технології очищення графіту	64
1.2.3. Досвід використання технології ЕТПШ у процесах	

високотемпературного очищення графіту	67
1.3. Аналіз останніх досліджень у напрямку одержання піровуглецю та пірографіту	71
1.3.1. Нанесення піровуглецевих покриттів	72
1.3.2. Одержання піролітичного графіту	76
1.3.3. Досвід використання ЕТПШ для одержання піровуглецю та пірографіту	77
1.4. Аналіз технологій одержання водню	80
1.4.1. Основні промислові технології одержання водню	80
1.4.2. Аналіз перспективних технологій одержання водню	82
1.4.3. Досвід одержання водню піролізом або конверсією вуглеводневих газів	83
1.5. Аналіз технологічних рішень високотемпературного синтезу важкотопних карбідів з особливими фізико-хімічними властивостями	87
1.5.1 Основні технології синтезу карбідів	87
1.5.2. Досвід використання ЕТПШ для карботермічного відновлення термодинамічно стійких оксидів	89
Висновки з розділу 1	92
Постановка завдань дисертаційного дослідження	93
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	93
2.1. Загальний підхід до методології дослідження	94
2.2. Теоретично-розрахункові методи	95
2.2.1. Методика розрахунку термодинамічних параметрів процесів програмою TERRA	95
2.2.2. Методи теорії тепломасообміну	97
2.2.3. Методи теорії подібності	98
2.2.4. Методика розрахунку теплообміну у 2D та 3D моделях програмою ANSYS	100
2.3. Експериментальні методи	100

2.3.1. Вимірювання температури та визначення втрат теплоти	101
2.3.2. Вимірювання електричних характеристик	102
2.3.3. Вимірювання витрат, швидкості та складу газової фази псевдозрідженого шару	102
2.3.4. Мікроскопічний аналіз твердої фази псевдозрідженого шару	102
2.3.5. Методика визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі	103
2.3.6. Визначення щільності іонізуючого випромінювання	103
2.4. Методика обробки експериментальних даних	104
Висновки з розділу 2	105
РОЗДІЛ 3 РОЗРАХУНОК ТЕПЛОТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОСНОВНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛООБМІНУ В ЕТПШ	107
3.1. Термодинамічний аналіз основних термохімічних процесів	107
3.1.1. Оцінка можливого впливу інертного газу на процес піролізу вуглеводневих газів	107
3.1.2. Процес високотемпературної очистки графіту	115
3.1.3. Процес одержання карбіду кремнію карботермічним відновлення діоксиду кремнію	118
3.1.4. Процес карботермічного відновлення оксиду цирконію	123
3.1.5. Процес одержання карбіду бору	125
3.1.6. Процес одержання карбіду урану	127
3.1.7. Процес нанесення піровуглецевого покриття на різні моделі мікротвелів	131
3.2. Методика розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення високотемпературних ендотермічних процесів	143

3.3. Методика розрахунку теплового ККД	147
3.4. Моделювання гідродинаміки та теплообміну ЕТПШ	148
3.5. Моделювання нагрівання електроду типового реактору з ЕТПШ	152
Висновки з розділу 3	154
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ЕТПШ	156
4.1. Лабораторна установка з ЕТПШ для проведення процесу конверсії вуглеводневих газів	156
4.2. Лабораторна установка для дослідження впливу способу нагрівання на структуру піровуглецевого матеріалу	159
4.3 Лабораторна установка для нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу	162
4.4. Лабораторна установка для дослідження процесу іммобілізації зольних залишків атомної та теплоенергетики	166
4.5. Лабораторна установка для дослідження корозійної стійкості піровуглецю при обробці високотемпературною парою	167
4.6. Лабораторна установка для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту	172
4.7. Модернізована лабораторна установка для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту з метою дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів	176
4.8. Лабораторні установки для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів	180
4.9. Пілотна установка для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів	191
Висновки з Розділу 4	195
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ	

ТЕХНОЛОГІЇ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ	196
5.1. Основні принципи технології	196
5.2. Визначення гідродинамічних особливостей псевдозрідження природного графіту на холодній моделі	198
5.3. Дослідження високотемпературної очистки природного графіту	201
5.3.1. Природний графіт ГПМН-93	201
5.3.2. Природний графіт марки ГЕО-92	206
5.3.3. Природний графіт марки ГЕ-3	206
5.3.4. Природний графіт марки ГК-1	207
5.3.5. Природний графіт марки ГАК-2	208
5.3.6. Природний графіт марки ГПМ-92	210
5.4. Дослідження електрофізичних характеристик зразків графіту при їх нагріванні до 2000 ..3000 °С	210
5.5. Теплофізичні характеристики процесу високотемпературної очистки природного графіту	217
Висновки з розділу 5	221
РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОТЕХНІЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВОДНЕВМІСНИХ ГАЗІВ У ЕТПШ	225
6.1. Повітряна конверсія вуглеводневих газів у ЕТПШ	225
6.1.1. Визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів у реакторі з ЕТПШ	226
6.1.2. Експериментальні дослідження процесу повітряної конверсії метану у ЕТПШ	230
6.2. Дослідження процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ	233
6.2.1. Експериментальні дослідження процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ	234

6.2.2. Теплофізичні характеристики процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у реакторі пілотної установки з ЕТПШ	236
6.3. Визначення можливих шляхів підвищення ефективності процесу одержання чистого водню	240
6.4. Сепарація водню шляхом розділення скидного воденьвмісного газу	241
6.5. Аналіз можливостей практичного використання одержаного високотемпературного воденьвмісного газу	242
Висновки з розділу 6	243
РОЗДІЛ 7 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСІВ У ЕТПШ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ	245
7.1. Дослідження залежності структури піровуглецю від умов проведення процесу піролізу вуглеводневих газів	245
7.1.1. Експериментальне дослідження залежності структури одержаного піровуглецевого покриття від способу нагрівання	245
7.1.2. Деякі закономірності одержання вуглецевих наноматеріалів у реакційній зоні реактору ЕТПШ	250
7.1.3. Визначення корозійної стійкості піровуглецю у високотемпературній парі	252
7.1.4. Визначення мікрорельєфу поверхні піровуглецю	253
7.2. Розробка та дослідження технології одержання чистого карбіду кремнію у ЕТПШ	255
7.2.1. Основні принципи технології	255
7.2.2. Експериментальне визначення принципової можливості одержання карбіду кремнію з кварцевого піску капсульованого піровуглецем	257
7.2.3. Технологічні та теплофізичні основи технології одержання чистого карбіду кремнію у реакторах ЕТПШ	264

7.3. Дослідження процесу одержання композитного матеріалу «природний графіт – піровуглець»	273
7.4. Дослідження характеристик аморфного вуглецю одержаного при високотемпературному піролізі вуглеводневих газів	278
7.5. Високотемпературна обробка штучного графіту в атмосфері вуглеводневий газ-повітря.	281
Висновки з розділу 7	287
РОЗДІЛ 8 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСІВ У ЕТПШ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У НАПРЯМКУ ЕНЕРГЕТИКИ	289
8.1. Розробка технології іммобілізації радіоактивних матеріалів, що утворюються при експлуатації та аваріях на об'єктах атомної та теплоенергетики	289
8.1.1. Теоретичні основи технології	289
8.1.2. Визначення принципової можливості нанесення піровуглецевого покриття на частинки зольних залишків теплоенергетики	289
8.2. Розробка технології та створення дослідного виробництва ущільнень екстремально високої стійкості для ядерних реакторів	294
8.3. Теоретичне дослідження теплофізичних особливостей одержання карбїду урану у ЕТПШ	301
8.3.1. Термодинамічний аналіз процесу карботермічного відновлення урану.	301
8.3.2. Оцінка можливості застосування вібромеханічного впливу звукових хвиль на гідродинаміку псевдозрідженого шару	304
8.3.3. Основні можливі механізми тепло- і масообміну у реакторі з ЕТПШ під час процесу одержання карбїду урану	310
8.4. Подальші перспективи розробки технології нанесення	

захисного піровуглецевого покриття мікротвелу	313
8.5. Перспективи використання результатів дослідження для створення дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм	320
Висновки з розділу 8	321
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	323
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	325
ДОДАТКИ	366

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

α_i	ступінь конвертування вуглеводню, %
β	критерій похибки
β_{MO}	коефіцієнт масообміну, кг/(м ² ·год)
ΔU	тепловий ефект реакції, кДж/моль, кДж/кг
ε_i	питомі енерговитрати, кВт·год/кг, кВт·год/м ³
ζ_i	коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м ² ·К
η_m	тепловий коефіцієнт корисної дії, %
θ_i	ступінь чорноти
λ_i	коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
ν	кількість речовини, моль
ν_i	в'язкість, Па·с
π_C	вуглецевий потенціал
ρ_i	густина, кг/м ³
σ_0	стала Стефана-Больцмана, Вт·м ⁻² ·К ⁻⁴
τ	час, год
χ	коефіцієнт температуропровідності середовища, м ² /год
ω_i	масова частка, % _{мас}
Ar	критерій Архімеда
Bi	критерій Біо
b	частка компоненту газової суміші, %об.
Cg	зольність, %
C_i	теплоємність, кДж/кг·К, кДж/м ³ ·К
Cr'	питома теплоємність, кДж/кг
$Cr'g$	теплоємність газової фази, кДж/(кг·К)
c_i	концентрація, моль/м ³
D_a	діаметр робочої зони реактора, м
d_i	діаметр частинок ПШ, м

E	повна внутрішня енергія, кДж/кг
F_i	площа, м ²
f	частота, Гц
Fo	критерій Фур'є
G_i	витрата газу, м ³ /год
h_i	висота, м
$I_{ЕНТЛ}$	повна ентальпія, кДж/кг
I	сила струму, А
k	коефіцієнт перерахунку кДж/год у Вт (=0,278)
L_i	довжина, м
MMg	молярна маса газової фази
Nu	критерій Нуссельта
P_i	потужність, Вт
p_i	тиск, МПа
Pe	число Пекле
P_{yC}	піровуглець
Q_i	теплота, Вт
q_i	щільність теплового потоку, Вт/м ²
Q_{Π}	критерій похибки
Re	критерій Рейнольдса
S	стандартне відхилення
$S_{ЕНТР}$	ентропія, кДж/кг·К
Sk	критерій Старка
St	критерій Стентона
t	температура, °С
T_i	температура, К
U	напруга, В
U_{BH}	повна внутрішня енергія, кДж/кг
V	об'єм, м ³ /кг
w	швидкість потоку газу, м/с

$W_{псевд.}$	швидкість початку псевдозрідження
ВВЕР	водо-водяний енергетичний реактор
ВТГР	високотемпературний газовий реактор
ГФПШ	газова фаза псевдозрідженого шару
ЗН	зовнішнє нагрівання
ЕТПШ	електротермічний псевдозріджений шар
ККД	коефіцієнт корисної дії
ММР	малий модульний реактор (small modular reactors, SMR)
МТ	мікротвел
ПМР	плазма міророзряду
ПШ	псевдозріджений шар
РАВ	радіоактивні відходи
РВПК (РБМК)	реактор великої потужності канальний
САОЗ	система аварійного охолодження активної зони реактору
СУЗ	система управління та захисту
ТВЗ (ТВС)	тепловиділяюча збірка
ТВЕЛ	тепловиділяючий елемент
ТРВ	тверді радіоактивні відходи
ТРГ	терморозширений графіт
ТФПШ	тверда фаза псевдозрідженого шару
ЯР	ядерний реактор
BWR	киплячий водяний реактор (Boiling Water Reactor)
FCEV	паливний елемент (Fuel Cell Electric Vehicle)
PWR	реактор з водою під тиском (Pressurized Water Reactor)
HTR	високотемпературний реактор (High Temperature Reactor)

ВСТУП

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 порядку 1500 - 1700°C в технологіях лиття металевих та керамічних виробів;
- одержання піровуглецю та пірографіту для використання в машинобудуванні, авіаційній промисловості, отримання матеріалів спеціального призначення;
- одержання дрібнодисперсного карбіду кремнію підвищеної чистоти для використання в напівпровідниковій електроніці, при виробництві композитних матеріалів, створенні толерантного ядерного палива;
- одержання карбіду 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 °C, 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-комірчаних 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 °C) 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 °C) 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 піровуглем 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. Богомолова 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 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 природній графіт.

9. Результати досліджень з виготовлення ущільнюючих прокладок з ТРГ передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для створення виробничої ділянки. 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 столах «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.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ТЕПЛОТЕХНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИТРАТ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІКИ ЕТПШ

Сучасний етап розвитку промисловості характеризується прискоренням науково-технічного прогресу на основі інтенсифікації всіх технологічних процесів із застосуванням енергозберігаючих технологій. Тому політика енергозбереження набуває особливо важливе значення для виробництв, які базуються на високотемпературних технологіях і процесах, що відповідає «Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність». Для проведення високотемпературних процесів необхідно враховувати питання підведення теплової енергії, термостійкості та хімічної інертності конструкційних матеріалів, теплових і енергетичних втрат, автоматизації та людського фактора, тому важливою складовою цих процесів при промисловому впровадженні є технологічне оформлення [1].

1.1. Визначення найбільш актуальних високотемпературних процесів які потребують технологічного вдосконалення та/або створення нових науково-технічних рішень.

1.1.1. Актуальність створення енергоефективної технології нанесення захисного піровуглецевого покриття ядерного палива.

Однією з найбільш важливих проблем сучасної атомної енергетики є забезпечення експлуатаційної безпеки діючих та проектних АЕС [2]. Основною технологічною особливістю об'єктів атомної енергетики є утворення і накопичення значних кількостей високорадіоактивних речовин в процесі експлуатації РУ. Більшу їх частину складають продукти ділення ядер урану з сумарною активністю порядку 10^{20} Бк. Саме з цієї причини експлуатація ядерних енергоблоків пов'язана зі специфічним ризиком –

потенційною радіологічною небезпекою зараження великих територій і нанесення суттєвої шкоди здоров'ю населенню, яке на них проживає, з цього випливає що ризик ядерних аварій на АЕС має бути мінімізований. Важливість проблеми забезпечення експлуатаційної безпеки діючих і проектних АЕС тісно пов'язана з функціонуванням і розвитком усього ядерного енергокомплексу, маючи на увазі, що ключова роль атомної енергетики в енергозабезпеченні людства є неспростовна [3].

У період до аварії на АЕС «Фукусіма» основна увага фахівців приділялася моделюванню та аналізу процесів горіння (детонації) водню в контейнменті корпусних реакторів типів PWR, ВВЕР. Фактично вважалося, що в реакторах умови забезпечення належної вентиляції з видалення парогазового середовища (навіть при вихідних аварійних події з «щільним» реакторним контуром), а ймовірність виникнення парових вибухів в реакторі або контейнментом вкрай незначна [4]. В якості умов (критеріїв) виникнення водневого вибуху використовувалася відома діаграма Шапіро-Монффетті в координатах об'ємної концентрації «водень – повітря – пар»; критичні концентрації водню – більше 4 % [5,6].

У реакторі потужністю 100 МВт щодня розщеплюється близько 100 г важких атомів і отже стільки ж утворюється продуктів поділу. При нормальній роботі реакторів в них утворюється 20 % газоподібних і летючих речовин. При нормальних умовах захисту в атмосферу потрапляє незначний відсоток цих речовин. Однак їх витоку все ж мають місце. Ці викиди зазвичай відбуваються через вентиляційні труби [7].

Подальші перспективи розвитку атомної енергетики значною мірою залежатимуть від забезпечення безпеки АЕС, як на робочих режимах роботи, так і у випадку аварійних ситуацій, включаючи диверсії.

Одним із завдань «Нової енергетичної стратегії України до 2035 року: безпека, енергоефективність, конкурентна спроможність» (яка затверджена Кабінетом Міністрів України) є вибір реакторних технологій для будівництва нових атомних енергоблоків на заміщення потужності АЕС, які будуть

виводитися з експлуатації з 2030 року. Одним з варіантів проєктованих ядерних реакторів які володіють підвищеним пасивним захистом є реактори з мікротвелями і кульовими ТВЕЛами, одним з головних компонентів яких є піровуглець, який утворюється під час високотемпературного піролізу вуглеводневих газів.

Технології створення мікротвелів (МТ), тобто пірокапсульованих оксидів урану та/або торію зараз набувають особливої актуальності. Дослідження, що ведуться у Росії (РНЦ «КИ», ВНИИАМ, НПО «Луч», ОКБ «Гидропресс»), Франції (Framatome), США (PPNL), Німеччині (Інститут хімічної технології Центру ядерних досліджень) та Японії (Hitachi) показують, що мікротвели дозволять в декілька разів підвищити безпеку і ресурс роботи атомних реакторів, в першу чергу, типу ВВЕР та РВПК (РБМК). Паливо на основі МТ є основним для реакторів типу ВТРГ (HTR) [7-9]. У 2014 році міжнародний науковий форум "Generation IV" підтвердив статус ВТРГ як одного з шести інноваційних проєктів реакторів IV покоління [Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems / Issued by the OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum. January 2014. 64 p. [Текст]].

Однією з переваг використання МТ, що безпосередньо омивається легководним теплоносієм, на відміну від традиційного таблетного палива в оболонці з цирконійового сплаву, є велика (більш ніж у 2 рази) питома поверхня теплообміну. Це забезпечує малий час теплового запізнення ($\tau \approx 0,03$ с), швидкий нагрів і випаровування теплоносія в аварійних режимах, при чому температура МТ при відсутності теплоносія нижче температури його плавлення (температура плавлення піровуглецю $\approx 3000^\circ\text{C}$). Оскільки температура МТ близька до температури теплоносія, втрати теплової енергії в активній зоні суттєво менші, що також пом'якшує протікання аварійних режимів. В попередньо напрацьованих конструктивних схемах МТ знаходяться в чохлах тепловиділяючої збірки (ТВЗ), виготовлених з нержавіючої сталі аустенітного класу. Тому в активній зоні немає цирконію і

різко знижується інтенсивність утворення вибухонебезпечного водню (пароцирконієва реакція), це означає, що при будь-яких тяжких аваріях чи будь-яких диверсіях, включаючи падіння важкого літака, радіаційні наслідки дуже малі. Сферична форма дозволяє виконувати безперервне (періодичне) перезавантаження палива без зупинки реактора [10-12]. Економічна ефективність забезпечується, в основному, за рахунок збільшення глибини вигорання, часу експлуатації палива і збільшення строку самих паливних кампаній.

При витримці 14,5 місяців у водяній парі при температурі 550°C зменшення товщини шару піровуглецю склало 0,95 мкм, тоді як карбиду кремнію 1,85 мкм [13].

Російський науковий центр «Курчатовський інститут» та Всеросійський науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут атомного енергетичного машинобудування запропонували модернізацію широко поширених реакторів типу ВВЕР з активною зоною з паливом на основі МТ [14]. Основною перевагою таких реакторів є те, що за будь-яких важких аваріях і при будь-яких диверсіях радіаційні наслідки дуже малі. Розробка такого технічного рішення в Росії почалася в 1992 році [15]. Автори [16-18] стверджують, що можлива повна уніфікація ТВЗ з МТ з ТВЗ традиційної конструкції (із стрижневими ТВЕЛами в трубках з цирконієвого сплаву) по габаритам, приєднувальним елементам конструкції по теплогідравлічним і нейтронно-фізичним характеристикам.

Здатність піровуглецевих покриттів утримувати радіонукліди залежить від якості виробленого палива і умов експлуатації: флюенса швидких нейтронів, інтенсивності впливу «гарячих» уламків ділення, енергонапруженості, глибини вигорання, хімічного впливу продуктів ділення, внутрішнього тиску СО і газових продуктів ділення, градієнта температур і т.д. [19].

Опромінення призводить до розбухання ядра і стисненню буферного шару, тим самим змінюється об'єм внутрішніх пустот, доступних для газових

продуктів ділення. Через різні зміни розмірів в процесі опромінення, керн і буферний шар можуть механічно від'єднатися і, в деяких випадках, буферний шар може бути пошкоджений. Незалежно від того чи виникла тріщина, висока пористість буферного шару (1й шар піровуглецю) передбачає, що газові продукти ділення можуть досягти внутрішньої поверхні 2-го шару. У результаті, область працездатності визначається, в тому числі, критичними тисками P_{cr} в МТ. МТ можна вважати працездатними, якщо при нормальних температурних умовах експлуатації реактора (до $t \leq 250^{\circ}\text{C}$) і в аварійних режимах (при $T \approx 1600^{\circ}\text{C}$) внутрішній тиск в МТ (тиск газових продуктів ділення плюс тиск оксидів вуглецю) при максимальній глибині вигорання палива не перевищує критичного тиску P_{cr} . Приблизну оцінку значень P_{cr} , відповідних допустимому рівню ймовірності руйнування мікротвелов, який дорівнює 5×10^{-4} , рівному $5 \cdot 10^{-4}$, можна зробити за методикою, описаною в [20]. Для розглянутих варіантів МТ значення цього критичного тиску $P_{cr} \approx 209$ атм.

З метою перевірки працездатності оксидного і карбідного палива з TRISO (Triple coated isotropic – мікропаливо з 3-х шаровим високощільним покриттям) покриттям в робочих умовах Idaho National Laboratory проведено цикл експериментів AGR (The Advanced Gas Reactor Fuel Development and Qualification) [21]. Експерименти спеціально спроектовані для певної позиції опромінення (тобто місця і розміру), а також для певних параметрів опромінення (тобто температури, потоку і т.д.). Паливна композиція спроектована з використанням розчину оксиду і карбиду урану для мінімізації утворення CO і зменшення міграції паливного керна. Ці чинники є ключовими для підтримки цілісності палива при більш високому ступені вигорання, температурах і температурних градієнтах, очікуваних у призматичних реакторах ВТГР. Паливо, виготовлене як в лабораторних умовах, так і в промислових масштабах, продемонструвало можливість створення високоякісного палива з TRISO покриттям з дуже низькою кількістю дефектів.

У першому експерименті AGR-1 брали участь ~ 300000 частинок з TRISO покриттям з вигоранням до 19,6% FIMA (Fissions per Initial Metal Atom – кількість поділів на початковий атом) металу, флюенсом швидких нейтронів до $4,3 \cdot 10^{25}$ н/м², температурою палива до 1200°C, причому в результаті опромінення не була пошкоджена жодна частинка [22]. Імовірність руйнування частинок в такому випадку виявляється менше $3 \cdot 10^{-6}$ при необхідних проектних вимогах $5 \cdot 10^{-4}$. Паливні компакти, досліджені в експерименті AGR-1, представляли собою циліндри довжиною 25,1 мм і діаметром 12,4 мм. Кожен компакт містив 4150 паливних частинок, рівномірно розподілених в матриці, що складається з термореактивного вуглецевого матеріалу. Кожна частинка складалася з паливного ядра діаметром ~ 350 мкм, покритого шарами: ВРyС ~ 100 мкм, ІРyС ~ 40 мкм, SiC ~ 35 мкм, ОРyС ~ 40 мкм. В експериментах AGR були досліджені ядра з UCO, UO₂, UC. Детальна інформація про параметри палива наведена в роботі [23].

Дуже низький вихід ключових металевих продуктів поділу (крім срібла), зафіксований в післяреакторних випробуваннях, підтверджує відмінну якість і працездатність палива, а також надійність SiC-шару як бар'єру для продуктів ділення [24]. Вихід продуктів ділення з UCO палива з TRISO покриттям виявився дуже низьким при температурах до 1800°C, за умови, що SiC-шар не був пошкоджений в процесі виробництва або під час опромінення. Аналіз показав, що навіть при пошкодженні SiC-шару, 30-60 % цезію затримується у буферному шарі [25].

Застосування МТ в реакторах сучасних АЕС обґрунтовується наступним:

- радикальне підвищення радіаційної безпеки сучасних АЕС до рівня, що виключає істотний вихід продуктів ділення в будь-яких важких аваріях, включаючи руйнування корпусу реактора, падіння важкого літака, диверсії, навмисні дії ворожого персоналу та інші непроекtnі сценарії важких аварій.

- можливість застосування тепловиділяючих збірок з МТ у всіх працюючих реакторах типу ВВЕР без зміни їх конструкції з поступовою заміною збірок традиційної конструкції;

- радикальне поліпшення техніко-економічних характеристик для нових АЕС за рахунок зниження капітальних витрат і безперервного перевантаження палива;

- зняття обмежень з боку активної зони при роботі АЕС в напівпіковому і навіть при роботі в піковому режимі [26].

Техніко-економічні характеристики ТВЗ для багатосерійного виробництва мають бути не гірше, ніж для традиційних ТВЗ з стрижневими ТВЕЛами.

Комерційний ефект використання МТ обумовлений насамперед тим, що застосування МТ у ВВЕР першого покоління дозволить продовжити їх експлуатацію із забезпеченням безпеки вище рівня найсучасніших проектів АЕС з ВВЕР. Крім того, вартість виготовлення збірок з МТ для ВВЕР оцінюється на 40% нижче вартості збірок традиційної конструкції [27]. Природно також, що має бути суттєвий ефект за рахунок підвищення глибини вигорання, так як для МТ цілком реально мати глибину вигорання більше 10%. Застосування МТ для нових реакторів дозволить зупинити зростання капітальних вкладень за рахунок відмови від розвитку нових систем безпеки (подвійних захисних оболонок, пасток для «розплавленої» активної зони), а також за рахунок спрощення традиційних систем безпеки (САОЗ, СУЗ, ГЦН, системи допалювання водню, що виділяється в результаті пароцирконієвої реакції, дизельгенераторів та ін.).

Застосування МТ з вільним засипанням в ТВЗ дозволяє створити реактор з безперервним завантаженням. Система безперервного завантаження, що працює за принципом пісочного годинника, не вимагає зниження потужності, відкриття кришки корпусу. Така система також дозволяє істотно спростити конструкцію реакторної установки та її експлуатацію.

В Україні дослідження з використання МТ для реакторів малої потужності проводились в Харківському фізико-технічному інституті під керівництвом академіка НАН України В.Ф. Зеленського [28,29]. У Республіці Білорусь проводилися дослідження гідравліки і теплообміну в тепловідільних збірках ядерних реакторів насипного типу з МТ [30], а також розробкою дослідницьких реакторів з кульковими МТ [31]. Незважаючи на те, що тематика мікропалива вивчається з 1970-х років [32], за останній час проведено безліч досліджень, присвячених модернізації МТ і транспорту продуктів ділення в МТ. Особливо активно проходить робота у цьому напрямку в таких країнах як США, Німеччина, Японія, ПАР, Китай і РФ. Однак на даний час в Україні майже призупинені дослідження у даному напрямку.

Експерти ДП НАЕК «Енергоатом» (Дод. А) вважають за доцільним проведення досліджень у напрямку використання ЕТПШ для нанесення піровуглецевого покриття на ядерне паливо у вигляді МТ. Однією з перспективних можливостей застосування МТ є створення так званих «Мікрореакторів» на прикладі [33] та ММР [34].

Враховуючи вищенаведені аргументи створення відчизняної енергоефективної технології нанесення піровуглецевого захисного покриття та дослідження його структури є актуальними с точки зору підвищення безпеки та розвитку атомної енергетики [35-36].

1.1.2. Актуальність напряму створення енергоефективної та екологічно безпечної технології очищення графіту.

Завдяки своїм унікальним властивостям графіт став невід'ємною частиною виробів, які використовуються в енергетиці, машинобудуванні та металургії. Сфера застосування даного матеріалу постійно розширюється, визначаючи тим самим його споживчий попит. За спостереженнями експертів, стала динаміка ринку графіту знаходиться в тісному взаємозв'язку із загальним станом глобальної економіки: тільки з 2012 по 2016 рр. ринок виріс на 9 % [37-43]. З урахуванням цього, вже сьогодні

графіт включено до переліку стратегічних сировинних ресурсів країн ЄС [37].

До інших особливостей графіту як матеріалу для ядерної фізики, перш за все, відноситься мале ефективний перетин σ фотоядерних реакцій для вуглецю в області гігантського резонансу, пов'язаного з порушенням γ -квантами власних коливань протонів відносно нейтронів (дипольні коливання). Нуклони можуть залишати ядро не тільки в процесі дипольних коливань, але і після їх загасання. Велика частина зіткнень нейтронів з ядрами вуглецю відбувається за механізмом пружного розсіювання, останнім обставина зумовила ефективне використання графіту як сповільнювач або поглинач нейтронів [45].

Графіт є гарним конструкційним матеріалом, його застосування ґрунтується на тому, що завдяки дуже високій температурі сублімації графіт залишається твердим аж до температур порядку 4000°C . У той же самий час графіт при невисокій щільності є матеріалом не тільки досить міцним, але і легко обробляється механічно, має низький тиск насичених парів в вакуумі навіть при підвищеній температурі. Графіт має високу теплопровідність і теплоємність, що не обов'язково маючи при цьому високу електропровідність. Даний матеріал в діапазоні температур свого використання збільшує міцність зі зростанням температури, має корозійної і ерозійної стійкості при опроміненні [46].

Графіт, за рахунок високої пористості стійкий, як до теплового шоку, так і до високого градієнту температур, здатний віддавати надлишкове тепло випромінюванням у інфра-червоному та оптичному діапазоні. А корозійна і хімічна стійкість в поєднанні з антифрикційними властивостями роблять його незамінним в цілому ряді наукових і практичних застосувань.

На повітрі графіт, що не окислюється до температури 400°C , в двоокису вуглецю до 500°C . При більш високих температурах вироби з графіту необхідно використовувати в захисному середовищі або у вакуумі.

Міцність графіту значно змінюється в залежності від методу його виготовлення, тому графіт з однаковою щільністю, але різних марок, відрізняючись структурою, можуть мати різну міцність. Загальним правилом є те, що більш тонко структурований графітовий композит володіє, як правило, більшою міцністю і великим часом життя [47].

Графіт як конструкційний і функціональний матеріал застосовувався в високотемпературних реакторах: AVR (Німеччина), FCV (США), покращеному реакторі з газовим охолодженням AGR (Англія) і в уран графітових реакторах подвійного призначення (CPCRP) – каналних реакторах великої потужності (РБМК) [48]. На даний момент графіт є конструкційним і функціональним матеріалом в ядерних енергетичних системах IV покоління, зокрема у високотемпературних газоохолоджувальних (ВТГР, НТР) і рідко-сольових реакторах [49].

За даними [43] промисловий потенціал України за графітом оцінюється у 40 тисяч тон на рік. Потреби внутрішнього ринку забезпечує в основному штучний графіт, який отримують з нафтового коксу. За останні 10 років видобуток природного графіту в єдиному Заваллівському родовищі мало змінився і коливається в межах 5 ...6 тисяч тон – 0,4 ...0,5 % в еквіваленті світового ринку [39]. Причому ця продукція орієнтована головним чином на експорт.

У зв'язку із популярністю електротранспорту та електроніки спостерігається динамічне зростання споживання графіту батарейних марок як природного, так і синтетичного походження [50-53] питання розвитку та вдосконалення технологій виробництва графіту високої чистоти має велике практичне значення.

1.1.3. Обґрунтування актуальності створення енергоефективних технологій одержання піровуглецю, пірографіту та на їх основі вуглець-вуглець композитних матеріалів.

Виснаження ресурсів і зростання чисельності населення Землі обумовлює необхідність різкого зниження питомого споживання природних ресурсів з подвоєнням віддачі їх застосування [54].

Вуглецеві композиційні матеріали, які мають широкий спектр експлуатаційних властивостей, знаходять застосування у різноманітних галузях науки, техніки і промисловості.

Основними властивостями піровуглецевих матеріалів, що обумовлюють їх застосування в таких областях, як металургія, машинобудування, атомна енергетика, авіація і космонавтика, реакторобудування, медицина є термічна, ерозійна та хімічна стійкість, механічна міцність, зносостійкість і стабільні коефіцієнти тертя, регульована пористість [55-59].

В Україні, Росії та Великобританії робляться заготовки з вуглецевих композиційних матеріалів для гальмівних дисків діаметром 0,6 м проте товщина виробів з пірографітовою матрицею обмежена 25 мм. Матрицею для вуглецевих композиційних матеріалів, вживаних в якості гальмівних дисків, зазвичай служить карбонізований пек або смола, а також піровуглець, армуючим елементом – вуглецева тканина або неорієнтоване вуглецеве волокно. Міцність на вигин таких композиційних матеріалів, вживаних для виготовлення гальмівних деталей, складає 103 МПа, а міцність на стискування – 138 МПа. Найбільша перевага вуглецевих композиційних матеріалів полягає в термостабільності їх властивостей до 2773 К в інертній атмосфері і до 1173 К в окислювальному середовищі, якщо поверхня оброблена антиоксидантом [55, 60].

Франція спільно з Іспанією проводять роботи із створення вуглецевих композиційних матеріалів для авіакосмічної техніки. В результаті досліджень створена серія вуглецевих матеріалів марки "Сепкарб", які знаходять широке застосування для виготовлення вузлів реактивних двигунів на твердому паливі. В якості армуючого наповнювача в цих матеріалах використовують

вуглецеві волокна з віскозної і пекової сировини, а матрицею слугує кокс фуранової смоли і пека, а також піровуглець [55, 60-62].

Пресформи для гарячого пресування тугоплавких металів і сплавів з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів мають високу міцність (у 5 ...10 разів вище, ніж у графіту), високий опір до термічного удару, малу масу, хімічну інертність, здатність швидко охолоджуватися і, крім того, тривалішим терміном експлуатації [63-65]. У ливарній індустрії піровуглець може застосовуватись як основна добавка до формувальних сумішей на основі річного піску. При використанні цієї добавки прискорюється процес формування міцності суміші, зменшується час на виготовлення та підвищується ефективність використання потенціальної в'язкої здатності глини [66].

Дуже перспективним видається створення і застосування нагрівальних елементів з вуглецевих композиційних матеріалів. Вони можуть застосовуватися у високотемпературних вакуумних печах або печах з інертною атмосферою, працюючих при температурі до 3273 К. З вуглецевих композиційних матеріалів можуть бути виготовлені стержневі, трубчасті, плоскі, коробчаті нагрівачі різних розмірів. Такі нагрівачі мають хороші електричні характеристики, мають високу стійкість в парах агресивних металів (кремній, алюміній та ін.) [55, 67-69].

Перспективним напрямом застосування вуглецевих композиційних матеріалів є виготовлення на їх основі хімічних джерел струму, які характеризуються вищою механічною стійкістю, довговічністю і значно меншою масою [60].

У медицині вуглецеві композиційні матеріали мають перспективу використання для виготовлення армуючих пластинок для з'єднання кісток при переломах, виготовлення серцевих клапанів, зубів, що імплантуються. Ці матеріали характеризуються біосумісністю з тканинами людини, міцністю, гнучкістю, легкістю. Вони відмінно приживаються, не даючи

небажаних реакцій. Фіксувальні пластинки вже успішно випробувані на тваринах. Розпочаті випробування на людині [70,71].

Як вказувалося вище, вуглецеві матеріали мають високу радіаційну стійкість, і оскільки вони за своїми характеристиками міцності перевершують усі відомі марки реакторного графіту, то видається перспективним їх застосування для вузлів активної зони ВТГР. Їх застосування дозволить підвищити надійність роботи реактора. Можливе їх застосування в якості матеріалів основних елементів активної зони: торцевих і бічних відбивачів; каналів для розміщення стрижнів управління і захисту (СУЗ); розвантажувальної труби для вивантаження кульових тепловиділяючих елементів з активної зони і інших напружених вузлів [72].

Розширення сфери промислового застосування піровуглецевих та пірографітових матеріалів обмежується їх високою вартістю. Зниження енерговитрат, підвищення виходу придатної продукції, скорочення технологічного циклу виробництва даних матеріалів знімає обмеження по їх застосуванню. Тому дослідження направлення для створення найменшенергозатратних технологій одержання цих матеріалів є актуальними.

1.1.4. Перспективи та проблематика водневої енергетики.

Водень є енергетично вигідним і екологічно чистим енергоносієм, так як при його спалюванні утворюється вода, тому, важливою складовою сучасних енергетичних проектів може стати так звана воднева енергетика. Крім енергетики водень знаходить застосування в багатьох галузях: в хімічному синтезі, в термічній обробці металів, у виробництві рослинних масел, в скляної промисловості, в електроніці, в системах охолодження в енергетиці і т. д.

Сполучені Штати виробляють ~ 10 мільйонів тон водню в рік, в основному для використання на нафтопереробних заводах на місцях і для виробництва аміаку або метанолу. Проте, можливості для використання водню в майбутньому величезні, з потенційними застосуваннями у

виробництві електроенергії, транспортуванні і нових хімічних процесах. Споживання водню в транспортному секторі вже стало стрімко рости, і в 2016 році у всьому світі було відвантажено 500 мегават паливних елементів. 45 європейських міст і Росії регіонах підписали меморандум про взаєморозуміння здійснюють інтеграцію водневих паливних елементів як шлях до низьковуглецевого майбутнього [73]. У Великобританії була запущена схема підтримки транспортних засобів на паливних елементах, що дозволяє місцевим органам влади, органам охорони здоров'я, поліції, пожежних підрозділів та приватних компаній подавати заявки на фінансування, щоб додати технологію FCEV до їх транспортного парку [74]. Загальноєвропейський проект H2ME2 додав 1230 FCEV та 20 водневих автозаправних станцій до європейської мережі. Japan's Ministry of Trade and Industry оголосило про план, який передбачає до 2020 року 40000 FCEV, 200 000 до 2025 року та 800 000 до 2030 року; 160 водневих станцій до 2020 та 320 за 2025 рік; а також фінансування досліджень та розробок для зниження витрат на паливні. План також закликає уряд послабити положення про дозвіл на самообслуговування водневих станцій, що дозволить операторам станцій отримувати більші прибутки. Уряд Південної Кореї оголосив про мету експортувати 14 000 легких транспортних засобів з воднем до 2020 року, з 2020 ще 10 000 одиниць, призначених для автобусів і таксі. У 2016 році комунальному секторі в Кореї замовили більше 120 МВт систем паливних елементів. У 2016 році в усьому світі (Австралії, Бельгії, Данії, Німеччині, Японії, Південній Кореї, Швеції, Швейцарії та Великобританії) було відкрито понад 40 водневих станцій. Крім того, були оголошені плани на будівництво понад 160 нових водневих станцій. Ці станції будуть розташовані в США, Франції, Японії, Латвії, Норвегії, РФ, Швеції та Великобританії [73].

Такі світові виробники автомобілів як Honda, Hyundai, Toyota виробляють автомобілі на водневому паливі. Audi and Volkswagen на the North American International Auto Show 2016 у м. Детройт презентували п'яте

покоління технології паливних елементів. BMW вступить на ринок паливних елементів на початку наступного десятиліття. Kia, Nissan та General motors проводять розробки водневого автотранспорту [75].

Основні ж економічні проблеми виникають при одержанні водню - адже водень в чистому вигляді на Землі відсутній, його треба синтезувати з води або вуглеводнів. Звідси випливає, що для реалізації красивою і привабливою ідеї під назвою «воднева енергетика» водень слід одержати, тобто витратити енергію. Причому одержати його з економічно виправданим способом, щоб вартість енергетичного еквівалента цього енергоносія могла зрівнятися з вартістю традиційних енергоносіїв і того енергоносія, що використовувався для виробництва водню.

Разом з тим, відомі технологічні процеси, перш за все в металургії і машинобудуванні, для реалізації яких необхідне застосування водню при температурах порядку 700 ...1700 °C. До таких процесів відносяться технології лиття металевих і керамічних виробів з дрібнодисперсних порошкових композицій з полімерними сполучними для виробництва металевих і керамічних деталей. Це вироби складного профілю з досить високими вимогами по точності виготовлення практично без відходів матеріалу і подальшої механічної обробки. Такі процеси отримали широкий розвиток в кінці 90-х років - це так звані CIM (Ceramic Injection Moulding) і MIM (Metal Injection Moulding) технології. Це також широкий спектр таких процесів, як металізація, гартування, випал кераміки, спікання і видалення сполучного в атмосфері H_2 . До сфери широкого застосування високотемпературного водню належать лабораторні дослідження. Зазначені процеси здійснюються в високотемпературних печах в атмосфері чистого водню при 1450 °C або 1700 °C.

The U.S. Department of Energy's (DOE) Fuel Cell Technologies Office (FCTO) in the Office of Energy Efficiency and Renewable Energy орієнтується на застосовані наукових досліджень, розробок та інновацій одержання водню та паливні елементів. Національні лабораторії США: Argonne

National Laboratory (ANL), Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL), Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Los Alamos National Laboratory (LANL), National Energy Technology Laboratory (NETL), National Renewable Energy Laboratory (NREL), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Sandia National Laboratories (SNL), and Savannah River National Laboratory (SRNL) на сьогоднішній день працюють над створенням нових та удосконаленням існуючих технологій одержання та транспортування водню [76].

Таким чином, зростання попиту на водень як екологічне паливо, а також широка сфера його використання робить дослідження у напрямку створення енергоефективної технології одержання водню, зокремо високотемпературного воднемісного газу актуальними.

1.1.5. Затребуваність важкотопних карбідів з особливими фізико-хімічними властивостями в Україні та світі.

Карбід кремнію SiC має цілий набір унікальних фізико-хімічних властивостей, які роблять його перспективним матеріалом при реалізації сучасних конструктивно-технологічних рішень в різних областях техніки. Області застосування карбіду кремнію включає передові напрями сучасної науки і техніки: атомна енергетика, електроніка та напівпровідникова техніка, керамічні та полімерні композитні матеріали, авіа- і космічні технології, паливні елементи [77].

З карбіду кремнію виготовляються пенали для довготривалого зберігання та захоронення ядерних відходів, що дуже актуально при будівництві у зоні відчуження ЧАЕС централізованого сховища відпрацьованих ядерних відходів. SiC поряд з іншими матеріалами використовується у якості слою триструктурально-ізотропного покриття для елементів ядерного палива у високотемпературних реакторах (у тому числі газоохолоджувальних), що також актуально, оскільки Україна планує заміщення діючих реакторів ВВЕР більш технологічними, модульними реакторам. Карбід кремнію використовується у над швидких високовольтних

діодах Шотткі, n-МОП транзисторах і у високотемпературних тиристорах. У порівнянні з приладами на основі кремнію та арсеніду галію прилади із SiC мають наступні переваги: у декілька разів більша ширина забороненої зони; у 10 разів більша електрична міцність; високі допустимі робочі температури (до 600 °C); теплопровідність у 3 рази більша, ніж у кремнію, і майже у 10 разів більша, ніж у арсеніду галію; стійкість до дії радіації; стабільність електричних характеристик при зміні температури і відсутність дрейфу параметрів у часі. Так само як і інші високотверді керамічні матеріали (оксид алюмінію і карбід бору), карбід кремнію використовується як компонент композитної броні, яка застосовується для захисту озброєння та воєнної техніки, а також у вигляді складового елементу листової броні кераміка/органопластик бронежилетів [78].

Прилади на основі гетероструктури SiC/Si перспективні для застосування в системах, що працюють при підвищених значеннях температури і радіаційного фону [79]. Максимальна робоча температура датчиків на основі такої гетероструктури досягає 350°C, що на 200 °C вище, ніж у кремнієвих приладів. Чутливість термоперетворювачів у залежності від використовуваної структури знаходиться в діапазоні 3,5-6,3 мВ/°C. Газові датчики на пористому карбіді кремнію, активовані платиною або паладієм, чутливі як до відновних, так і до окислювальних газів [80].

В останнє десятиліття окреслився суттєвий прогрес в технологіях створення напівпровідникових приладів на основі карбиду кремнію [81]. Цим питанням присвячені міжнародні конференції International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM) та ECSCRM. Однак, у світі існує не більше 10 компаній, які займаються розробкою технології виробництва цього матеріалу, причому близько 90% від загального обсягу його виробництва припадає на США. Визнаним лідером, а фактично монополістом (90% ринку США) в області виробництва SiC є Cree Inc. В Україні виробником карбиду кремнію є ПРАТ «Запорізький абразивний комбінат». Однак нині підприємство виробляє, в основному, абразивний

карбід кремнію (електрокорунд нормальний) який має набагато менше сфер застосування. Актуальність цієї проблематики впливає із загального для України завдання зі створення вітчизняного виробництва дрібнодисперсного карбиду кремнію з підвищеною чистотою, який завдяки своїм високим механічним, електротехнічним та фізико-хімічними характеристиками стає одним з найбільш перспективних і затребуваних компонентів при реалізації сучасних конструкційно-технічних рішень.

У більшості зарубіжних енергетичних реакторів (BWR, PWR, HWR) в даний час використовуються сплави на основі цирконію (оболонки твелів, каналні труби, чохові труби та ін.). Одними з найбільш відповідальних конструкційних елементів, що визначають безпечну роботу ядерних реакторів, є оболонки твелів, для приготування яких широко використовують сплави циркалой-2 і циркалой-4. Канали важководяних реакторів виготовляють зі сплаву Zr-2,5% Nb [82, 83].

Висока температура плавлення і мале поперечний переріз захоплення нейтронів карбиду цирконію дозволяє застосовувати його як захисне покриття на графітових матрицях в твелах містять карбіди урану і торію. Покриття з карбиду цирконію, нанесене CVD-процесом на діоксид урану, використовується як дифузний бар'єр від продуктів реакції напіврозпаду ядерного палива [84-85]. Композит ZrC-UC використовують в термоелектрогенераторах. Також карбід цирконію застосовується як абразивний матеріал для полірування металів [86].

Бор (його нуклід ^{10}B) характеризується високоефективним перерізом захоплення теплових нейтронів ($3 \cdot 10^{-25} \text{ м}^2$) [87]. Тому чистий бор і особливо його сплави застосовують у вигляді поглинаючих нейтрони матеріалів при виготовленні для ядерних реакторів регулюючих стрижнів, що уповільнюють або припиняють реакції поділу.

В даний час в стрижнях СУЗ ядерних реакторів на теплових і швидких нейтронах найбільш широко використовується карбід бору. Це обумовлено його високою ефективністю поглинання нейтронів в широкому спектрі

енергій, високою температурою плавлення (2240 °C), низькою фізичною щільністю (2,4 ...2,5 г / см), технологічністю виготовлення, низькою наведеної активністю і порівняно невисокою вартістю [88, 89]. В поглинаючих елементах кластерних збірок реактора ВВЕР-1000 застосовується комбінований сердечник: у верхній його частині знаходиться карбід бору з природним вмістом ізоотопу ^{10}B , а в нижній частині, в найбільшій мірою схильною до радіаційного впливу, – титанат диспрозії $\text{Dy}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ [90, 91].

Монокарбід урану і змішані монокарбіди урану і плутонію, які мають низку сприятливих фізичних властивостей, є потенційно важливими видами ядерного палива і відтворюють матеріалами. Вони мають високу розмірну стабільність під опроміненням, і їх використання в ядерних реакторах дозволяє досягти глибокого вигорання і, отже, знизити вартість ядерного паливного циклу. Характерними особливостями простих і змішаних карбідів урану і плутонію є: висока, в порівнянні з оксидами, теплопровідність, підвищена щільність і краща здатність до утримання газоподібних продуктів ділення (ГПД).

У даний час відсутні конструкції ТВЕЛів з карбідним паливом, які пройшли б всебічні випробування і показали б робото- і конкурентоспроможність в порівнянні з твелями з оксидним паливом. Однак у зв'язку з відомими недоліками оксидного палива існує необхідність в дослідженні властивостей альтернативних видів палива, якими є карбіди урану і плутонію [92].

«Нова енергетична стратегія України до 2035 року: безпека, енергоефективність, конкурентна спроможність» передбачає:

- забезпечення приросту видобутку урану й цирконію, підготовка до промислового освоєння родовищ, придатних для відкритої експлуатації, розроблення розвіданих родовищ та оптимізація видобутку. подальша диверсифікація джерел постачання ядерного палива для АЕС;

- дослідження можливостей щодо створення в Україні потужностей з фабрикації ядерного палива; створення запасу свіжого ядерного палива (уранового концентрату).

Тому розробка та впровадження нових енергоефективних технологій з метою раціонального використання, імпортозаміщення та удешевлення матеріалів для енергетики набувають актуальності.

1.1.6. Актуальність застосування високотемпературних процесів для підвищення екологічної безпеки енергетики.

Перелік наслідків дії джерел впливу радіоактивного випромінювання на людину постійно зростає. Дрібні радіоактивні частинки, в результаті сильних вітрових потоків можуть розноситися на великі відстані, що збільшує ймовірність потрапляння їх в організм людини та тварин. До джерел радіоактивного випромінювання можна віднести речовини, що утворюються в наслідок функціонування об'єктів енергетики. Зокрема: великих зольних залишків вугільних теплоелектростанцій, радіоактивні матеріали, що були забруднені в результаті аварії на ЧАЕС та тверді радіоактивні відходи атомних електростанцій. При спалюванні вугілля на ТЕС за рахунок вигорання вуглецю і видалення летючих з'єднань відбувається концентрування радіонуклідів в продуктах згоряння вугілля. Накопичення даних матеріалів несе загрозу здоров'ю населенню прилеглих територій, тому дослідження направлені на іммобілізацію наведених вище речовин та матеріалів є актуальними.

У результаті аварії на АЕС Фукусіма у рамках дезактивації зрізали верхній шар радіоактивно зараженого ґрунту, який завантажували у великі чорні пластикові мішки. Більш ніж 19,8 метрів кубічних зараженого ґрунту (достатньо, щоб заповнити 6000 басейнів для плавання) зберігається на місцевих полях у Японії (рис. 1.1). Більше 700 мішків ґрунту, який містить ізотопи радіоактивного цезію, були змиті у наслідок паводку 2015 року, деякі мішки були знайдені у річках за 150 кілометрів від станції [93].



Рис. 1.1. Мішки з радіоактивно забрудненим ґрунтом після аварії на АЕС Фукусіма [94,95].

Зона відчуження Чорнобильської АЕС містить достатньо велику кількість радіоактивно зараженого ґрунту, є місця де людина не зможе жити більше ніж тисячі років. В особливо забруднених місцях спочатку знімали ґрунт, потім це місце засипали піском, гравієм і бруківкою, іноді бетонували. У деяких місцях товщина бетону досягала одного метра. Ґрунт і радіоактивні уламки ховали в окремих місцях [96]. Основним методом знезараження радіоактивно забрудненого ґрунту є перезахоронення. Радіоактивно забруднений пил є одним з найбільш небезпечних джерел іонізуючого випромінювання [97-98]. Враховуючи вищесказане дослідження направлені на знезараження радіоактивно забрудненого ґрунту та пилу є актуальними.

Одним з ефективних методів, використовуваних для переробки та кондиціонування горючих твердих радіоактивних відходів (ТРВ), є їх спалювання. Установки по спалюванню ТРВ працюють в Україні, Росії, Франції, Канаді, Японії, Німеччини, Швейцарії та інших країнах. Процес спалювання ТРО дозволяє зменшити їх обсяг в 20 ... 100, а масу в 10 ... 20 разів. У більшості випадків температура спалювання досягає 900 ... 1000 ° С.

У результаті спалювання ТРВ утворюється зола, яка містить до 90 %мас. всіх радіоактивних елементів

Основна проблема полягає в летючості золи, що робить проблематичним її тривале зберігання. Для вирішення цієї проблеми золу цементують, оскловують або вводять в скло - керамічну матрицю [99].

Таким чином, проблема знешкодження відпрацьованого графіту та інших радіоактивних речовин актуальна в Україні та Світі [100-103].

Для деяких різновидів кам'яного вугілля характерний вміст розсіяних радіоактивних ізотопів урану, торію і калію. Під час спалювання такого вугілля велика частина даних ізотопів виділяються з вихідної матриці вугілля і розподіляються між газовою і твердою фракціями. Практично 100% присутнього радону переходить в газову фазу і виходить з димовими газами [104]. Крім димових газів, до основних джерел надходження радіонуклідів в навколишнє середовище при спалюванні вугілля на електростанції відносять виносу частинок вугілля з відкритих майданчиків: вуглесховищ і золовідвалів. При згорянні велика частина мінеральної фракції вугілля плавиться і утворює склоподібний зольний залишок, значна частка якого залишається у вигляді шлаку. Важкі частинки при цьому потрапляють в золу, однак найбільш легка частина золи, так звана «летюча зола», разом з потоком газів несеться в трубу електростанції. Питома ефективність золи-винесення підвищується зі збільшенням її дисперсності. Сумарний викид радіонуклідів на вугільних електростанціях, в середньому, становить близько $1.33 \cdot 10^{10}$ Бк на 1 ГВт·ч. Джерела [104-113] вказують на актуальність цієї проблеми у багатьох країнах де експлуатується вугільна теплоенергетика.

Науковцями ННЦ «ХФТІ» НАН України експериментально підтверджена принципова можливість іммобілізації золи, отриманої при спалюванні радіоактивних відходів, у піровуглецевій матриці [114]. Попередні дослідження здобувача [115] дозволяють наносити піровуглецевий матеріал на дрібнодисперсний матеріал, зокрема кварцовий

пісок. Подальший розвиток цих технологій може вирішити описану вище проблему яка є актуальною як для України так і для Японії.

1.2. Аналіз технологій очищення графітових матеріалів.

1.2.1. Промислові технології очищення графітових матеріалів до високих ступенів чистоти.

Одним з показників якості графіту для потреб енергетики, отриманні рідкоземельних металів, створенні анодів алюмінієвих електролізерів і LIBs для електротранспорту є вміст хімічних домішок. Навіть незначні частки елементів, таких як S, V, Ti, Cr, Mn, Fe і Si, істотно погіршують технологічні та експлуатаційні властивості кінцевої продукції. Тому у виборі вихідної сировини перевага віддається матеріалам з високим вмістом вуглецю, відповідно малою зольністю та кількістю сірки.

Зольність, як уже було відзначено вище, значною мірою визначає корисні властивості і вартість графіту, в зв'язку з чим даному показнику приділяється особлива увага з боку споживачів. Залежно від області застосування допускається вміст хімічних домішок від 13 ...25%, а для деяких ливарних марок – ГЛ, аж до значень менше 0,005%: для спектрального та ядерного графіту, а також для отримання двоокису германію, алмазів і виготовленні напівпровідникових приладів [116-118]. Традиційно для очищення графіту використовують два принципово різних технологічних підходи: термічний і хімічний. На практиці ці методи можуть комбінуватися.

Хімічне видалення домішок з природного і вторинного графіту шляхом кислотного вилугування застосовується практично у всьому світі і набуло найбільшого поширення в Китаї, Бразилії, Австралії та Росії [119-124]. Переважна більшість компаній здійснюють таку очистку на завершальному етапі обробки графітового концентрату. В якості реагентів зазвичай використовують розчини NaOH / Na₂CO₃, HF, HCl і H₂SO₄. Причому фторид водню є однією з найбільш популярних і в той же час найбільш небезпечних

кислот. Показники очищення графіту хімічним шляхом перевищують 98 %мас., включаючи можливість отримання батарейних марок з вмістом вуглецю $C_g > 99,95 \%$.

У випадку природного графіту хімічному очищенню передують збагачення графітових руд. Процес оснований на гідрофобних властивостях дисперсного графіту і складається з багатоступеневої флотації за участю збираючих та спінюючих агентів [125-127]. Найбільша ступінь вилучення вуглецю характерна для дрібних фракцій до 100 мкм, а існуючий рівень технології дозволяє досягти вмісту вуглецю в концентраті до 89-94 %мас.. Водночас має місце зворотно пропорційний зв'язок між масовою часткою вуглецю в кінцевому продукті і ступенем його вилучення. Тому видобувні компанії змушені знаходити для себе оптимальний з точки зору виходу кінцевого продукту і прибутку баланс за глибиною збагачення графіту в двох послідовних стадіях: флотації і хімічної обробки.

Істотним недоліком хімічних методів є використання небезпечних агресивних кислот і пов'язаний негативний екологічний аспект даних технологій. У [128] наводиться, як видно, одна з найбільш раціональних схем виробництва графіту для LIBs. Процес включає послідовні стадії видобутку, механічної сепарації, флотації, сфероїдизації і, тільки на самому останньому етапі, обробку реагентами.

Слід зазначити, що хімічні методи на основі кислот не використовуються в США, Канаді та країнах ЄС [129]. За даними окремих компаній, що спеціалізуються в сфері виробництва, продажу і застосування графіту [130], в цих країнах використовуються певні торгові обмеження на імпорту матеріалу відповідного походження.

Термічне очищення графіту, з точки зору енергоємності, є більш витратною альтернативою хімічним методам і використовується переважно у виробництві синтетичного графіту. Це дозволяє одночасно вирішувати дві технічні завдання: видалення домішок і графітації продукту.

У нагріванні вуглецевої сировини відновлення нелетких оксидів, присутніх в мінеральній частині, спостерігається вже за температур понад 1000 °С [117]. Продукти відновлення переходять безпосередньо в газову фазу або ж утворюють більш тугоплавкі сполуки з вуглецем (карбіди), випаровування яких настає за значно більших температур. За 2200 ...2400 °С зольність вуглецевих матеріалів може бути знижена до значень $< 0,2\%$ [117, 131]. На практиці, ступінь очищення визначається безліччю факторів: видом сировини, фракційним складом, конструкцією печі, хімічним складом футеровки, тривалістю і режимом обробки.

У промисловості термічна очистка та графітація вуглецевих матеріалів синтетичного походження реалізована в високотемпературних агрегатах з щільним шаром: електрокальцинаторах [132-134] і печах Ачесона [117, 135-136].

Електрокальцинатори використовується переважно для прожарювання антрациту як первинної стадії отримання штучного графіту. Конструктивно печі являють собою вертикальну шахту з верхнім і нижнім розташуванням двох електродів. Кусковий матеріал розміром 6 ...25 мм рухається вниз під дією сили тяжіння і нагрівається прямим пропусканням електричного струму через шар. Продуктивність подібних печей зазвичай варіюється від 0,5 т/год до 1 т/год. Після обробки антрацитів вміст шкідливих домішок за сіркою та загальною зольністю становив відповідно 0,65 ...1,32 % і $< 2, 5\%$ [132].

Згідно з даними промислової експлуатації, робочі температури досягають 2300 ...2500 °С уздовж вертикальної осі печі, де щільність струму найбільша. Водночас мають місце «холодні» зони на периферії з температурами 700 ...1200 °С, де зосереджена переважна частина матеріалу [134]. Зворотна температурна залежність питомого електроопору для вихідної вуглецевої сировини робить практично неможливим рівномірний хід печі. З метою підвищення якості, матеріал часто обробляється по декілька разів, що істотно збільшує енергетичні витрати від 500 ...700 кВт·год/т до 1500 ...2000 кВт·год/т.

Комплексний аналіз тепломасобмінних процесів, виконаний в роботах [137-139] на основі математичного моделювання, показав, що провідну роль в роботі високотемпературного випалювального агрегату з щільним шаром грає так звана турбулентна дифузія газу. Даний механізм обумовлений обтіканням газовим потоком частинок в шарі, в зв'язку з чим масштаб поперечного перенесення маси газу і відповідно його теплового потенціалу в напрямку перпендикулярному руху потоку, визначається фракційним складом матеріалу і поздовжньою швидкістю потоку. Згідно з оцінкою з урахуванням зазначених в [137-139] особливостей, використання інертного середовища може в кілька разів знизити питомі витрати сировини в електрокальцинаторах.

У той же час перспектива застосування електрокальцинаторів для природнього графіту і нафтових коксів повинна розглядатися в контексті фракційного складу сировини і з урахуванням конструктивних особливостей даних печей. Такий аналіз показує, що з огляду на обмежену газопроникність дрібнодисперсних матеріалів, а також низьку термічну стійкість футеровки, електрокальцинатори не можуть розглядатися в якості агрегатів для цілей графітації і рафінування батарейних марок графіту.

У 1895 році Е. Ачесоном вперше був запропонований процес виробництва графіту в нерухомому шарі за температур 3000 °С [135], який з незначними змінами продовжує використовуватися і в наші дні. Розміри сучасних печей ємністю 35 ...55 т зазвичай складають 12...15 × 3 ...3,5 м із торцевим розташуванням електродів.

Формовані вуглецеві вироби завантажуються в піч і пересипаються коксом [117], який виконує роль резистивного нагрівального елемента. Це дозволяє вести обробку виробів будь-яких форм, включаючи дисперсні матеріали у спеціальних графітових контейнерах. Величина робочого струму досягає 60 кА. Повний операційний цикл триває до 2-х тижнів і складається з чотирьох етапів: 1) завантаження печі – до 24 год; 2) підйом температури

садки до 2800 ...3000 °C зі швидкістю близько 40 ...60 °C/год – до 72 годин; 3) поступове охолодження – 190 ...240 годин; 4) розвантаження.

У сучасних печах Ачесона за температур 2400 ...2500 °C зольність графіту знижується до 0,09 ...0,11 %, однак водночас дуже важливо застосування «чистих» пересипних матеріалів, таких як пековий кокс і нафтовий кокс, що зменшує ймовірність вторинного забруднення графіту. За більш високих температур процес дозволяє знизити вміст мінеральних домішок до значень $< 0,03\%$ мас.. У той же час режимні особливості роблять процес Ачесона однією з найбільш енергоємних технологій, оскільки використання теплових вторинних енергоресурсів практично неможливо. Для потужності 3,0 ...6,0 МВт, питомі витрати електроенергії досягають 4,5 ...9 кВт·год/кг [117].

Одним з різновидів термічної очищення вуглецевих матеріалів є використання в технологічному процесі хлору і його сполук, що дозволяє знизити температуру печі [140]. Оксиди металів в присутності вуглецю за високих температур зв'язуються із хлором, формуючи більш леткі речовини. Наприклад, TiO_2 має температуру плавлення 1843 °C, у реакції з хлором утворює хлорид титану TiCl_3 з температурою конденсації 960 °C. Другою особливістю хлору є його здатність дифундувати через кристалічну решітку графіту, що дозволяє ефективно застосовувати хлор для великих графітових виробів та отримувати чистий продукт навіть за температур 1700 ...1800 °C.

Ряд промислових підприємств пропонують невеликі високотехнологічні печі періодичної дії ємністю до 15 кг в атмосфері галогенів і температурою до 2300 °C [142]. З урахуванням експлуатаційних характеристик таких агрегатів питомі витрати енергії складають 3,5 ...7,0 кВт·год/кг.

1.2.2. Аналіз останніх досліджень у напрямі створення екологічно чистої та енергоефективної технології очищення графіту.

У [120] наведені результати дослідження очистки мікрокристалічного природнього графіту видобутого в провінції Ченжоу (Китай). Матеріал з

початковим вмістом вуглецю $C_g = 83,08\%$ оброблявся в лабораторних умовах розчинами хлорної кислоти HCl і фториду натрію NaF . Метод показав високу ефективність у видаленні кальцитів $CaCO_3$, галлузіта $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ та інших мінеральних домішок за співвідношення рідкої й твердої фаз 3: 1. Оптимальний режим отриманий за температури $70\text{ }^{\circ}C$ і часу 2,5 год.

Вміст вуглецю збільшено до $98,03\%$ мас. без видимих змін його кристалічної структури.

У роботі В.І. Брагіної і І.І. Бакшеєвой (Сибірський федеральний університет) проводилися дослідження комплексної технології збагачення, яка включає стадію флотації вихідного концентрату $C_g = 80\%$ з наступною обробкою сірчаною та фосфорною кислотами [121]. Найбільша ефективність методу досягнута за співвідношення рідкої та твердої фази 1:2. Тривалість і температура процесу склали відповідно 2 години і $150\text{ }^{\circ}C$, а досягнутий рівень очищення – 91% за ступеню вилучення $97,2\%$.

Авторами [142] наводяться результати обробки фторидом водню HF графітового концентрату $C_g = 69,74\%$ з розміром фракцій 149-841 мкм (Вест Калімантан, Індонезія). Оптимальний режим отриманий за співвідношення твердої і рідкої фази 1:5, температурі $180\text{ }^{\circ}C$ і тривалості процесу 1,5 ...2 годин. Вміст вуглецю в кінцевому продукті зростає до 98% мас..

У дослідженнях [143] для обробки прожареного природного графіту використовувалася сірчана кислота (10% об.) для співвідношення твердої і рідкої фаз 1:5. Ефективний режим відзначений за кімнатної температури протягом 2 годин. Частка вуглецю збільшена до 98% мас.. Також відзначається значно менша вартість сірчаної кислоти в порівнянні з соляною за однакових показників ефективності.

Схожі результати отримані також в [144] співробітниками Криворізького технічного університету. Дослідження включали термохімічний метод, на першій стадії якого для зниження вмісту кремнію здійснювався випал концентрату за температур $900\text{ }^{\circ}C$... $950\text{ }^{\circ}C$ у присутності $NaCO$. Друга стадія передбачала вилуговування в умовах оптимальних з

точки зору видалення сполук заліза розчином сірчаної кислоти 15 % за співвідношення твердої і рідкої фази 1:7. Відмінність рекомендованих режимів [144-145] вочевидь пов'язана з різним хімічним складом мінеральних частин.

Співробітниками Київського Національного університету технологій та дизайну [145] порівняно недавно розроблена технологія обробки графітових концентратів сумішшю кислот H_2SO_4 : HF або HNO_3 : HCl : HF. Процеси передбачають одно- і трьох-стадійну обробки з підігрівом графіту до 300-400 °C на кожному етапі. Проведені дослідження для акумуляторного графіту ГАК-1 (ТОВ «Заваллівський графіт») дозволили знизити зольність до 0,01-0,02 % за початкового показника 0,8 %. Ефективність розробленого методу також підтверджена в [145] для графіту марки ГЛ-1. Водночас контрольні випробування шляхом обробки матеріалу окремими розчинами кислот HNO_3 , HCl і HF продемонстрували значно меншу ефективність останніх. Зольність продукту на виході склала відповідно 0,35 %, 0,15 % і 0,07 %, що не дозволяє рекомендувати монокислоти для отримання батарейного марок графіту з вітчизняних руд.

Одним із способів підвищення енергетичної ефективності електрокальцинаторів щільного шару, а також вирівнювання температурного поля за перерізом, є застосування висхідного інертного газового потоку [87]. Холодний газ надходить в нижню зону печі, де відбирає теплоту від вже опрацьованого матеріалу, і далі у верхній частині він передає енергію сировині, яка завантажується.

У роботі [140] очищення графіту проводили в атмосфері хлору під тиском 6 ...50 кПа і 1900 ...2300 °C в лабораторних печах Таммана. Вихідний матеріал оброблявся у нерухомому стані протягом 6 ...7 годин. Зольність в кінці процесу склала близько 3 ...5 ppm за початкового значення 1 %.

Лабораторна піч для очищення графіту (Stratmin Inc., Канада [146]) також мала внутрішню камеру непрямого нагріву 7,62x25 см, де

здійснювався прямий контакт хлору з матеріалом в щільному шарі за розрідження 0,1 ...1,0 кПа. Автори відзначають проникаючу здатність хлору через графіт, що обумовило створення додаткової зовнішньої оболонки, заповненої азотом під тиском $\geq 4,2$ кПа. Результати обробки природного графіту 150 ...177 мкм з початкової зольністю 6 % протягом 30 хвилин, підтвердили високу ефективність методу зі ступенем очищення $C_g = 99,99 \pm 0,01$ %. За даними [147] технологія з використанням хлору для природного графіту одержала промислове застосування в компанії Northern Graphite (Канада).

У [148] запатентована піч очищення графіту, в якій нагрівання здійснюється комбінованим шляхом: індукційним і непрямим. Герметичне виконання печі дозволяло проводити обробку в контрольованій атмосфері, включаючи вакуум. В якості активного реагенту використовувалися гази: Cl_2 , H_2 і CCl_2F_2 . Матеріал нерухомо розміщується на розподільній решітці для проходу газу. Термообробка проводилася за температури 2450 ...2500 °C протягом 5 ...24 годин.

З огляду на енергоефективність та екологічну безпеку сучасних технологій перспективним виглядає використання ЕТПШ у процесах очистки графіту.

1.2.3. Досвід використання технології ЕТПШ у процесах високотемпературного очищення графіту.

Найбільш виправданою для високотемпературної обробки матеріалів в ЕТПШ є конструкція печі, в якій один або кілька графітових електродів, занурені у шар [149-152], а сам робочий простір також футерований графітом і виконує роль іншого електроду. Так в 1978 р компанією Graphite Synthesis (Чикаго, США) [153] вперше запропонована промислова піч ЕТПШ з концентричним розташуванням електродів для десульфурації вугілля, нафтового і металургійного коксів.

Робоча камера печі має розширення, тобто розділена на дві циліндричні частини: нижню – зону ПШ; і верхню – надшарову (сепараційну) зону

більшого діаметру. Перевагою технології в порівнянні з аналогами [149-152] є безперервний режим роботи: матеріал завантажується і вивантажується за допомогою шнекових живильників. Робоча камера печі має розширення, тобто розділена на дві циліндричні частини: нижню – зону киплячого шару; і верхню – надшарову (сепараційну) зону більшого діаметру. Діаметри цих зон забезпечують співвідношення швидкостей газу в нижній і верхній частині 2:3. Для запобігання утворенню шлакових депозитів в вихідному патрубку газового тракту встановлено додатковий нагрівач, що підтримує температуру вузла вище точки конденсації металевих домішок.

Нагрівання в печі здійснюється прямим пропусканням електричного струму через киплячий шар вуглецевого матеріалу до температур 1700 ...2400 °C у робочому режимі джерела живлення 80 ...120 В. Псевдозріджуючим агентом є азот, проте можливе використання газу на основі хлору і водню для зниження температури процесу.

Вихід готового продукту передбачений з нижньої частини печі в холодильник. Останній являє собою теплообмінник у вигляді чотирьох вертикальних труб з нержавіючої сталі, футерованих зсередини графітом, і дозволяє знизити температуру матеріалу з 2500 °C до 1100 °C. Подальше охолодження до 200 °C виконується в водоохолоджуваному шнековому живильнику.

В ході обробки нафтового косу діаметром 6,3 мм за температур до 2300 °C середній час перебування матеріалу склав 25 хв, а швидкість підйому температури – 80 °C/с. Вміст сірки зменшився з 1,49 % до 0,045 %. Водночас авторами відзначається часткова трансформація аморфної структури матеріалу в кристалічну. Питомі витрати енергії склали 2,13 кВт·год/кг. Одержані результати перевищують аналогічні показники альтернативної технології десульфурзації в обертових печах [154], в яких швидкість нагріву становить близько 0,3 °C/с за витрат енергії 4,4 кВт·год/кг.

У 1988 компанія Superior Graphite, як правонаступник Graphite Synthesis, захистила патентом аналогічну конструкцію печі в Європі [155].

Рівень заявлених робочих температур склав 2500 ...2772 °С. Піч мала внутрішній діаметр 350 мм та ємність активної зони кипіння 38,6 кг. Нейтралізація горючих компонентів відхідних газів здійснювалася в допалювачі. Як пусковий матеріал для виведення печі на задану температуру використовувався нафтовий кокс розміром 211 ...853 мкм з подальшим переведенням печі на необхідний вид сировини.

Автори [155] наводять результати трьох промислових випробувань безперерних режимів роботи установки: для норвезького природного графіту (до 76 мкм – 70 %, $C_g = 11,8$ %), мексиканського природного графіту (211-853 мкм, $C_g = 27$ %) і антрациту (до 853 мкм, $C_g = 10 \dots 11$ %). Продуктивність установки склала 11,3-20 кг/год за потужності 100 кВт. Зольність матеріалів після термообробки знизилася до 0,1 %, 0,3 ...0,4 % і 0,4 ...0,6 % відповідно.

Відзначається зменшення густини природних графітів на 4 ...10%, і збільшення цього показника для антрациту на 5%. Слід звернути увагу на істотний «угар» природного графіту, 53 ...62 %, що обумовлено винесенням дрібних фракцій і хімічною взаємодією вуглецю з іншими елементами.

У новій конструкції печі від 2005 року Superior Graphite внесла ряд змін: нижня частина ділянки під електродом має виражену конічну форму з периферійним тангенціальним підведенням псевдозріджуючого агенту [109]. Це дало можливість ефективно обробляти матеріал до 106 мкм в фонтануючому шарі з відповідним зменшенням швидкості газу на 10 ...15%. Кут нижнього конусу склав 40 ...60 °; висота активної зони ПШ < 2 -х діаметрів; висота сепарації простору – 1 ...1,5 висоти ПШ. Особливістю є конічна форма нижнього торця електроду, що дозволяє поліпшити його контакт із шаром. Піч представлена як агрегат для обробки будь-яких видів коксу і природного графіту за температур 2200 ...2400 °С. Завантаження матеріалу здійснюється безпосередньо в нижню циліндричну зону (активну зону термообробки) через спеціальний патрубок. Циркуляція матеріалу в робочому просторі в результаті прийнятої схеми газорозподільного вузла

характеризується потужним центральним висхідним потоком і низхідним по периферії.

Відповідно до заявлених результатів випробувань, за зольності сировини 0,6 ...1,65 % технологія дозволяє повністю очистити матеріал від домішок. Вміст сірки знижується від 0,48 %мас. до 0,0012 %масю в залежності від виду матеріалу. В той же час питання енергетичних показників конструкції авторами не обговорювалося.

Слід зазначити, що сьогодні Superior Graphite позиціонує себе, як єдина в світі компанія здатна на основі технології ЕТПШ виробляти в промислових обсягах батарейні марки графіту викопного і синтетичного походження з вмістом вуглецю $C_g > 99,95\%$ [52]. Водночас температура обробки сировини досягає 3000 °С. Аналіз режимних параметрів технологи ЕТПШ дозволяє оцінити величину питомих витрат електроенергії очищення графіту на рівні 2 ...3 кВт·год/кг без урахування потенціалу використання ВЕР.

У 2013 р. з метою підвищення енергетичної ефективності технологічних комплексів Superior Graphite, які працюють на базі печей ЕТПШ, Інститутом технології газу (м. Чикаго, США) була розроблена когенераційна система утилізації теплоти [158]. Димові гази печей згорають у допалювачі, що виконує також функцію котла-утилізатора. Пара використовується для вироблення електроенергії в турбіні протитиску. Теплота готового продукту утилізується для нагріву живильної води котла-утилізатора за допомогою проміжного теплоносія. Ефективність запропонованої схеми в залежності від завантаження всього комплексу виражена в зниженні енергоспоживання на 35 ...50 % з пропорційним зниженням викидів шкідливих речовин та парникових газів.

Промислова компанія American Energy Technologies CO запропонувала двухстадійної технології прокалювання нафтового коксу, включаючи першу стадію - нагрів вихідної сировини до температури 900 ...1200 °С з метою видалення основної частини летючих продуктів, і другу стадію – високотемпературну обробку коксу в печі з ЕТПШ при температурі до 2700

°С. Присутність псевдозріженого шару вирішує кілька технологічних і технічних завдань одночасно: дозволяє підвищити електроопір шару в порівнянні з електроопору щільного шару часток вуглецевого матеріалу (печей Ачесона) і забезпечує винос летючих компонентів при високотемпературному нагріванні з робочої камери.

Кафедра промислової теплоенергетики Національної металургійної академії України спільно з ТОВ «Центр матеріалознавства» (м. Київ) та ДП «Конструкторське бюро «Південне» за підтримки Департаменту енергетики США і Брукхевінської Національної Лабораторії (м. Нью-Йорк, США), Українського науково-технологічного Центру (м. Київ) та участі Американської енерготехнологічної компанії (м. Чикаго, США) розробили конструкцію лабораторної ЕТПШ продуктивністю 10 кг / год. Відповідно до завдання АЕТС розробка печі виконана для обробки графіту з розміром фракцій 100 мкм. розрахункова пронось печі становить 1 ...10 кг / год; температура обробки 2000 ...2500 °С [159-160].

1.3. Аналіз останніх досліджень у напрямку одержання піровуглецю та пірографіту.

При глибокому термічному розкладанні вуглеводнів у газовій фазі одночасно протікають різні хімічні процеси, в результаті яких утворюються як більш легкі, так і більш важкі вуглеводні, водень, а також різні тверді вуглецеві продукти. Структура і властивості вуглецевих продуктів дуже різноманітні і залежать від умов протікання процесу. Ці продукти в залежності від зовнішньої геометричної форми можна розбити на три структурних класи: блискучий вуглець з шаруватою структурою, який називають піровуглецем; волокнистий вуглець у вигляді довгих волокон або ниток; вуглець в дисперсному стані або сажа [161].

Відповідно до класифікації П.А. Теснера [161] існують два типи піровуглецю, структура та властивості яких визначаються температурами утворення: низькотемпературний (800 ...1100 °С) і високотемпературний

(1400 ...2200 °C). В іншому джерелі [162], вуглецеві покриття, утворені шляхом розкладання вуглеводнів при температурах 800 ...1400 °C називають піровуглем, а відкладення, утворені при температурах 1900 ...2200 °C – пірографітом.

На сьогоднішній день в літературі майже відсутні данні про промислові технології одержання піровуглецю та пірографіту. Це пов'язано зі складністю процесу, а також, оскільки напрям має багато можливостей корисного використання дані технології потрапляють під гриф комерційної таємниці.

1.3.1. Нанесення піровуглецевих покриттів.

Піролітичний вуглець (піровуглець) – це вуглецеві плівки, що утворюються на нагрітих поверхнях з причини термічного порушення цілісності речовини. У більш широкому розумінні піровуглець – це вуглець, осаджений при термічній деструкції (піролізі) вуглецевмісних речовин на поверхні або в об'ємі заготовки.

Всі вуглецеві продукти побудовані з сіток графітових шестигранників. Кілька таких паралельно розташованих сіток утворюють «пакети» або кристаліти. Але на відміну від графіту в якому всі сітки розташовані одна над іншою в строгому порядку, в результаті чого графіт має тривимірно впорядковану структуру, сітки – складові пакети піровуглецю, довільно повернені щодо їх загальної нормалі. Піровуглець утворюється на нагрітих каталітично неактивних поверхнях. Пакети графітових сіток, що утворюють структуру піровуглецю, розташовані приблизно паралельно поверхні, на якій він виділяється. Піровуглець має тому більш-менш яскраво виражену текстуру.

Процес ущільнення пористих матеріалів шляхом осадження вуглецю з газової фази на нагрітих поверхнях може розглядатися як ріст нової фази. Основні засади в цьому напрямі викладені в роботах П.А. Теснера з співавторами [163-166]. За їхніми уявленнями утворення нової фази проходить в результаті формування початкових зародків з послідовним

ростом до повного заповнення поверхні; при цьому утворення зародків проходить в точках поверхні, які мають максимальну енергію.

У загальному випадку процес утворення вуглецю з газової фази супроводжується складними хімічними і фізичними явищами, які проходять як в об'ємі, так і на нагрітій поверхні. При цьому тверда фаза вуглецю може утворюватися як при піролізі вихідного реакційного газу, так і продуктів його розкладу в об'ємі реактора. Об'ємні процеси характеризуються системою взаємопов'язаних послідовних і паралельних реакцій [167].

Одержання піровуглецю відбувається шляхом кристалізації з газової фази на гладкій твердій поверхні. Спочатку відбувається утворення «зародків» на поверхні і їх зростання, в процесі якого атоми газоподібного вуглецю взаємодіють з вуглецем «зародків», у результаті утворюється тверда структура. Зростання твердої структури відбувається у вигляді конуса, повільно розширюючись основи конусів заповнюють всю поверхню утворення «зародків», перетворюючись в циліндри. Усередині шари вуглецевих атомів утворюють графітоподібну структуру.

Утворення піровуглецю, відбувається в результаті реакції на поверхні. Експериментальні результати, отримані при температурі до 900°C [168], можна розглядати як доказ того, що утворення піровуглецю при термічному розкладанні метану відбувається в результаті прямої взаємодії молекул метану з поверхнею.

У роботі [163] представлено основні положення фізико-хімічної моделі утворення піровуглецю. Згідно цієї моделі утворення піровуглецю розглядається як кристалізація з газової фази, яка викликана реакцією розпаду метану на водень і вуглець. Як і всяка нова фаза, піровуглець утворюється в результаті одночасного проходження двох процесів: утворення зародків і їх росту у площині «підкладки». У результаті росту утворюються графітові гексагональні сітки-кристаліти. Розмір кристалітів визначається «зустрічню» кристалітів, які ростуть назустріч один одному. Припускається, що зародок представляє собою осколок молекули вуглеводню, зв'язаний з вуглецевими

атомами поверхні та який має вільні зв'язки. В основу моделі поставлений взаємозв'язок між структурою осажденного піровуглецю і швидкістю його утворення.

Модель Laferve R.L. [169] присвячена створенню технології одержання ядерного палива на основі сферичних частинок із захисною піровуглецевою оболонкою. Основні положення моделі базуються на крапельній моделі утворення піровуглецю. Піровуглець складається із сферичних цеглинок, які щільно зв'язані між собою. Розміри цих цеглинок визначають структуру, в той час як спосіб їх упакування – густину піровуглецю.

Швидкість утворення піровуглецю досить добре вивчена лише до 1000 °С. Оскільки утворення піровуглецю відбувається з вільного об'єму вуглеводню, швидкість процесу істотно залежить від процесів, що протікають в об'ємі. Крім того, при високих температурах (1500 ...2000 °С) швидкість процесу починає гальмуватися дифузією вуглеводню до зростаючої поверхні.

Вимірювання швидкості утворення піровуглецю на плоских пластинках платини і кварцу при температурах 800 ...1000 °С дали значення, що мало відрізняються від одержаних для кварцових ниток. При 800 °С константа швидкості росту піровуглецю з метану на графітовій пластині виявилася рівною $4,2 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, тоді як на кварцевих нитках вона має значення $4,5 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ [170]. Таким чином, утворення піровуглецю в даному випадку не є гетерогенним процесом [171].

В роботі [172] експериментальним шляхом вихначена залежність густини утвореного піровуглецю від часу витримки та товщини поверхні покриття при загальному тиску 2,7 кПа і $t = 920 \text{ °С}$. (рис.1.2).

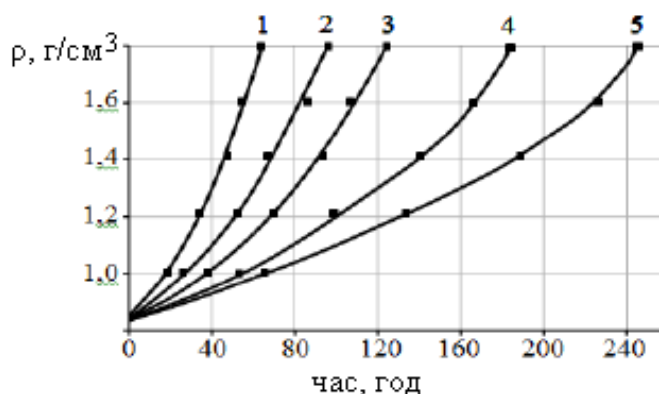


Рис. 1.2. Залежність густини піровуглецю від тривалості процесу, товщина поверхні покриття: 1- 0,5мм, 2- 0,75мм, 3- 1мм, 4- 1,5мм, 5- 2мм.

Зростання нової фази при розкладанні вуглеводнів у газовій фазі відбувається не тільки в об'ємі, але і на поверхні (підкладці). При відкладенні вуглецю на підкладці формуються щільні анізотропні плівки піровуглецю, у цьому випадку роль зародків грають дефекти структури підкладки.

В результаті конденсації атомів вуглецю в об'ємі або на підкладці виходить структура, що характеризується високою щільністю ($> 1,8 \text{ г/см}^3$), відсутністю макropористості, наявністю лише мікропористості між кристалітами. Утворені матеріали не володіють власною формою, а повторюють форму підкладки.

Відомий спосіб одержання шару піровуглецю регульованої товщини на поверхні графітової підкладки при розкладанні вуглецевовмістному газу в проточному реакторі, з подальшим відділення шару піровуглецю від підкладки [173].

У способі [174] осадження піровуглецю відбувається із газової фази суміші водню і метилтрихлорсилану на нагрітої до $950 \dots 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхню з наступним видаленням продуктів розкладу і непрореагованих речовин із реактору.

Існує також спосіб одержання вуглецевомісних покриттів, який включає осадження на підкладці вуглецевомістної суміші, в якості вуглецевомісної суміші осаджують органосилоксани у вигляді тонкої

органосилаксанової плівки з атомним відношенням кремнію і вуглецю, який дорівнює 1,0 : (1,0 ...4,0) [175-176].

1.3.2. Одержання піролітичного графіту.

Поряд з осадженням піровуглецю, можливе утворення пірографіту. Піролітичний графіт – продукт піролізу вуглеводнів(при ретельно контрольованих зовнішніх умовах) на нагрітих до 1000 ...2500 °С. При обтіканні спеціальної підкладки метан розкладається, а газоподібний вуглець конденсується на гарячій поверхні, що має температуру від 2300 до 2600 °С. При меншій температурі реакція йде дуже повільно [177]. Піролітичний графіт може бути одержаний наступними шляхами: карбонізацією, тобто піролітичним розкладанням вуглецевих матеріалів в конденсованій фазі та осадженням вуглецю, тобто гомогенним або гетерогенними розкладанням вуглеводневих газів і парів.

При одержанні пірографіту методом осадження вуглеводні подають до нагрітої поверхні потоком газу-носія або за рахунок дифузії у вакуумованому об'ємі парів рідких вуглеводнів чи вуглеводневих газів. В якості газів-носіїв застосовують інертні гази.

Нагрівання твердої поверхні осадження, на якій відбувається відкладення, здійснюють як індукційним, так і прямим або непрямим нагріванням у печах опору. Дуже істотну роль в процесі осадження відіграє підтримка постійної температури [178].

При осадженні пірографіту атомні площини вуглецю розташовуються паралельно підкладці. При цьому властивості пірографіту в площині його осадження є ізотропним, а в напрямку, перпендикулярному до даної площини, значно відрізняються. Атоми вуглецю осаджуються на підкладку впорядкованим чином, шар на шар, утворюючи правильну структуру з більш високим, ніж у технічного графіту, відношенням міцності до маси. Площини окремих шестикутних частинок пірографіту паралельні поверхні осадження, але не мають регулярної структури. Структура пірографіту представлена конусами зростання, які зароджуються на найбільш енергетично активних

мікронах нагрітих поверхонь [179]. У процесі охолодження відкладеного пірографіту від робочої температури до кімнатної температури формуються залишкові термоструктурні напруги і мікроструктурні деформації. Залишкові напруги створюють умови для зміни геометричної форми заготовок пірографіту. В окремих випадках відбувається утворення локальних мікро- і макророзломів.

Пірографіт має високоорієнтовану структуру кристалів. Хоча технічний графіт в процесі пресування (тромбування) також стає анізотропним, відношення числа кристалів, орієнтованих своєю головною віссю по нормалі до поверхні, до орієнтованим паралельно їй у нього не перевищує $2 : 1$, тоді як у пірографіту це відношення дорівнює $1000 : 1$ [180-181].

Дослідженню теплофізичних характеристик, механізмів та кінетики утворення піровуглецю і пірографіту присвячена велика кількість робіт, у т.ч. П.А.Теснера, А.К. Becker, К.І. Hutterer, В.А. Скачкова, Р.З. Магарила, В.А. Гуріна, І.В. Гуріна, С.Ю. Саєнка та ін. На сьогоднішній день у Світі актуальні дослідження з кінетики процесу піролізу [182-186], каталітичного синтезу вуглецевих наноматеріалів [187], дослідженню утворення і структури вуглецевих фаз [167, 188].

Якщо у якості підкладки використовувати дисперсний матеріал, то першою проблемою буде рівномірність нанесення шару на частинки, тому для даного процесу можливим ефективним варіантом буде використання реакторів з ЕТПШ.

1.3.3. Досвід використання ЕТПШ для одержання піровуглецю та пірографіту.

Піролітичне розкладання газоподібних вуглеводнів у ПШ передбачає вирішення низки завдань: одержання захисних покриттів на мікросферичному паливі для високотемпературних реакторів [189], синтез гранульованих сорбентів та носіїв каталізаторів [190], каталітичний крекінг і риформінг вуглеводневої сировини [191], формування на виробках складної

форми композиційних вуглець-вуглецевих, карбідних і оксидних структур [193] і т.п.

Під час піролізу вуглеводнів в реакційному об'ємі апарату ПШ поряд з основним (цільовим) продуктом в газовій фазі утворюються різноманітні вуглецеві структури у вигляді сажових частинок, а на стінках оснастки - глобули, вирости, волокна і сажоподібні конгломерати. Частинки ПШ, як правило, розміщують в ізотермічній зоні нагрівача, яку контролюють або термopарою, або за допомогою пірометру на зовнішній стороні апарату.

При проходженні процесу піролізу вуглеводнів на внутрішній поверхні оснастки, вище рівня частинок ПШ, формуються вуглецеві відкладення з різними теплофізичними характеристиками. Очевидно, що теплопередача від нагрівача до реакційного об'єму буде обумовлена видом, формою та структурою вуглецевих відкладень. Слід особливо відзначити, що на частинках і внутрішніх поверхнях оснастки в межах ПШ осаджувалося лише піровуглецеве покриття.

Для нанесення піровуглецевих покриттів на частини протезів серцевих клапанів Medicalcv, Inc. (MN, USA) розроблений реактор з ЕТПШ [194]. Реактор включає конічний графітовий корпус з реакційною камерою, отвори для подачі та виходу газу, теплоізоляцію, водяне охолодження та два електроди, температуру вимірюють двома оптичними пірометрами. У якості зріджуючого агента та реакційного газу використовують суміш вуглецевовмісного газу з інертним газом. Пристрій дозволяє одержувати послідовне покриття піровуглецем на компонентах протезів клапанів серця при різних розмірах та типів. Завдяки додатковим приладам реактор дозволяє контролювати частоту та амплітуду пульсацій витрати газу.

У науково – дослідному інституті «Луч» (м. Подолськ, РФ) ведуться дослідження одержання піровуглецевих матеріалів у ЕТПШ для атомної енергетики [188-189]. Для проведення дослідів використовувався циліндроконічний графітовий реактор псевдозрідженого шару з зовнішнім електричним нагрівачем/ У якості підкладки для осадження піровуглецевих

покриттів використовували частинки карбїду цирконїю. Сумарна витрата газової сумїші (аргон з вуглеводнем) $1,2 \dots 1,6 \text{ м}^3/\text{год}$ у залежності від наважки матеріалу ($0,07 \dots 0,2 \text{ кг}$). Піровуглецеві покриття з метану одержували в інтервалі температур $1900 \dots 2100 \text{ }^\circ\text{C}$, з пропану $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Вуглеводень подавали в сумїші з аргонном. У результаті досліджень визначені вуглецеві фази при піролізі вуглеводневих газів в реакційному об'ємі реактора з ЕТПШ та досліджені характеристики низько- та високотемпературних піровуглецевих покриттів ПШ, яке утворюється при проходженні газу через засипку частинок, забезпечує різке збільшення об'єму контактуючих фаз. Застосування ПШ в процесах осадження піровуглецевих покриттів дозволяє поряд з усіма перевагами осадження з газової фази забезпечувати вищу швидкість нарощування покриттів і однорідність шару.

Активуючий вплив поверхні частинок виражається, насамперед, в ініціюванні молекулярно-радикальних перетворень у газовій фазі в межах ПШ.

За межами ПШ утворення зародків вуглецевої фази відбувається, можливо, за механізмом агломерату. Агломерати з ненасиченими вуглецевими зв'язками об'єднуються в частинки сажі і несуться газовим потоком з реакційного об'єму або осаджуються на стінки графітової оснастки з утворенням різноманітних морфологічних відкладень.

З формальної точки зору всі утворені в реакційному об'ємі апарату з ПШ вуглецеві відкладення є продуктом гетерогенних перетворень на кордоні: вуглеводень / тверда підкладка (частинки і графітова стінка). Однак специфіка піролізу вуглеводнів полягає в тому, що зародкоутворення нової (вуглецевої) фази може відбуватися як у газовій фазі (гомогенна стадія), так і на твердій поверхні (гетерогенна стадія). Подальше зростання зародків піровуглецю відбувається в декілька стадій і інтерпретується різними механізмами. В даний час дискутується цілий ряд механізмів утворення піровуглецю у вигляді покриттів, сажових частинок в газовій фазі та інших

видів вуглецевих відкладень на твердій поверхні під час піролізу вуглеводнів [195].

В Інституті газу НАН України проводяться дослідження одержання піровуглецевих покриттів у ЕТПШ на кварцевий пісок, який розглядається як модель мікротвела. Одержано кварцевий пісок капсульований піровуглецем з вмістом піровуглецю від 1 до 97 %мас. На графітовій короні центрального електроду виявлені радіально орієнтовані відкладення щільного пірографіту, що можна пояснити більш високою температурою електроду [196-198]. На основі експериментальних досліджень піролізу вуглеводневих газів у реакторах ЕТПШ та методу термодинамічного аналізу з використанням вуглецевого потенціалу визначена нова характеристика ефективності процесу – ефективність утворення твердого вуглецю ef_c [199].

1.4. Аналіз технологій одержання водню.

1.4.1. Основні промислові технології одержання водню.

Основним процесом виробництва водню і водневмісних газів є парова каталітична конверсія вуглеводневої сировини (природний газ, газовий конденсат, легкі нафтові фракції). Процес здійснюється в трубчастих реакторах заповнених каталізатором з активним компонентом на основі сполук нікелю і з зовнішнім підведенням тепла для обігріву поверхні реакційних труб. Реалізація процесу вимагає значних витрат палива, що спалюється в пальних пристроях для обігріву реакційних труб. Реакційні труби є досить дорогими, виготовляються методом відцентрового лиття з хромонікелевої сталі (зазвичай X23H20C2), гранична температура стінки якої не перевищує 1040 °С. Термін експлуатації таких труб становить близько 80 – 100 тисяч годин, їх перегрівання призводить до зниження терміну експлуатації, і як наслідок, до значних матеріальних втрат. Таким чином, такий широко вживаний в промисловості процес виробництва водню, як каталітична конверсія вуглеводнів, має обмеження з точки зору його застосування в високотемпературних процесах, де необхідно

використовувати водень з температурою вище 900 °С. До додаткових енергетичних витрат даного процесу можна віднести витрати на генерацію пари.

При отримання водню електролізом води з використанням традиційних джерел енергії, буде витрачено більше енергії, ніж отримано при спалюванні водню [200]. Високотемпературний електроліз заснований на технології високотемпературних паливних осередків. Електрична енергія, яку необхідно витратити для поділу води при 1000 °С, значно менше ніж при 100 °С. Типовою технологією високотемпературного електролізу є твердооксидних електролізна комірка (SOEC). Даний електролізер заснований на твердооксидних паливній комірниці, яка працює при температурі від 700 до 1000 °С [201]. Слід зазначити, що процес електролізу в основному намагаються вдосконалити в бік збільшення ККД процесу і / або реактору [202-204], використанні різних джерел вихідної води [205], а також розробку нових типів каталізаторів [206-208].

Згідно [209] більшість водню, виробленого в даний час в Сполучених Штатах, проводиться шляхом риформінгу водяної пари – метану, в якому високотемпературний пар (700 ...1000 °С) використовується для отримання водню з джерела метану, такого як природний газ. В процесі риформінгу метан реагує з паром під тиском 0,3 ...0,25 МПа у присутності каталізатора. Потім монооксид вуглецю і пар піддають взаємодії з використанням каталізатора для отримання двоокису вуглецю і більшої кількості водню. На кінцевому етапі процесу діоксид вуглецю та інші домішки видаляються з газового потоку, залишаючи по суті чистий водень. Недоліком цього процесу є те, що його основними побічними продуктами є CO, CO₂ і інші парникові гази та порівняно високі енерговитрати [210]. Для здобуття 100 кг водню при застосуванні парового риформінгу утворюється 1080 кг CO₂.

Найстаріший спосіб одержання водню є газифікація вугілля. Вугілля нагрівають при температурі 800 ...1300 °С без доступу повітря. а наступної стадії відбувається розділення суміші з виділенням чистого водню. Для цього

використовуються такі методи, як низькотемпературна конденсація або фракціонування. У іншому випадку відділити водень з суміші можна адсорбційним виділенням за допомогою застосування молекулярних сит або за допомогою рідких розчинників [211].

1.4.2. Аналіз перспективних технологій одержання водню.

Промислове виробництво водню з високою ефективністю можливо при створенні адекватного за температурними можливостям ядерного енергоджерела з температурою нагріву теплоносія 950 ...1000 °C [212]. Для впровадження даних атомних технологій в Україні необхідно на законодавчому рівні затвердити тип ядерної установки і пройти цілий ряд бюрократичних і громадських процедур.

Перспективним виглядає пристрій для одержання водню та кисню [213], який має циліндричний корпус, виготовлений з струмопровідного матеріалу і виконує роль анода. Верхня кришка має осьовий отвір, конічне поглиблення з нижнього боку і кільцевої паз для розміщення верхньої частини циліндричного корпусу. Нижня кришка має осьовий отвір і концентричні кільцеві пази для розміщення циліндричного корпусу і циліндричних електродів. Стрижневий катод введений в пристрій через осьовий отвір нижньої кришки. При цьому атоми водню використовуються в якості сполучних ланок при формуванні органічних молекул, а кисень йде в атмосферу. Після включення пристрою в електричну мережу і підвищення напруги до 2 В (приблизно) в розрахунку на один анод і один катод сила струму виявляється значно більше її робочої величини. У міру зарядки пристрою сила струму зменшується до 0,02 А (приблизно). Потім встановлюється задана частота імпульсів (близько 300 Гц) і вирівнюються значення напруги і струму до заданих величин. Після цього починається виділення газів. Якщо пристрій, пропрацювати не менше 10 хвилин, відключити від мережі живлення, то виділення газів триватиме понад 2 години, поступово згасаючи, але не припиняючись повністю. Основним недоліком даного способу є низький вихід одержаного водню

1.4.3. Досвід одержання водню піролізом або конверсією вуглеводневих газів.

При одержанні 100 кг водню згідно з рівнем техніки сягають близько викиди CO_2 складають 11 кг на 1 кг H_2 , у той же час при піролізі природного газу викиди можуть становити 5 кг CO_2 на 1 кг H_2 .

При виробництві водню конверсійним способом послідовно виконуються наступні фізико-хімічні процеси: абсорбційна очистка від сірководню технологічного газу, який подається на установку, каталітична або термічна конверсія очищеного вуглеводневого газу. В установці наведеній в [214] очищений від сірководню газ змішується з невеликою кількістю пари та проходить через підігрівач, де нагрівається до 460°C . Звідти він потрапляє у нижню частину десульфоризатора, а потім у теплообмінник і водяний холодильник. Очищений від сіркових з'єднань і охолоджений газ направляється у піч конверсії, змішується з певною кількістю пари та потрапляє у вертикальну трубчасту піч конверсії вуглеводневого газу. Суміш газу та пари у присутності каталізатора, який знаходиться у трубах печі, нагрівається до 815°C , у результаті утворюється водень та CO_2 . При виході з печі газ охолоджується до 400°C , потрапляє у нижню частину конвертора та піднімається через п'ять шарів каталізатора для перетворення CO у CO_2 . Досліди, які були проведені на промисловій установці Новокуйбишевського НПЗ дозволили одержати вихід водню 99,2 %об.. На конверсію вуглеводневого газу впливає активність каталізатора, тиск і температура процесу, об'ємна швидкість, склад сировини, відношення пара : газ.

На Дніпродзержинському виробничому об'єднанні «Азот» була створена напівпромислова установка для парової конверсії природного газу у псевдозрідженому шарі каталізатору під тиском 2,5 МПа з номінальною витратою $100 \text{ м}^3/\text{год}$ природного газу $100 \text{ м}^3/\text{год}$ [215]. Відзначені принципові переваги, які з'являються при проведенні процесу каталітичної конверсії природного газу в ПШ каталізатора, такі як значна інтенсифікація

теплопередачі у шарі та процесі у цілому, більш повне використання каталізатору, зниження гідравлічного опору шару.

Інститутом нафтохімічного синтезу ім. А.В. Топчієва АН СРСР та Інститутом газу АН УРСР була створена промислова установка одержання водню конверсією у псевдозрідженому шарі з витратою природного газу 7650 м³/год. Установка складається з реактору з ПШ, нагрівача, тепло агрегату на димових газах, турбокомпресорного агрегату, очищувальних агрегатів, пневмотранспорту, контура циркуляції, холодильника для водню. Температура процесу 1100 ...1300 °С. Вихід водню складав 74% об. [216-217].

Слід зазначити, що велика кількість останніх досліджень присвячена киснево-водяній та каталітичній конверсії метану для одержання синтез-газу [218–224]. Однак, недостатньо вивченою є повітряна конверсія метану без каталізатора та повітряна конверсія пропан-бутанової суміші.

У контексті виробництва водню з метану піролізом в енергетичному масштабі важливо визнати, що обсяги спільно виробленого вуглецю будуть дуже великими. Наприклад, кількість водню, необхідне для виробництва 293 млн. МВт·год енергії, буде пов'язано з більш ніж 22 мільйонами тонн спільно виробленого вуглецю.

У публікаціях [225-226] описано розщеплення вуглеводнів на попередньо нагрітому сипкому матеріалі. Сипкий матеріал складається з керамічних або металевих частинок; перед уведенням в реакційну зону його нагрівають в окремій камері. При цьому частинки матеріалу-носія, які насичені вуглецем внаслідок попереднього застосування в реакційній камері, піддають дії потоку гарячого повітря. Тепло, яке вивільняється при згорянні вуглецю, акумулюється частинками матеріалу-носія. Отже, вуглецевмісний продукт не одержують.

У публікації [227] описане введення одержаного в коксувальній печі, ще гарячого коксу в шахтову піч. Крізь кокс, який пропускають через шахтову піч як рухомий шар у напрямку згори вниз, зустрічним потоком

напрямають газову суміш, утворену з метану та азоту, причому метан нагрівається до температури розкладу і в результаті ендотермічної реакції розкладається на водень і вуглець. Утворюваний вуглець відкладається на застосовуваному коксі і поліпшує його структуру, завдяки чому забезпечується можливість ефективного використання коксу в доменній печі. Потрібну для ендотермічного розкладу метану енергію відбирають у гарячого коксу, який внаслідок цього охолоджується. Охолоджений кокс, який виводять у напрямку вниз із шахтової печі, замінюють гарячим коксом, який вводять у верхню зону шахтової печі.

У публікації [228] описаний крекінг вуглеводнів у реакторі з ПШ. У зовнішній камері горіння здійснюють часткове спалювання вивантаженого вуглецю і рідкого палива, а гарячі частинки вуглецю повертають у реакційну камеру як теплоносії. У реакційній камері будь-яке інше джерело тепла не передбачене. Кількість вуглецю, яка може бути одержана шляхом попереднього нагрівання сипкого матеріалу (на кожен одиницю кількості коксу) і осаджена, визначається насамперед необхідною для розкладу метану ефективною енергією гарячого коксу. Оскільки ефективну енергію не можна збільшувати довільно, наприклад шляхом підвищення робочої температури коксу/сипкого матеріалу, осадження довільної кількості вуглецю є неможливим. Згідно з публікацією [229] існує можливість осадження вуглецю в кількості, що не перевищує 5 % кількості використовуваного коксу. Проте, ця відносно мала кількість не завжди є достатньою для одержання коксу будь-якої якості, наприклад, для застосування в доменній печі. Недоліком зовнішнього нагрівання твердого сипкого матеріалу та його використання як теплоносія є складність роботи з гарячими твердими речовинами. При температурі понад 1000 °C посилено проявляються поверхневі ефекти адгезії, агломерації та абразії, які, наприклад, ускладнюють введення матеріалу в реактор та відведення продукту з реактора.

У публікації [230] описане одержання коксу і водню як побічних продуктів, причому водень використовують у процесі як паливо. Відповідний реактор має дві зони. У першій зоні відбувається піроліз у псевдозрідженому шарі із застосуванням вуглецю як попередника/носія. Передача тепла від пальника у піролізний реактор відбувається шляхом конвекції випромінювання. У другій зоні одержаний кокс формують у шахті для одержання частинок потрібного розміру.

У публікації [231] описана активізація розкладу вуглеводнів у формі реакції у газовій фазі або реакції між газом и твердою речовиною із застосуванням електричних розрядів між частинками ПШ. Описане застосування вуглецю як сипкого матеріалу чи матеріалу ПШ.

У публікації [232] описано розщеплення важких вуглеводнів на легкі вуглеводні, водень і вуглець у ПШ вуглецю. Описано електричне теплозабезпечення процесу розщеплення із застосуванням псевдозрідженого шару як резистивного нагрівального елемента. Крім цього, описано повернення коксових агломератів і теплообмін із зустрічним потоком газоподібного продукту над реакційною зоною. Під реакційною зоною відбувається теплообмін між утворюваними вуглецевими агломератами і підведеним газом. Забезпечується можливість інтеграції тепла як із застосуванням газових потоків, так і шляхом теплообміну між зустрічно напрямленими потоками газу і твердого матеріалу.

У [233] вуглеводні піддають термічному розкладу на вуглець і водень в присутності високовуглецевого грануляту, а частину термічної енергії, необхідної для розкладу вуглеводнів, одержують за допомогою одного або кількох газоподібних теплоносіїв, причому термічну енергію утворюють поза реакційним об'ємом, а потім нагріті таким чином газоподібні теплоносії подають у реакційний об'єм, причому або газоподібний теплоносій є інертним у рамках реакції розкладу вуглеводнів та/або є продуктом цієї реакції розкладу вуглеводнів. Газоподібний теплоносій, інертний в рамках реакції розкладу вуглеводнів, та/або теплоносій, що є продуктом цієї реакції

розкладу вуглеводнів, нагрівають гарячим газом, який одержують шляхом окиснення або часткового окиснення вуглеводнів, та/або водню, для чого як окиснювальний засіб використовують повітря, та/або насичене киснем повітря, та/або технічно чистий кисень. Вуглецевмісний гранулят як рухомий або ПШ безперервно направляють крізь реакційний об'єм. Даний спосіб має низьку термічну ефективність через втрати теплоти при передачі теплоносія у зону термічного розкладу. Крім того, спосіб має високі ресурсозатрати через одержання теплоносія шляхом окиснення або часткового окиснення вуглеводнів та/або водню.

Вищенаведені недоліки згідно з описаним рівнем техніки досі не дозволяли розробити промисловий спосіб одержання водню і вуглецю як побічного продукту на основі процесу піролізу вуглеводневих газів.

1.5. Аналіз технологічних рішень високотемпературного синтезу важкотопних карбідів з особливими фізико-хімічними властивостями.

1.5.1 Основні технології синтезу карбідів.

Основу промислового виробництва становить запропонований в кінці XIX століття метод Ачесона карботермічним відновлення діоксиду кремнію, з використанням кварцового піску особливої чистоти і нафтового коксу [234]. Вихідні шихтові матеріали витримуються в великотоннажної електричної печі протягом декількох діб при температурі 1800 °C і вище. Процес подальшої обробки утворилася шихти досить складний і передбачає застосування в значному обсязі ручної праці. Вихід кускового карбіду кремнію не перевищує 10 ...15 %, а виробництво характеризується значним енергоспоживанням і підвищеною екологічною небезпекою. У шихту додають кухонну сіль і в залежності від її кількості отримують або зелений, або чорний полікристалічний карбід кремнію. Зазвичай тривалість процесу становить близько 40 годин.

Неминучим наслідком такої обробки є велика кількість неконтрольованих домішок. Через велику кількість структурних дефектів і

високої концентрації домішок такі кристали не можуть використовуватися в якості підкладок для виготовлення напівпровідникових приладів. Більш прогресивною різновидом сублімації технології є метод Лелі [235]. Він складається в випаровуванні полікристалічного карбіду кремнію при температурі $2500 \dots 2650^\circ \text{C}$ і подальшої конденсації пари на випадкових зародках. Недоліком методу Лелі є велика кількість зародків, що призводить до надлишку дрібних кристалів і утворення друз [77,80].

Карбід урану UC одержують взаємодією з вуглецем або метаном металевого урану при $625 \dots 900^\circ \text{C}$. Також відновленням UO_2 або U_3O_8 коксом або графітом при $1800 \dots 1900^\circ \text{C}$ за допомогою дугової або індукційної плавки. Ще одним способом одержання UC є реакція газоподібного гексафториду або тетрахлорида урану з кальцієм і карбідом кальцію. U_2C_3 синтезують при нагріванні суміші UC і UC_2 при $1250 \dots 1800^\circ \text{C}$ у вакуумі або розкладанням UC_2 при $1300 \dots 1600^\circ \text{C}$. Дикарбід UC_2 одержують взаємодією U або його оксидів з вуглецем або метаном при температурі вище 2400°C [236]. Дані процеси є досить енерговитратними і мають цілий ряд технологічних труднощів, тому створення нової енергоефективності технології для отримання карбіду урану є актуальним завданням.

Базовим способом одержання карбіду цирконію є карботермічний синтез, який реалізується в різних варіантах (пічний синтез з традиційних і високодисперсних шихт, плавлення-кристалізація, плазмовий нагрів) [237-238]. Отримання карбіду цирконію складу ZrC можливо синтезом з елементів при витримці шихти протягом години при 1800°C в умовах глибокого вакууму ($0,02 \text{ Па}$) [239]. Синтез карбіду цирконію з суміші порошків цирконію і вуглецю з добавками металів-розріджувачів (алюмінію, міді, заліза) вивчений в роботах [240-243]. При їх відсутності в шихті утворюється практично чистий карбід цирконію з розміром частинок від 4 до 10 мкм. широке застосування такого методу стримується порівняно високою

вартістю порошкооподібного цирконію. Однак такі процеси складні і багатостадійні.

1.5.2. Досвід використання ЕТПШ для карботермічного відновлення термодинамічних оксидів.

Діаграма Елінгема (рис. 1.3) являє собою графік залежності зміни вільної енергії Гіббса від температури процесу.

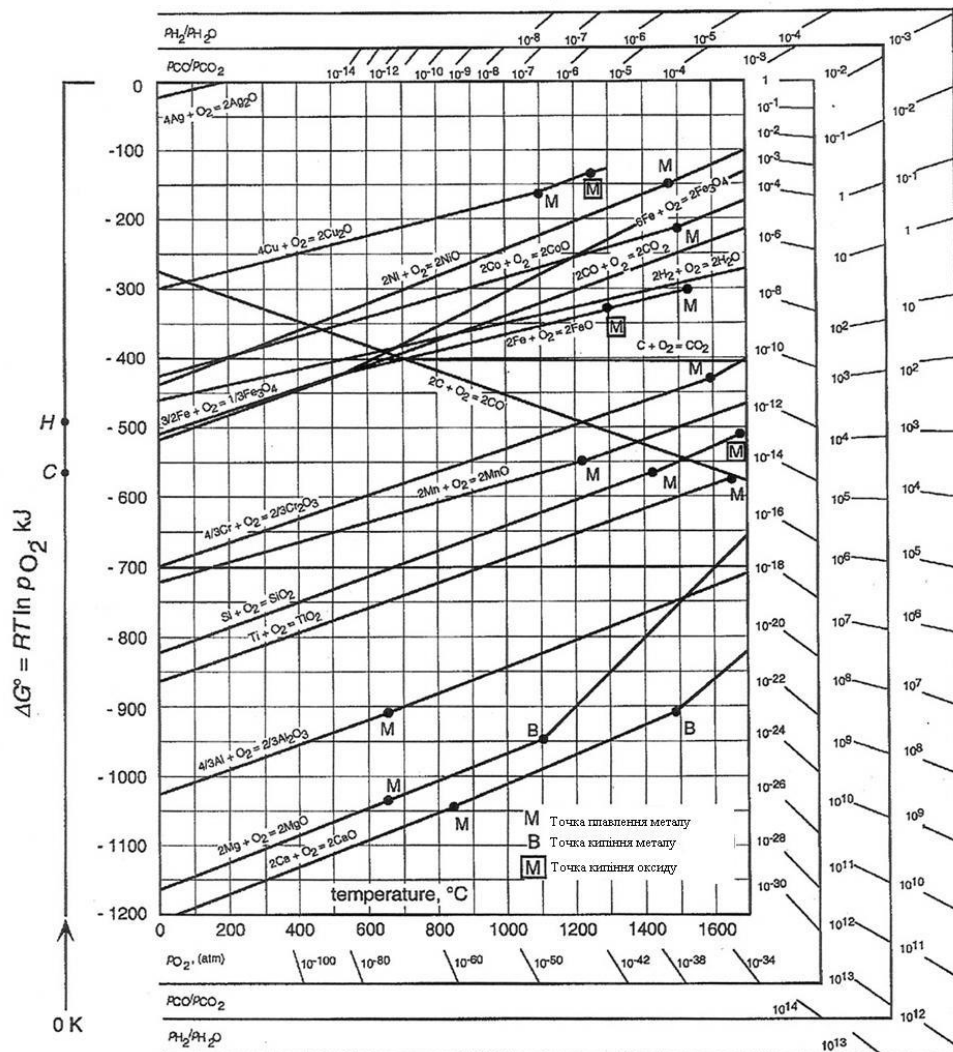


Рис. 1.3. Діаграма Елінгема

Чим нижче місцезнаходження металу на діаграмі, тим більш стабільним є його оксид. Стабільність оксидів зменшується зі збільшенням температури. Кожен метал здатний відновлювати з оксидів інші метали, які знаходяться вище нього. Металотермічне відновлення будь-якого металу може бути здійснено лише за допомогою іншого металу, більш важковідновлюваного, а

тому, і зазвичай, більш дорогого. На противагу усім металам вуглець дає знижуючу лінію, завдяку чому є універсальним відновником. Немає такого металу, який не міг бути відновлений вуглецем, необхідні лише достатньо високі температури [244]. Основними вимогами до вуглецевих відновників є мала зольність, невисокий вміст летючих компонентів, достатня механічна міцність, малий вміст домішок. Частіше за все у якості відновників використовують деревинне та кам'яне вугілля, нафтовий кокс, деревну стружку та інші вуглецеві матеріали, які не завжди задовольняють вимогам. Піровуглець, який утворюється піролізом вуглеводневих газів, задовольняє більшості цих вимог, одним з важливих аспектів карботермічного відновлення є забезпечення максимально можливого і рівномірного контакту «вуглець-оксид».

Одним з перших, використовувати реактори ЕТПШ для одержання карбиду кремнію в представив W. Goldberger [245]. Технологія одержання карбиду кремнію з кварцевого піску, який був науглецьований піролізом метану, досліджувалась в 70 – 80 роках XX століття [246-248], дослідники змогли одержати карбід кремнію, однак практичного застосування дані розробки не знайшли.

Технологія синтезу SiC у ПШ має переваги над традиційним способом одержання карбиду кремнію методом Ачесона у тих випадках, коли метою є одержання дисперсного матеріалу високої чистоти. Значних успіхів у дослідженні цього питання досягли вчені Інституту тепло- і масообміну ім. А.В. Ликова НАН Білорусі, якими розроблена технологія синтезу дрібнозернистого карбиду кремнію. Дана технологія пройшла апробацію на створеній автоматизованій експериментальній установці [249].

Дрібнозернистий кварцевий пісок періодично вводився у нагрітий до 1400 ...1600 °C псевдозріджений шар (зріджуючий агент – азот) вуглецевого відновника (нафтовий кокс, графіт), який присутній в значному надлишку по відношенню до SiO₂. Тривалість процесу визначається таким чином, щоб весь кварцевий пісок прореагував з утворенням SiC. Стійка робота реактора

ЕТПШ дозволяє довести концентрацію SiC в шихті, яка утворюється до 50 – 60 %, після чого вона вивантажується та підлягає декарбонізації. Енергетична ефективність даного методу буде зростати при збільшенні масштабу установки за рахунок зниження відносної величини втрат теплоти у зовнішнє середовище [250]. Окрім коксу та графіту в якості відновника досліджується використання рексилу (вуглецевий матеріал одержаний методом високошвидкісної термоокислюваної карбонізації), який має розвинену тонкопористу структуру з внутрішньою поверхнею з'єднаних пор і високим вмістом твердого вуглецю – більше 95 %мас. [251].

ЕТПШ можливо застосовувати для прямого відновлення оксиду заліза [252]. Відновлення проходить з гранул, які складаються з оксиду заліза та вуглецевмісного матеріалу. Суміш гранул і вільних частинок коксу у ваговому відношенні від 3:1 до 5:1 псевдозріджується азотом у верхній частині реакційної камери

Використовувати ЕТПШ також можливо для виробництва карбіду титану. Підтвердженням цьому є дослідження J. Tuod з McGill University, Montreal, Canada [253]. У своїй дисертаційній роботі він описує процес одержання TiC з оксидів титану в ЕТПШ, де у якості відновника використовується графіт. Основний процес проходить у реакторі ЕТПШ при температурі 1800 °C з витримкою у вісім годин. У результаті досліджень визначені особливості роботи реактору, одержаний продукт проходив рентгенівські, кількісні та хімічні методи аналізу.

Перші дослідження, спрямовані на отримання карбіду урану в реакторах з ПШ описані в [254-255]. Однак, у подальшому промислове використання даних технологій не знайшло застосування.

Висновки до Розділу 1:

У літературному огляді проаналізовано високотемпературні технології з високими енерго- та ресурсозатратами впливом для яких доцільно застосовувати ЕТПШ. Серед технологій які характеризуються високими

енерго- та ресурсозатратами, можна виділити одержання водню, одержання піровуглецю та пірографіту, очищення графіту до високих ступеней чистоти та одержання карбїду кремнію.

Високі енерго- та ресурсозатрати, технологічна складність є стримуючим фактором для ширшого застосування високотемпературних процесів у різних галузях енергетичного комплексу, промисловості, національної та екологічної безпеки. Вказані обмеження не дозволяють одержувати додатковий економічний ефект, підвищувати рівень національної безпеки та вирішувати екологічні проблеми України.

Одним з видів потенційного ядерного палива, яке у значній мірі підвищить безпеку АЕС є мікротвели. Потенційно перспективними будуть направлені дослідження з нанесення піровуглецевого покриття мікротвелу в ЕТПШ.

Серед проблем які впливають на екологічну безпеку є зольні залишки атомної та теплоенергетики. Капсулювання даних речовин піровуглецем має дозволити іммобілізувати їх та захистити від α - та β - випромінювання.

Серед перспективних технологій, які будуть корисними для атомно-промислового комплексу до яких доцільно застосовувати техніку ЕТПШ можна відзначити одержання карбїдів цирконію, бору та урану.

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

З аналізу опрацьованих літературних джерел можна зробити висновок, що дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ з подальшим створенням енергетично ефективних та ресурсозберігаючих технологій та технологій екологічного напрямлення є актуальними.

Постановка завдань дисертаційного дослідження.

Мета роботи: розвиток теплофізичних і технологічних основ реалізації високотемпературних ($600 \dots 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі з одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбіду кремнію.

Задачі дослідження:

1. Визначити сферу застосування техніки електротермічного псевдозрідженого шару для здійснення високотемпературних технологічних процесів.
2. Визначити характеристики технологічного процесу одержання високотемпературного воденьвмісного газу у ЕТПШ піролізом та повітряною конверсією вуглеводневих газів.
3. Визначити вплив високотемпературної обробки природного графіту в ЕТПШ на чистоту обробленого матеріалу.
4. Дослідити структуру піровуглецевого матеріалу одержаного у ЕТПШ в залежності від теплофізичних параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів.
5. Розробити технологічні особливості енергоефективної технології одержання чистого карбіду кремнію у ЕТПШ.
6. Розробити методику розрахунку теплового балансу ЕТПШ.
7. Визначити перспективні можливості застосування високотемпературних процесів у ЕТПШ для потреб енергетики.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Загальний підхід до методології дослідження.

Дисертантом було обрано класичний підхід до проведення дисертаційного дослідження однак з власним підходом [115], оскільки світовий науково-технічний прогрес та ситуація в Україні у період з 2014 року змушує шукати нові підходи для досягнення поставлених цілей. На рис.2.1 представлений скорочений варіант блок-схеми загального підходу до методології проведення досліджень розроблений дисертантом.

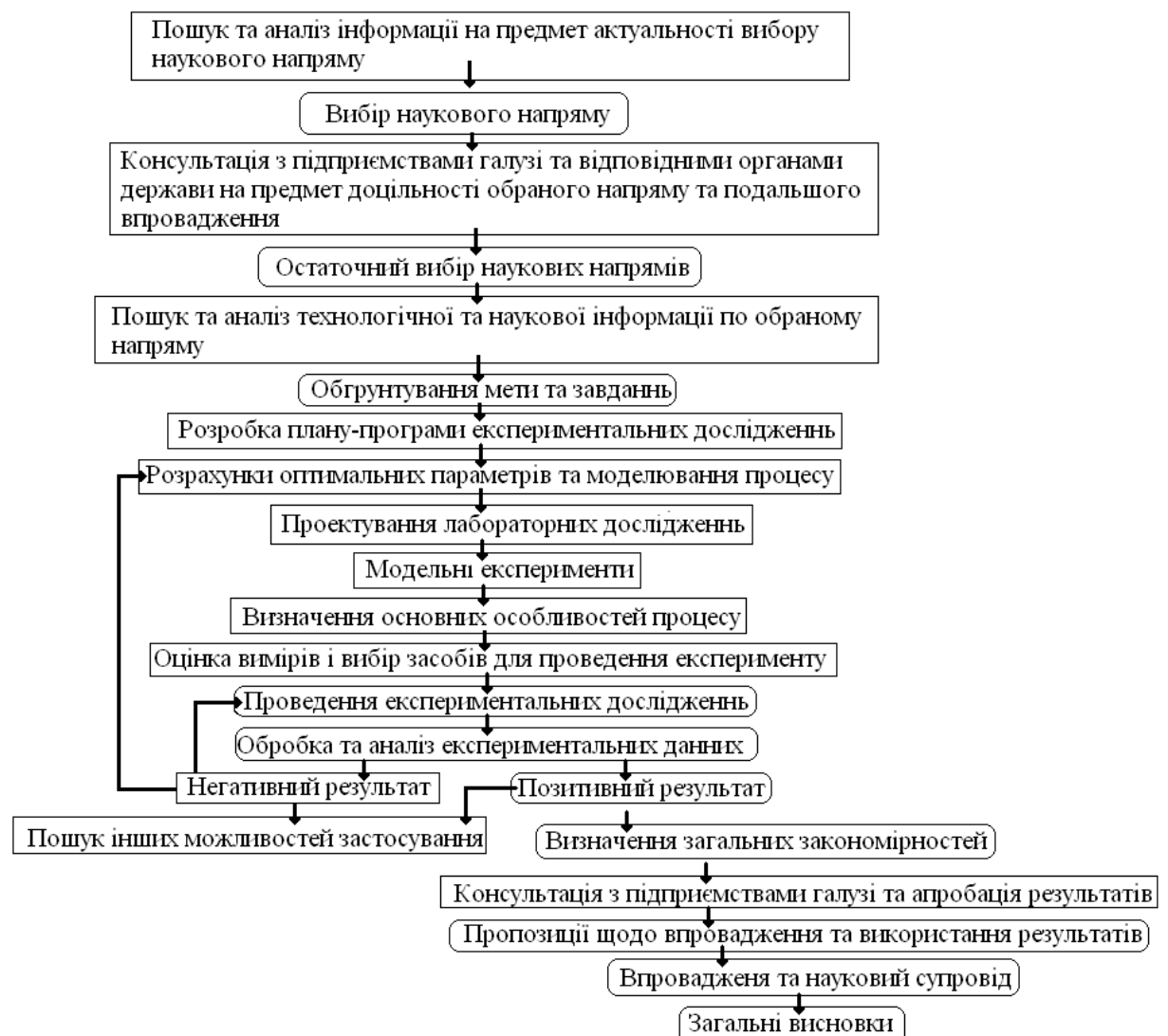


Рис. 2.1. Блок-схема методології дослідження

Після повторення негативного результату, також супроводжується пошук помилок у обробці експериментальних даних та інших складових методології досліджень. Слід зазначити, що на рис. 2.1 наведена узагальнена схема, де виділені головні шляхи проведення наукового дослідження.

У другому розділі висвітлено основні методи дослідження, більш детальний опис зазначено у наступних розділах, де, як вважає здобувач, це доцільно.

2.2. Теоретично-розрахункові методи.

2.2.1. Методика розрахунку термодинамічних параметрів процесів програмою TERRA.

Модель термодинамічної рівноваги широко використовується в науковій і виробничій практиці при вивченні поведінки складних за хімічним складом систем при підвищених температурах, коли істотну роль відіграють хімічні і (або) фазові перетворення. В хіміко-технологічних процесах, в металургії, екології основним завданням моделювання є визначення складу компонентів і фаз. У плазмохімії, енергетиці, теплотехніці потрібно, крім того, знаходження властивостей системи, таких як ентальпія, питома теплоємність, коефіцієнти переносу. Для реальних процесів, безсумнівно, допущення про фазовий і хімічний рівновазі є граничною оцінкою станів, але навіть така інформація відіграє неоціненну роль при аналізі маловивчених систем.

Перевагою термодинамічної методу є його універсальний характер, дозволяє досліджувати довільні за хімічним складом системи на підставі однієї лише довідкової інформації про термохімічних і термодинамічних властивості індивідуальних речовин – компонентів рівноваги. Ці властивості відомі для широкого спектра хімічних сполук, що знаходяться в газоподібному, конденсованому та іонізованому стані, в температурному діапазоні характерному для більшості інженерних додатків. Однак фізична прозорість моделі поєднується з обчислювальними труднощами

узагальненого алгоритму, труднощами підготовки вихідних даних та подання безлічі результатів.

В основу алгоритму цього багатоцільового програмного комплексу покладено універсальний термодинамічний метод визначення характеристик рівноваги довільних гетерогенних систем, заснований на фундаментальному принципі максимуму ентропії. Цей метод надає унікальну можливість узагальненого опису будь-якого високотемпературного стану за допомогою самих тільки фундаментальних законів термодинаміки, незалежно від умов та способів досягнення рівноваги; він вимагає мінімальної інформації про саму систему та її оточення [256, 257]. Програма пов'язана з великою базою даних властивостей індивідуальних речовин, що робить її придатною для дослідження довільних за хімічним складом композицій.

Основу інформації в базі даних складають термодинамічні, теплофізичні та термохімічні властивості індивідуальних речовин, які систематизовані в Інституті високих температур АН СРСР [258], Національному бюро стандартів США [259], багаторазово оприлюднені, а також опрацьовані та розраховані МДТУ ім. Н.Е. Баумана на основі молекулярних, калориметричних та спектроскопічних даних.

Найбільш часто методи рівноважної термодинаміки застосовуються в поєднанні з так званої ідеальною моделлю, відповідно до якої поведінка газової фази описується рівнянням стану ідеального газу, і все розчини є ідеальними.

Головними перевагами ідеальної моделі є її простота, універсальність і забезпеченість інформацією: якщо досліджується хімічно реагує гетерогенна система, то параметрами моделі є фактично тільки термодинамічні властивості індивідуальних речовин. У багатьох випадках ідеальна модель дозволяє цілком адекватно описати досліджуваний процес або явище. Детальний опис програми представлений у [260].

Програма розроблена і люб'язно надана науковому консультанту здобувача академіку НАН України Б.І. Бондаренку з можливістю її

використання в розробках Інституту газу НАНУ у 2011 році проф. Б.Г. Грусовим, факультет інформаційних технологій та комп'ютерних програм Московського Державного технічного університету імені Баумана.

2.2.2. Методи теорії тепломасообміну.

Процес тепломасообміну у високотемпературних процесах не може бути зведений до простої суми теплопередачі і переміщення маси. Завдання тепломасообміну формулюються в математичній формі за допомогою рівнянь гідродинаміки. Потім вони вирішуються точними і наближеними методами. Тепломасообмін, на відміну від термодинаміки, розглядає розвиток процесів у просторі і часі. Розрахунок процесів тепломасообміну дозволяє визначити розподіл температур, концентрацій компонентів суміші, а також потоків теплоти і маси середовища як функції координат і часу [261].

У ЕТПШ протікають теплообмінні процеси між:

- частинками та газовим середовищем;
- частинками та тілами, які занурені у ПШ (в першу чергу електрод, який має більш високу температуру ніж середня температура ПШ);
- ПШ та газорозподільним пристроєм.

Перенесення теплоти у ПШ відбувається прямим контактом частинок між собою, через газову плівку, випромінюванням та конвекцією. В електропровідних матеріалах тепловиділення та теплообмін можуть також відбуватися за рахунок електричних мікророзрядів.

У ході виконання роботи будуть враховані наступні величини: теплопровідність, теплоємність, площа теплообміну, в'язкість, густина та їх залежності від тиску та температури. Основним тепловим параметром, яким здобувач описує процеси теплообміну у ЕТПШ є тепловий баланс. Методика його розрахунку базується на попередніх дослідження Інституту газу НАН України, а саме на роботах К.Е. Махоріна [262-266], О.П. Кожана [267], В.О. Богомоллова [248] з доповненнями які були запропоновані здобувачем. При розрахунку теплового балансу використовуються методи стаціонарного режиму теплообміну, у якому інтенсивність тепловіддачі розраховується на

основі рівнянь теплообміну, або швидкості зміни температури середовища відносно висоти шару.

Нововведенням здобувача є удосконалена методика розрахунку теплового балансу.

Якщо теплообмін характеризується вирівнюванням температур, то масообмін проявляється у вирівнюванні концентрацій речовини. Процеси перенесення маси у ПШ найчастіше супроводжуються теплообміном, а також хімічними перетвореннями. Ці процеси враховуються при зміні складу вихідного псевдозріджуючого агенту та скидного газу після високотемпературної обробки, а також у зміні маси, об'єму та зовнішнього вигляду твердої фази ПШ.

2.2.3. Методи теорії подібності.

Теорія подібності спирається на вчення про розмірність фізичних величин і служить науковою основою моделювання, як методу пізнання і дослідження різних об'єктів, в якій основну роль відіграє метод аналогій, тобто схожості об'єктів за деякими ознаками. Фізичні явища, процеси або системи подібні, якщо у подібні моменти часу в подібних точках простору значення змінних величин, що характеризують стан однієї системи, пропорційні відповідним величинам іншої системи. Коефіцієнт пропорційності для кожної з величин називається коефіцієнтом подібності.

Теорія подібності встановлює критерії подібності різноманітних фізичних явищ, що дозволяє за їх допомогою вивчати властивості самих явищ. Явні та неявні функційні зв'язки між критеріями подібності, котрі отримують за допомогою теорії подібності (так звані критеріальні залежності) сприяють розумінню складних фізичних процесів та допомагають інтерпретувати результати як експериментальних досліджень, так і результати розрахунків.

У основі теорії подібності лежать три теореми, які можна сформулювати наступним чином [268-269]:

I теорема. Якщо фізичні процеси подібні один одному, однойменні безрозмірні критерії подібності цих процесів мають однакову величину. Наприклад, у ПШ критерій Рейнольдса вказує на ламінарний або турбулентний потік псевдозріджуючого агенту, критерій Нуссельта вказує на роль конвективного теплообміну у системі ПШ. Таким чином, високотемпературні процеси у ПШ можна порівняти з тими самими процесами для яких використовувалися теплові апарати іншого типу.

II теорема. Рівняння, які описують фізичні процеси, можуть бути представлені у вигляді функціонального зв'язку між критеріями подібності. Така залежність називається рівнянням подібності, або критеріальним рівнянням. Теорема відповідає на друге питання про те, як обробляти результати дослідів: дослідні дані треба обробляти у вигляді залежності між критеріями подібності, тобто у вигляді рівнянь подібності.

III теорема. Для того щоб фізичні процеси були подібні один одному, необхідно і достатньо, щоб ці процеси були якісно однакові, а їхні однойменні визначальні критерії – чисельно однакові. Третя теорема, визначаючи умови, за якими можуть бути знайдені явища, подібні вивченого експериментально, дає відповідь на третє питання, що стоїть перед експериментатором: отримані у результаті обробки дослідних даних розрахункові залежності можуть бути поширені на групу явищ, подібних тому явищу, що вивчалось. У випадку з ЕТПШ це процес перетворення електричної енергії у теплову для різних типів реакторів з ЕТПШ.

У роботі використовуються наступні критерії подібності: критерій Нуссельта (Nu), Рейнольдса (Re), Стенсона (St), Біо (Bi), Фур'є (Fo), Старка (Sk), числа Пекле (Pe) та Прандтля (Pr). Формули для розрахунку критеріїв подібності використовуються індивідуально для кожного процесу в залежності від конструкції апарату та фізико-хімічних параметрів процесу опираючись на класичну літературу з дослідження тепло- і масообміну у ПШ [149, 150, 262, 270-275].

Слід зазначити, що одержані методом подібності узагальнені розрахункові залежності можуть застосовуватися лише в тих межах зміни визначальних критеріїв, які мали місце в експерименті. Універсального рішення методи теорії подібності дати не можуть, оскільки вони дозволяють лише узагальнювати одержані дані в області, обмеженою умовами подібності.

2.2.4. Методика розрахунку теплообміну у 2D та 3D моделях програмою ANSYS.

ANSYS - універсальна програмна система кінцево-елементного аналізу, застосовується при рішеннях лінійних і нелінійних, стаціонарних і нестаціонарних просторових задач механіки деформованого твердого тіла і механіки конструкцій (включаючи нестаціонарні геометрично і фізично нелінійні задачі контактної взаємодії елементів конструкцій), завдань механіки рідини і газу, теплопередачі і теплообміну, електродинаміки, акустики, а також механіки зв'язаних полів [276].

Так само повинні бути передбачені моделі фазових переходів і облік теплових ефектів при протіканні цих фізичських явищ. Всім перерахованим вимогам задовольняють сучасні рішення від компанії ANSYS, Здобувачем для моделювання теплообміну у реакційній зоні реактору з ЕТПШ було використано програмні продукти ANSYS наявні в Інституті вугільних енерготехнологій НАН України.

2.3. Експериментальні методи.

Основна експериментальна частина ґрунтується на проведенні високотемпературних термохімічних процесів у реакторах з ЕТПШ. Дослідження проводились на різних конструкціях реакторів ЕТПШ та з різними температурними і технологічними режимами. Під час проведення експериментів визначались технологічні параметри протікання процесу. Після проведення експерименту одержані речовини піддають низці досліджень, з метою сформулювати залежність їх характеристик від теплових

параметрів процесу. Деякі дослідження проводилися на спеціальному устаткуванні.

Достовірність результатів підтверджується співставленням експериментальних даних з розрахунковими та/або з літературними уявленнями (за наявності).

2.3.1. Вимірювання температури та визначення втрат теплоти.

У багатьох випадках точність вимірювання температури визначає похибку всього дослідження. Правильно методично організоване вимірювання температури гарантує одержання надійних результатів.

Стаціонарний режим, як метод дослідження, є найбільш точним, оскільки його умови відображають технологічні процеси які найбільш широко застосовуються.

У дослідженнях використовується термопари «Хромель-алюмель» та «Реній-вольфрам» а також пірометр «Проминь» (діапазон вимірювання 600 ...3200 °C) та пірометр FLUS IR-866 U (діапазон вимірювання 50 ...2250 °C).

У деяких випадках використовувалась розроблена оригінальна система безконтактної оптичної спектрометрії за допомогою приладу S100.2048 з лінійним датчиком зображення TCD1205D фірми Toshiba, що розроблена Інститутом фізики НАН України та Інститутом фізики напівпровідників НАН України. Спектрометр використовує в якості диспергуючого елемента дифракційну решітку щільністю 300 штрихів/мм. Система за допомогою опто-волоконної лінії з'єднана з комп'ютером, який здійснює обробку отриманих сигналів та визначення температури, а також регулювання технологічних параметрів процесу в залежності від її значення. Для суміщення датчика зазначеної вище системи та установки ЕТПШ спроектовано та виготовлено адаптер, що забезпечую суміщення оптичних вісей датчика та електрода.

Для вимірювання втрат теплоти у реальному режимі часу використовувався тепловізор НТ-02 (КНР).

2.3.2. Вимірювання електричних характеристик.

Вимірювання електричних характеристик під час проведення експериментальних досліджень проводиться за допомогою стандартних амперметрів (діапазон від 0 до 500 А), вольтметрів (діапазон від 0 до 250 В) та лічильника електроенергії. У деяких випадках проводиться вимірювання цих параметрів з подальшою візуалізацією на дисплеї за допомогою спеціально розробленого Інститутом газу НАН України програмного забезпечення.

2.3.3. Вимірювання витрат, швидкості та складу газової фази псевдозрідженого шару.

Вимірювання витрат газу проводиться за допомогою ротаметрів РС-1, РС-2, РС-3.

Швидкість потоку газу вимірювалась за формулою:

$$w = G/F, \quad (2.1)$$

де w – швидкість потоку газу; G – витрата газу; F – площа перерізу реакційної зони.

Склад газів визначається у газоаналітичній лабораторії Інституту газу НАН України та експрес-аналізом. Аналіз проводиться на газовому хроматографі Agilent 6890 N. Умови аналізу: Детектор – катарометр. Температура детектора 200 °С. Аналіз легких газів проводився на колонці MOLSIV. Пробу газу вводили безпосередньо в дозатор хроматографу. Експрес-аналіз газу проводили хроматографом Газохром 3101.

2.3.4. Мікроскопічний та рентгеноструктурний аналіз твердої фази псевдозрідженого шару.

Мікроскопічний аналіз проводили за допомогою наступного обладнання: електронний мікроскоп JSM-6700F (Японія), растровий електронний мікроскоп ZEISS EVO SO (Німеччина), укомплектованого енергодисперсійним аналізатором спектрів INCA Penta FET (Великобританія), скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И (Україна), просвічуючий електронний

мікроскоп ПЕМ-У (Україна), скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю «Mira» фірми «Tescan» (Чехія), скануючий електронний мікроскоп Jeol -7001F (Японія).

Рентгеноструктурний та елементний аналіз проводили за допомогою наступного обладнання: рентгенофлуоресцентний спектрометр ED 2000 фірми «Oxford Instruments Analytical» (Великобританія), рентгенівському дифрактометрі «Ultima IV» фірми «Rigaku» (Японія) в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, рентгенофлуоресцентний експрес-аналізатор "EXPERT 3L" (Україна), рентгенівський дифрактометр ДРОН-4-07 (Україна) в мідному $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні із застосуванням Ni селективно поглинаючим фільтром, дифрагованне випромінювання реєструвалося сцинтиляційним детектором.

2.3.5. Методика визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі.

Оскільки піровуглець має хімічні та фізичні властивості у багатьому подібні графіту, визначення його кількості у зернистому матеріалі, де є серцевина стійка до окиснення на повітрі при 600 °C проводили методом визначення зольності графіту [277]. По масі серцевини, що залишилась можна визначити вміст піровуглецю у масових відсотках (ω_C). Густину серцевини покритої піровуглецем ($\rho_{\text{сум.}}$) визначають методом визначення насипної густини з подальшою обробкою експериментальних даних. Одержані дані можна систематизувати у вигляді рівняння:

$$\omega_C \cdot \rho_C + \omega_{\text{серц.}} \cdot \rho_{\text{серц.}} = \rho_{\text{сум.}}, \quad (2.2)$$

де $\rho_{\text{сум.}}$ – густина серцевини покритої піровуглецем, $\rho_{\text{серц.}}$ – густина серцевини, ρ_C – густина піровуглецю, $\omega_{\text{серц.}}$ – масова частка серцевини, ω_C – масова частка піровуглецю.

Густину піровуглецю одержують за формулою:

$$\rho_C = \frac{\rho_{\text{сум.}} - \omega_{\text{серц.}} \cdot \rho_{\text{серц.}}}{\omega_C}. \quad (2.3)$$

2.3.6. Визначення щільності іонізуючого випромінювання.

Визначення щільності іонізуючого випромінювання проводили за допомогою наступних приладів: радіометр LB-2046 Berthold Technologies GmbH&Co. KG (ФРН), дозиметр-радіометр МКС-07 «Пошук» (Україна).

2.4. Обробка експериментальних даних.

За наявності великої кількості експериментальних даних проводилась статистична обробка результатів. Метою статистичної обробки результатів повторних вимірювань є подання результату у формі:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x, \quad (2.4)$$

де $\bar{x}$ – середнє арифметичне значення; Δx – надійний інтервал прямого вимірювання.

Для виявлення грубих помилок у роботі використовується чотири методи.

1. Відхилення випадкових величин від середнього значення не має перевищувати $3S$ ($3S$ -критерій).

Відповідно до цього правила похибка вважається грубою, якщо

$$|d_{\text{груб.}}| > 3S, \quad (2.5)$$

2. Q -критерій. Якщо кількість повторних вимірювань незначна ($n < 10$), обчислюють відношення:

$$Q_{\Pi} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (2.6)$$

де x_1 – підозріле значення вимірювальної величини; x_2 – наближене значення до величини x_1 ; R – інтервал варіювання, $R = x_{\max} - x_{\min}$ – різниця між найбільшим і найменшим значеннями.

Обчислене значення Q_{Π} порівнюють із табличними значеннями $Q_{\text{ТАБЛ.}}$. Похибка вважається грубою за умови, що $Q_{\Pi} > Q_{\text{ТАБЛ.}}$.

3. β -критерій. Нехай маємо вибірку $x_1, x_2, \dots, x_n$ значень нормально розподіленої випадкової величини x . Позначимо через $x_{\max}$ ($x_{\min}$) найбільший (найменший) результат вимірювань. Величини

$$\beta = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \quad (2.7)$$

та

$$\beta' = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S' \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \quad (2.8)$$

мають спеціальний розподіл, який залежить тільки від кількості степенів вільності $f = n - 2$. Значення $x_{\max}$ ($x_{\min}$) виключається з вибірки як результат грубого вимірювання, якщо визначене за формулою 2.4 або 2.5 значення β та β' виявляться більшим від табличного.

Дана методика систематизована з допомогою програми Microsoft Office Excel [278], табличні значення розрахунків виносяться у додатки.

Висновки з розділу 2:

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

Для аналізу ефективності теплових процесів і режимів роботи використовуються термодинамічні методи та методи теорії тепломасообміну (програми «TERRA» та «ANSYS»), методи теорії подібності.

Для вимірювання витрат та складу газу використовуються ротаметри РС–1, РС–2, РС–3 (Україна), хроматографи «Agilent 6890 N» (США) та «Газохром 3101» (Україна).

Для вимірювання температури використовувались термопари «Хромель-алюмель» та «Реній-вольфрам», пірометри «Проминь» (Україна) та «FLUS IR-866 U» (КНР). Для вимірювання втрат теплоти у реальному режимі часу використовувався тепловізор НТ-02 (КНР).

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

Мікроскопічний аналіз проводили за допомогою наступного обладнання: електронний мікроскоп JSM-6700F (Японія), растровий електронний мікроскоп ZEISS EVO SO (Німеччина), укомплектованого енергодисперсійним аналізатором спектрів INCA Penta FET (Великобританія), скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором PEM 106И (Україна), просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-У (Україна), скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю «Mira» фірми «Tescan» (Чехія), скануючий електронний мікроскоп Jeol -7001F (Японія).

Рентгеноструктурний та елементний аналіз проводили за допомогою наступного обладнання: рентгенофлуоресцентний спектрометр ED 2000 фірми «Oxford Instruments Analytical» (Великобританія), рентгенівському дифрактометрі «Ultima IV» фірми «Rigaku» (Японія) в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, рентгенофлуоресцентний експрес-аналізатор "EXPERT 3L" (Україна), рентгенівський дифрактометр ДРОН-4-07 (Україна) в мідному $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні із застосуванням Ni селективно поглинаючим фільтром, дифрагування випромінювання реєструвалося сцинтиляційним детектором.

Розроблена методина визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі.

Визначення щільності іонізуючого випромінювання проводили за допомогою наступних приладів: радіометр «LB-2046» (ФРН), дозиметр-радіометр «МКС-07 «Пошук» (Україна).

Статистична обробка експериментальних даних систематизована у програмі Microsoft Office Excel.

РОЗДІЛ 3

РОЗРАХУНОК ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОСНОВНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛООБМІНУ В ЕТПШ

3.1. Термодинамічний аналіз основних термохімічних процесів

3.1.1. Оцінка можливого впливу інертного газу на процес піролізу вуглеводневих газів.

Використовуючи досвід попередніх досліджень здобувача, для уникнення технологічної проблеми інтенсивного сажеутворення під час процесу піролізу вуглеводневих газів у систему додавали інертний газ. Термодинамічні розрахунки процесу піролізу вуглеводневих газів були проведені при попередніх дослідженнях здобувача [115], однак проведені розрахунки не враховували вплив інертних газів, які використовуються в процесах, а також були проведені з меншим діапазоном температур.

На рис. 3.1. наведено рівноважні криві системи 1 моль CH_4 та 1 моль N_2 , діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

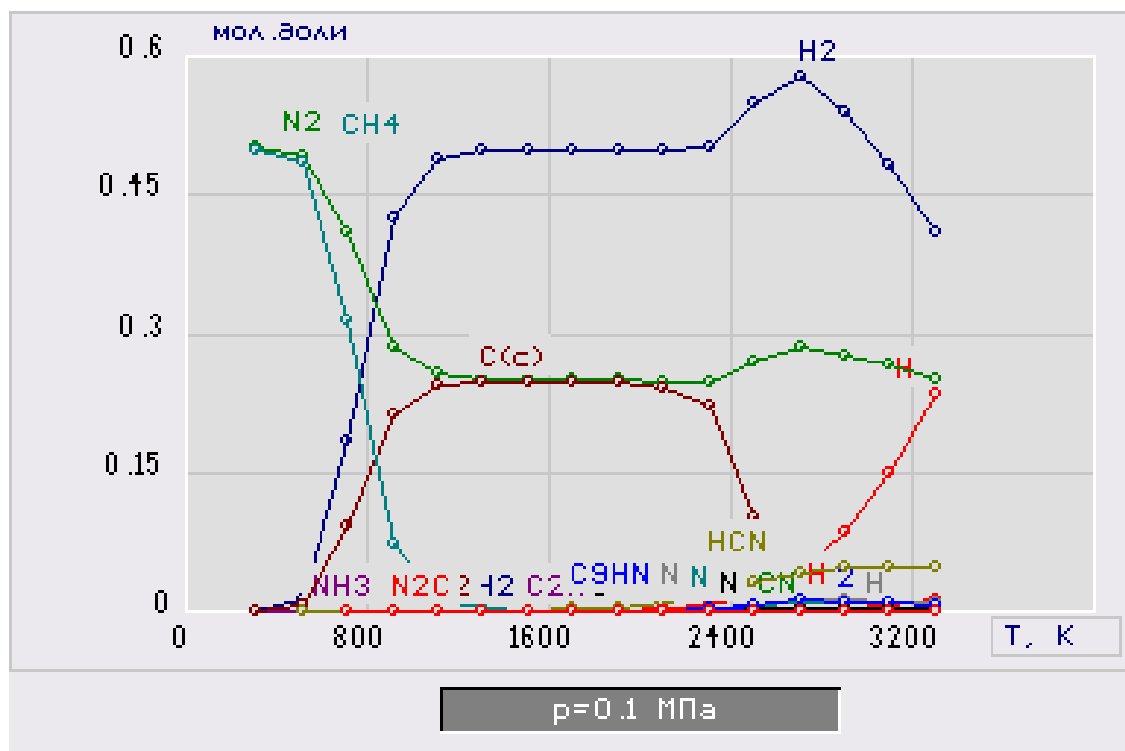


Рис. 3.1. Рівноважні криві системи “ $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ 1:1”

Рівноважний склад системи наведено у Табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Рівноважний склад системи “CH₄ + N₂ 1:1” (моль/кг)

T	H	H2	N	N2	C(c)	CH4	HCN	C5HN	C7HN
300	1,93E-22	0,001675	1,93E-22	16,6568	0,003647	33,2412	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
500	4,45E-20	0,814124	1,93E-22	16,6492	0,421233	32,8235	3,86E-12	1,93E-22	1,93E-22
700	6,93E-13	13,2607	1,93E-22	16,6423	6,65484	26,5895	1,31E-07	1,93E-22	1,93E-22
900	6,9E-09	47,2933	1,93E-22	16,6477	23,6631	9,58144	3,67E-05	2,98E-17	3,37E-22
1100	1,85E-06	62,9414	2E-18	16,6542	31,4759	1,76777	0,001006	1,45E-12	4,31E-16
1300	8,16E-05	65,6502	6,18E-15	16,6525	32,8206	0,414829	0,009111	2,32E-09	6,66E-12
1500	0,001306	66,1878	2,26E-12	16,6354	33,0606	0,137617	0,044967	5,08E-07	7,67E-09
1700	0,010947	66,2832	2,06E-10	16,5825	33,023	0,058989	0,151138	3,09E-05	1,66E-06
1900	0,058937	66,1737	7,3E-09	16,4617	32,7589	0,030298	0,390773	0,000782	0,000114
2100	0,230929	65,8038	1,31E-07	16,228	32,069	0,01766	0,835821	0,010573	0,003471
2300	0,713576	64,9204	1,42E-06	15,7765	29,8156	0,01118	1,54381	0,089165	0,057046
2500	1,82787	62,68	1,02E-05	14,5453	17,4307	0,007287	2,47811	0,51014	0,570607
2700	4,06032	59,7179	5,44E-05	13,15	2,37E-18	0,004162	3,08463	0,992311	1,30033
2900	8,14487	57,2636	0,000241	13,011	1E-30	0,002282	3,45876	1,04279	1,2516
3100	14,8628	53,5057	0,000892	12,9373	1E-30	0,001252	3,75542	1,0539	1,16352
3300	24,9525	48,1005	0,002862	12,9545	1E-30	0,000657	3,93121	1,00894	1,02196

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.2.

Таблиця 3.2

Теплофізичні характеристики процесу піролізу в системі «CH₄ + N₂ – 1:1»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MM_g</i>	<i>C_p'_g</i>
300	1,132	8,84714	-1688,43	1689,13	1,47396	22,0338	1,47108
500	1,89979	9,71168	-1344,16	1420,85	2,23976	21,7948	1,74437
700	2,93717	10,9916	-560,83	729,446	6,24122	18,5985	2,16318
900	4,65904	12,8555	924,942	613,38	6,66603	12,8015	2,68727
1100	6,13028	13,8091	1864,25	1417,37	3,40573	11,0394	2,9218
1300	7,3295	14,3195	2473,89	1909,04	2,8753	10,7754	3,01744
1500	8,47704	14,7284	3045,35	2366,14	2,87004	10,7284	3,092
1700	9,61421	15,0939	3629,64	2836,83	2,98917	10,7321	3,15881
1900	10,7507	15,4381	4249,03	3342,65	3,23225	10,7715	3,21719
2100	11,8948	15,7838	4940,76	3920,15	3,76485	10,8711	3,2624
2300	13,063	16,1874	5830,54	4693,57	5,56149	11,2048	3,27242
2500	14,2879	16,9388	7645,76	6387,36	15,3076	13,1968	3,1143
2700	15,6275	17,5886	9318,03	7927,84	5,97123	14,3649	3,04341
2900	17,1718	18,0852	10710,2	9169,55	8,08602	14,0414	3,0698
3100	19,0426	18,7169	12607,9	10886,8	11,0494	13,5352	3,1036
3300	21,3803	19,5186	15176,4	13231,5	14,7269	12,833	3,13591

З даного розрахунку можна сказати, що з 800 К до 2500 К метан розкладається в основному на вуглець і водень. Вище 2700 К вуглець

починає реагувати з азотом та утвореним атомарним воднем з утворенням сполук HC_nN .

Молярна маса газової фази MM_g зменшується у діапазоні температур від 300 К до 1500 К що вказує на збільшення твердої фази у системі (у нашому випадку вуглець осаджується з газової фази у вигляді сажи, піровуглецю, пірографіту), збільшення цього показника вище 2300 К вказує, на утворення газоподібних сполук вуглецю з азотом та воднем. Розрахунки з різним співвідношеннями азоту та метану (Додаток Б) аналогічні з попередніми, однак пропорційно збільшується кількість азоту.

З проведених розрахунків можна зазначити, що зі зменшенням концентрації азоту, зменшується утворення сполук HC_nN , саме тому, у експериментальних дослідженнях при температурах вище 2700 К слід подавати мінімальну кількість азоту, щоб утворений твердий вуглець не реагував з азотом.

На рис. 3.2. наведено рівноважні криві системи 2 моль C_3H_8 , 2 моль C_4H_{10} та 1 моль N_2 , діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

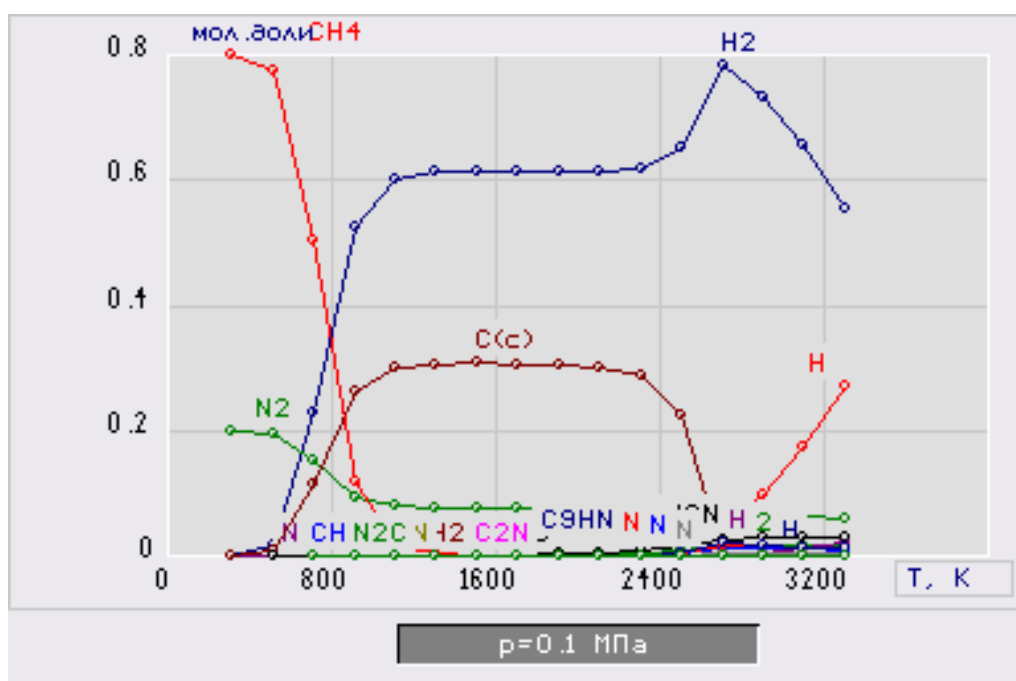


Рис. 3.2. Рівноважні криві системи « $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{N}_2$ 2 : 2 : 1»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Рівноважний склад системи «C₃H₈ + C₄H₁₀ + N₂ 2 : 2 : 1» (моль/кг)

<i>T</i>	<i>H</i>	<i>H2</i>	<i>N2</i>	<i>C(c)</i>	<i>CH4</i>	<i>HCN</i>	<i>C5HN</i>	<i>C7HN</i>	<i>C9HN</i>
300	1,93E-22	0,00173	3,12253	21,8302	40,5351	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
500	4,24E-20	0,842417	3,11858	22,2564	40,1087	1,7E-12	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
700	6,76E-13	14,0923	3,11483	28,8869	33,4777	5,83E-08	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
900	7,28E-09	54,5905	3,11738	49,1322	13,2326	1,71E-05	1,39E-17	1,93E-22	1,93E-22
1100	2,04E-06	75,9373	3,12098	59,7995	2,56507	0,000479	6,89E-13	2,05E-16	5,27E-20
1300	9,05E-05	79,8545	3,12039	61,7531	0,607451	0,00435	1,11E-09	3,18E-12	7,78E-15
1500	0,00145	80,6567	3,11229	62,1398	0,20196	0,021471	2,43E-07	3,66E-09	4,67E-11
1700	0,012165	80,8511	3,08717	62,1927	0,0867	0,072023	1,47E-05	7,91E-07	3,55E-08
1900	0,065541	80,8242	3,03007	62,0633	0,044641	0,185285	0,000371	5,42E-05	6,58E-06
2100	0,257132	80,5638	2,92133	61,6389	0,02614	0,392388	0,004964	0,00163	0,000442
2300	0,796549	79,8574	2,71756	60,2902	0,0167	0,710633	0,041044	0,026259	0,013788
2500	2,05501	78,1475	2,20523	54,1397	0,011174	1,07741	0,221793	0,248082	0,226669
2700	4,56691	74,3632	0,861375	30,1479	0,007437	1,03152	0,623695	1,12048	1,63757
2900	9,03888	68,9236	0,060611	3,37669	0,004842	0,388203	0,590783	1,5931	3,48218
3100	16,5454	64,1822	0,088306	4,81E-21	0,002577	0,502387	0,673554	1,62534	3,16894
3300	27,9927	57,9298	0,221247	1E-30	0,001279	0,790323	0,783142	1,55869	2,49935

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.4.

Таблиця 3.4

Теплофізичні характеристики процесу піролізу в системі «C₃H₈ + C₄H₁₀ + N₂ 2 : 2 : 1»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_p'g</i>
300	1,08905	8,38053	-3021,64	-3022,31	1,72896	16,8982	2,08604
500	1,83247	9,47011	-2585,41	-2659,38	2,97682	16,6217	2,74143
700	2,95091	11,2374	-1501,48	-1670,88	9,02535	12,8798	3,8069
900	5,30936	14,2665	925,115	570,064	12,2087	5,77669	6,48548
1100	7,46558	16,0125	2642,98	2098,77	5,84062	3,45159	9,36208
1300	9,03484	16,8399	3630	2933,72	4,46259	3,08993	10,3942
1500	10,4756	17,4639	4501,81	3662,47	4,3243	3,01966	10,9858
1700	11,8894	18,0098	5374,18	4393,75	4,42286	3,00777	11,487
1900	13,299	18,5138	6281,02	5159,81	4,67827	3,02378	11,9157
2100	14,7188	19,006	7265,43	6002,51	5,24332	3,08016	12,8474
2300	16,1743	19,5374	8436,06	7028,29	6,73554	3,26146	14,6091
2500	17,7167	20,2716	10204,2	8643,8	12,1024	4,10314	15,6712
2700	19,4458	21,63	13748,8	12018,9	22,5563	7,36401	13,2293
2900	21,5765	23,2356	18242,2	16306,4	23,3819	10,7217	13,7378
3100	24,2636	24,4021	21736,7	19543,7	18,5431	10,6227	18,5431
3300	27,7415	25,7601	26088	23564,5	25,1648	9,89039	25,1648

Проведені розрахунки вказують на співпадіння у загальному хімізмі процесу піролізу з даними одержаними для метану, однак з різними концентраціями утворених продуктів реакції.

На рис. 3.3. наведено рівноважні криві системи 1 моль CH_4 та 1 моль Ar , діапазон температур: 300 ...3278 K, тиск 0,1 МПа:

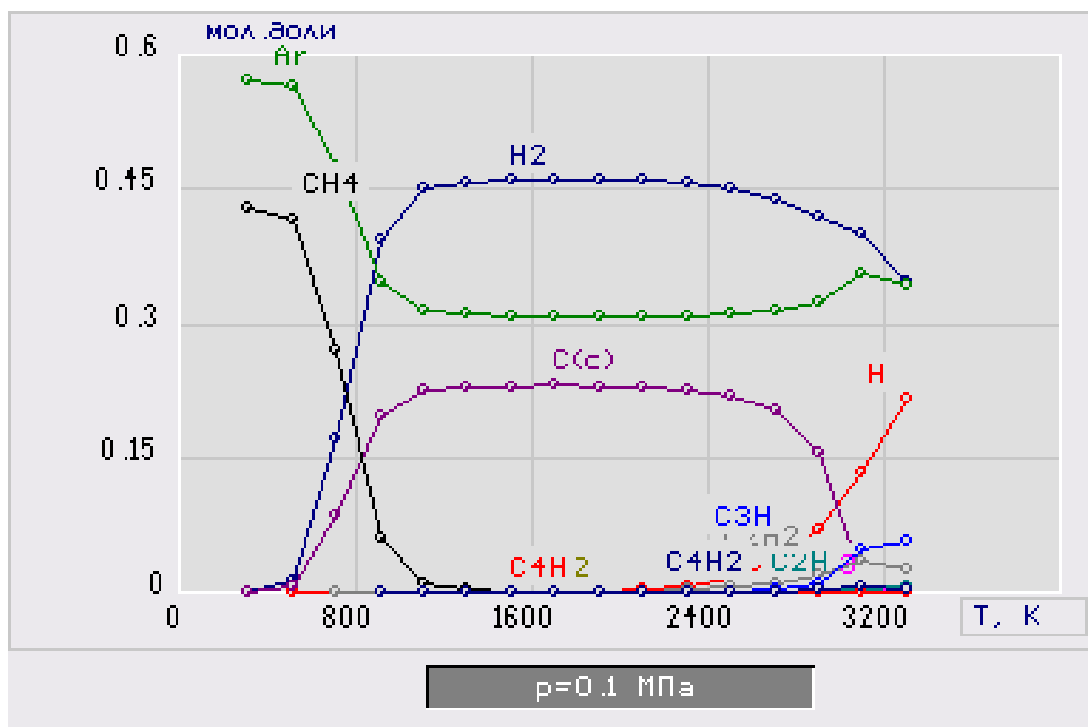


Рис. 3.3. Рівноважні криві системи “ $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 1:1”

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Рівноважний склад системи “ $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 1:1” (моль/кг)

T	H	H ₂	Ar	C(c)	CH ₄	C ₂ H ₂
300	1,93E-22	0,000905	19,2558	0,000452	14,3843	1,93E-22
500	2,68E-20	0,438779	19,2558	0,219381	14,1654	8,69E-22
700	4,04E-13	6,88962	19,2558	3,44477	10,9399	7,89E-14
900	3,66E-09	21,9597	19,2558	10,9798	3,40487	1,38E-09
1100	9,37E-07	27,6032	19,2558	13,8016	0,583156	4,06E-07
1300	4,09E-05	28,4994	19,2558	14,2496	0,135047	1,79E-05
1500	0,000654	28,6794	19,2558	14,3394	0,044701	0,000279
1700	0,005478	28,726	19,2558	14,3609	0,019176	0,002254
1900	0,029512	28,7229	19,2558	14,3511	0,009882	0,011647
2100	0,115809	28,6549	19,2558	14,2888	0,005798	0,043765
2300	0,358901	28,4477	19,2558	14,1037	0,003719	0,129596
2500	0,927127	27,9562	19,2558	13,6303	0,002513	0,318175
2700	2,06999	26,9384	19,2558	12,4351	0,001721	0,667221
2900	4,08639	25,0025	19,2558	9,28391	0,001131	1,20759
3100	7,19555	21,5404	19,2558	0,935267	0,000649	1,85831
3300	12,0306	19,3294	19,2558	6,64E-23	0,000298	1,42072

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.6.

Таблиця 3.6

**Теплофізичні характеристики процесу піролізу в системі «CH₄ + Ar
– 1:1»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>	<i>Cp'g</i>
300	0,839111	5,85826	-1071,68	1072,19	0,915227	29,7254	0,913543
500	1,40762	6,39929	-856,059	912,884	1,42034	29,4556	1,07981
700	2,15839	7,227	-349,141	473,048	4,05243	25,8492	1,29818
900	3,33891	8,40457	588,226	364,945	4,0585	19,4557	1,49121
1100	4,33896	8,97771	1152,62	836,326	2,03839	17,5841	1,54966
1300	5,1763	9,28323	1517,56	1118,65	1,71789	17,3072	1,57791
1500	5,98396	9,5262	1857,09	1377,63	1,6929	17,2521	1,60989
1700	6,78576	9,73956	2198,08	1638,51	1,72311	17,2367	1,65944
1900	7,58744	9,93487	2549,43	1909,74	1,80142	17,2315	1,73515
2100	8,39435	10,1228	2925,34	2205,08	1,98173	17,2301	1,89307
2300	9,2176	10,3184	3355,86	2553,59	2,37083	17,2318	2,23184
2500	10,0803	10,545	3900,47	3012,66	3,16955	17,2446	2,87604
2700	11,0282	10,8444	4680,57	3699,52	4,84414	17,3155	3,97258
2900	12,1567	11,3044	5972,41	4881,72	8,58159	17,6224	5,60279
3100	13,6738	12,1169	8418,25	7182,38	16,9505	18,6379	7,47743
3300	15,3566	12,6875	10241,7	8844,74	9,41316	17,8669	9,41316

Відповідно до результатів розрахунків при збільшенні температури після 2900 К в системі починає утворюватися етилен. Аргон проявляє інертні властивості, про що свідчить стала його концентрація в залежності від температури, а також у порівнянні з системою процесу піролізу де присутній азот суттєво менші значення ентропії $S_{ЕНТР}$ та ентальпії $I_{ЕНТЛ}$.

На рис. 3.4. наведено рівноважні криві системи 1 моль CH₄ та 1 моль CO₂, діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

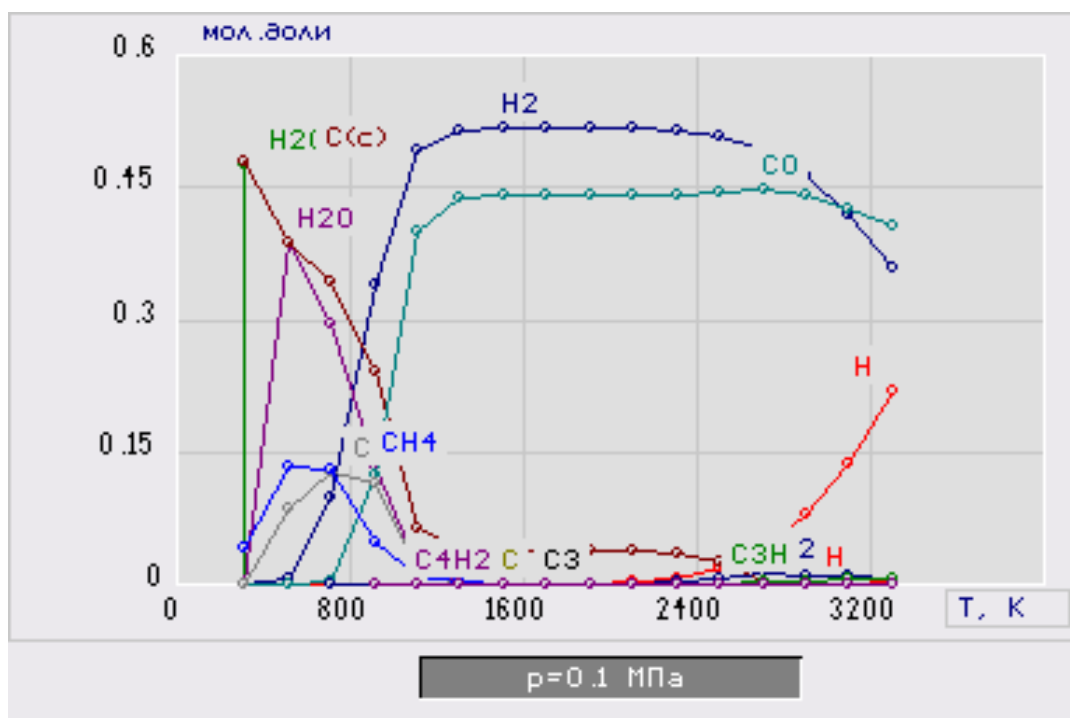


Рис. 3.4. Рівноважні криві системи “CH₄ + CO₂ 1:1”

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.7.

Таблица 3.7.

Рівноважний склад системи “CH₄ + CO₂ 1:1” (моль/кг)

<i>T</i>	<i>H</i>	<i>H₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>C(c)</i>	<i>CO₂</i>	<i>CO</i>
300	1,93E-22	0,000117	0,101883	31,8111	2,76E-05	3,39E-13
500	2,34E-20	0,324746	21,9625	22,1246	4,92401	0,000531
700	3,7E-13	5,69708	16,941	19,6594	7,30492	0,26025
900	3,9E-09	22,2788	8,84219	15,9208	7,42364	8,12161
1100	1,24E-06	34,7392	1,33612	4,54166	1,07345	28,3281
1300	5,58E-05	36,9297	0,154999	2,8665	0,074747	31,5066
1500	0,000894	37,265	0,029634	2,78076	0,009713	31,762
1700	0,007497	37,3401	0,008355	2,77649	0,002071	31,7986
1900	0,040393	37,3382	0,00309	2,75585	0,000622	31,8067
2100	0,158501	37,2476	0,001386	2,67233	0,000238	31,8092
2300	0,491123	36,97	0,000714	2,4304	0,000109	31,8101
2500	1,26815	36,3117	0,000405	1,81153	0,000057	31,8105
2700	2,82879	34,9488	0,000244	0,238164	3,29E-05	31,8106
2900	5,66463	33,5431	0,000222	1,69E-23	2,92E-05	31,8105
3100	10,2934	31,3422	0,000209	1E-30	2,78E-05	31,8103
3300	17,1195	28,0433	0,00019	1E-30	2,69E-05	31,81

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.8.

Теплофізичні характеристики процесу піролізу в системі «CH₄ + CO₂ – 1:1»

T	ν	$S_{ЕНТР}$	$I_{ЕНТЛ}$	$U_{ВН}$	Cp'	MMg	$Cp'g$
300	300	0,072252	2,96182	-9291,46	3,03954	16,1117	2,21461
500	500	1,44538	7,83672	-7502,74	2,12437	21,1186	2,25202
700	700	2,18743	8,89244	-6859,55	5,04388	20,3241	6,12509
900	900	3,72694	11,1845	-4993,11	15,0644	16,2385	14,9174
1100	1100	6,04897	14,0018	-2215,8	7,45985	14,2948	5,25878
1300	1300	7,43895	14,7113	-1378,4	2,77709	14,0296	2,73704
1500	1500	8,62035	15,0773	-867,432	2,46169	13,9843	2,47736
1700	1700	9,7785	15,3854	-375,118	2,47882	13,9725	2,49394
1900	1900	10,9343	15,666	129,572	2,58376	13,9693	2,58426
2100	2100	12,0967	15,935	667,459	2,82738	13,9705	2,77627
2300	2300	13,2814	16,2127	1278,96	3,35129	13,978	3,17588
2500	2500	14,52	16,5311	2044,07	4,42692	14,0039	3,92554
2700	2700	15,8749	16,9465	3126,52	6,68478	14,1006	5,18382
2900	2900	17,4124	17,3888	4365,47	7,01043	13,8474	7,01043
3100	3100	19,2308	17,932	5997,52	9,42049	13,4027	9,42049
3300	3300	21,4334	18,6054	8154,54	12,1679	12,8013	12,1679

Як видно з результатів розрахунку вуглець з метану у твердій формі утворюється у діапазоні температур 300 ...2500 К, причому найбільше вуглецю у твердій формі утворюється у діапазоні температур 300 ...900 К. При температурах вище 900 К вуглець з метану вступає у реакцію з киснем з утворенням СО.

На рис. 3.5 наведено порівняння ентропій процесу піролізу метану з різними інертними газами:

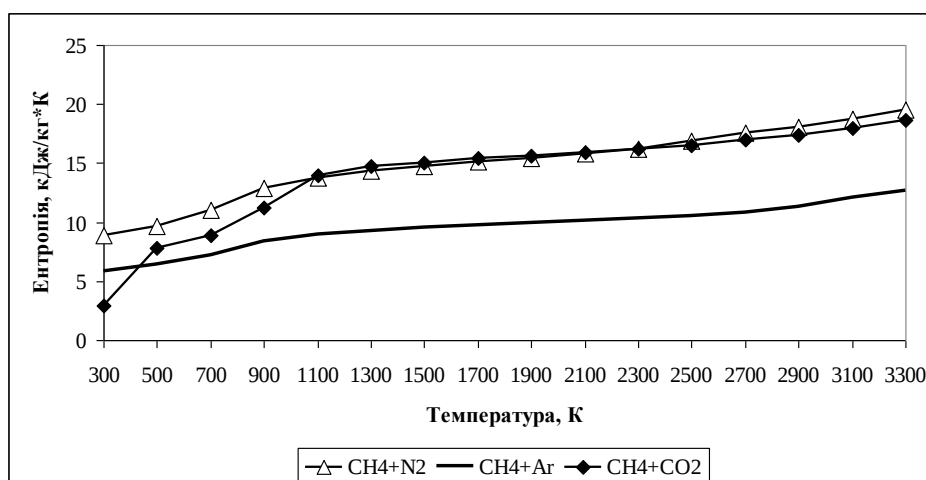


Рис. 3.5. Порівняння ентропій процесу піролізу метану з різними інертними газами у співвідношенні: CH₄ : інертний газ 1:1

З проведених розрахунків можна зазначити, що найбільш ефективним інертним газом для створення інертної атмосфери у реакційному середовищі є аргон. Однак, враховуючи його високу вартість, для підтримання інертності атмосфери можна використовувати азот, оскільки вплив на результати утворення вуглецю у твердому стані у діапазоні температур 300 ...2300 К незначний. При досягненні температур вище 2300 К слід знизити концентрацію азоту до мінімально можливих значень.

3.1.2. Процес високотемпературної очистки графіту.

Для дослідження був обраний природний графіт марки ГПМН-93 з чистотою до 94,33 %мас. з наступним складом домішок: SiO_2 – 3,05 %мас.; Al_2O_3 – 1,05 %мас.; Fe_2O_3 – 1,01 %мас.; CaO – 0,2 %мас.; MgO – 0,31 %мас.; S – 0,048 %мас.. При проведенні розрахунку було взято 0,9433 моль C , 0,0305 моль SiO_2 , 0,0105 моль Al_2O_3 , 0,0101 моль Fe_2O_3 , 0,0002 моль CaO , 0,0031 моль MgO , 0,00048 моль S та 1 моль N_2 , діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

Рівноважні криві системи наведені на рис. 3.6.

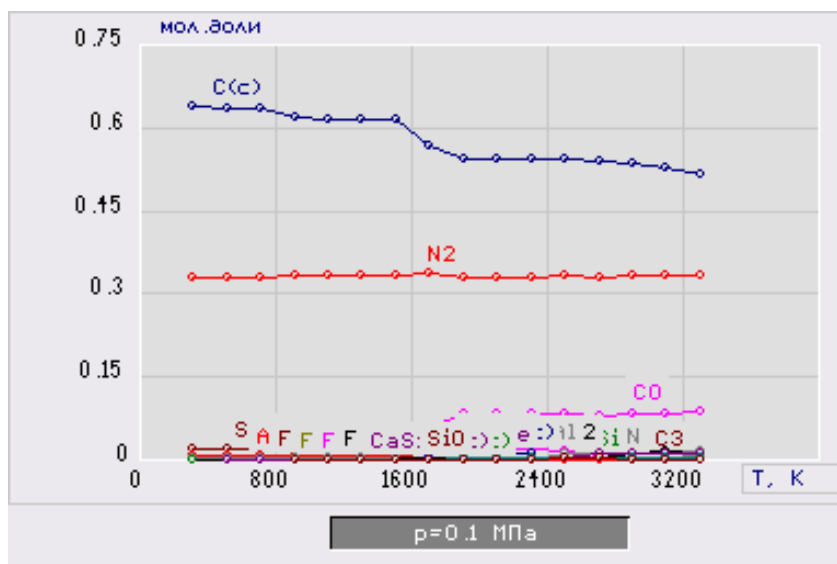


Рис. 3.6. Рівноважні криві системи «C + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + S + N_2 0,9433 : 0,0305 : 0,0105 : 0,0101 : 0,0002 : 0,0031 : 0,00048 : 1».

Для зручнішого сприйняття концентрацій домішок побудуємо графік виключивши вуглець, азот та CO (рис. 3.7).

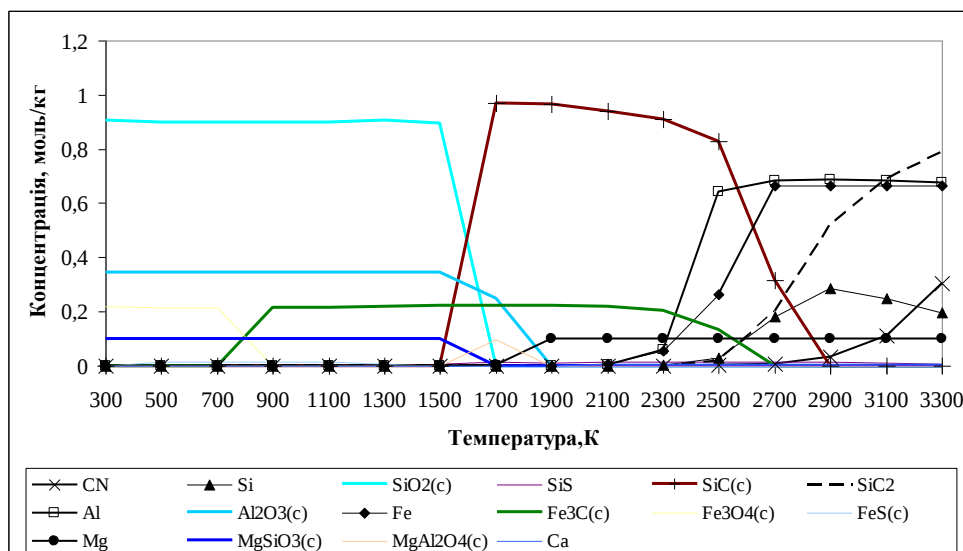


Рис. 3.7. Рівноважні криві системи «C + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + CaO + MgO + S + N₂ 0,9433 : 0,0305 : 0,0105 : 0,0101 : 0,0002 : 0,0031 : 0,00048 : 1» (без врахування вуглецю, азоту та CO).

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.9.

Таблиця 3.9.

Рівноважний склад системи «C + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + CaO + MgO + S + N₂ 0,9433 : 0,0305 : 0,0105 : 0,0101 : 0,0002 : 0,0031 : 0,00048 : 1» (моль/кг)

<i>T</i>	<i>N₂</i>	<i>C(c)</i>	<i>CO</i>	<i>CN</i>	<i>Si</i>	<i>SiO₂(c)</i>
300	16,5158	31,8558	3,59E-11	1,93E-22	1,93E-22	0,904849
500	16,5158	31,8505	4,24E-05	1,93E-22	1,93E-22	0,898249
700	16,5158	31,8428	0,015449	1,93E-22	1,93E-22	0,898249
900	16,5158	30,8556	0,690432	1E-19	1,93E-22	0,898249
1100	16,5158	30,7066	0,988257	4,38E-15	1,93E-22	0,898249
1300	16,5158	30,6927	1,00374	7,01E-12	2,11E-16	0,904845
1500	16,5158	30,6717	1,02286	1,55E-09	1,95E-10	0,895677
1700	16,5158	27,7346	2,98863	1E-07	2,27E-07	1E-30
1900	16,1687	26,6007	4,12938	2,59E-06	0,000011	1E-30
2100	16,17	26,6468	4,11041	3,56E-05	0,000245	1E-30
2300	16,202	26,7137	4,08349	0,000309	0,003171	1E-30
2500	16,5125	26,8634	4,03821	0,001956	0,028484	1E-30
2700	16,5034	27,0783	4,02613	0,009271	0,182607	1E-30
2900	16,4794	26,6359	4,10524	0,035102	0,287433	1E-30
3100	16,4178	26,0983	4,14568	0,111012	0,249027	1,15E-27
3300	16,2695	25,1775	4,15654	0,304904	0,195782	2,86E-30

Продовження Табл. 3.9

<i>T</i>	<i>SiS</i>	<i>SiC(c)</i>	<i>SiC2</i>	<i>Al</i>	<i>Al2O3(c)</i>	<i>Fe</i>	<i>Fe3C(c)</i>
300	1,93E-22	1E-30	1,93E-22	1,93E-22	0,347129	1,93E-22	1E-30
500	1,93E-22	1E-30	1,93E-22	1,93E-22	0,347129	1,93E-22	1E-30
700	1,93E-22	1E-30	1,93E-22	1,93E-22	0,347129	1,93E-22	1E-30
900	1,18E-21	1E-30	1,93E-22	1,93E-22	0,347129	9,1E-16	0,21656
1100	1,3E-12	1E-30	1,93E-22	1,93E-22	0,347129	1,46E-11	0,21661
1300	3,21E-06	1E-30	6,96E-20	7,4E-16	0,347129	1,14E-08	0,219052
1500	0,00875	1E-30	5,43E-13	1,32E-10	0,347129	1,47E-06	0,221844
1700	0,015843	0,97136	3,19E-09	3,45E-07	0,248792	5,59E-05	0,221825
1900	0,010174	0,964793	5,47E-07	5,79E-05	1,68E-28	0,000931	0,221534
2100	0,015825	0,940029	3,33E-05	0,002617	1E-30	0,008648	0,218961
2300	0,015797	0,91188	0,000986	0,060511	1E-30	0,054233	0,203766
2500	0,015749	0,829023	0,017608	0,644204	1E-30	0,264013	0,133839
2700	0,015708	0,314833	0,201436	0,684619	1E-30	0,665531	1,37E-26
2900	0,015198	5,54E-26	0,519755	0,687619	1E-30	0,665528	1E-30
3100	0,012531	1,15E-27	0,690585	0,684705	1,15E-27	0,665519	1,15E-27
3300	0,006462	2,86E-30	0,787044	0,677185	2,86E-30	0,665494	2,86E-30

Продовження Табл. 3.9

<i>T</i>	<i>Fe3O4(c)</i>	<i>FeS(c)</i>	<i>Mg</i>	<i>MgSiO3(c)</i>	<i>MgAl2O4(c)</i>	<i>Ca</i>
300	0,219198	8,73E-26	1,93E-22	0,101673	1E-30	1,93E-22
500	0,216553	0,015874	1,93E-22	0,101673	1E-30	1,93E-22
700	0,216553	0,015874	1,93E-22	0,101673	1E-30	1,93E-22
900	1E-30	0,015853	6,68E-21	0,101673	1E-30	1,93E-22
1100	1E-30	0,015701	5,45E-14	0,101673	1E-30	4,06E-20
1300	1E-30	0,008377	3,94E-09	0,101673	1E-30	1,07E-14
1500	1E-30	9,11E-29	1,37E-05	0,101659	1E-30	1,32E-10
1700	1E-30	1E-30	0,003334	2,42E-28	0,098337	7,44E-07
1900	1E-30	1E-30	0,101663	1E-30	4,15E-29	0,000926
2100	1E-30	1E-30	0,101668	1E-30	1E-30	0,006599
2300	1E-30	1E-30	0,101671	1E-30	1E-30	0,006597
2500	1E-30	1E-30	0,101672	1E-30	1E-30	0,006596
2700	1E-30	1E-30	0,101672	1E-30	1E-30	0,006586
2900	1E-30	1E-30	0,101671	1E-30	1E-30	0,006561
3100	1,15E-27	1,15E-27	0,101666	1,15E-27	1,15E-27	0,006507
3300	2,86E-30	2,86E-30	0,101656	2,86E-30	2,86E-30	0,006399

З даних розрахунків видно, що вище 1600 К частина вихідного вуглецю окислюється до CO. Азот фактично не впливає на проходження процесів.

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.10.

Таблиця 3.10

**Теплофізичні характеристики процесу очистки графіту у системі
«C + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + CaO + MgO + S+ N₂ 0,9433 : 0,0305 : 0,0105 :
0,0101 : 0,0002 : 0,0031 : 0,00048 : 1»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_p'g</i>
300	0,413305	3,463	-1836,07	-1836,33	0,868105	28,0657	1,03964
500	0,689337	3,96746	-1636,52	-1664,35	1,09949	28,0771	1,05506
700	0,96552	4,36624	-1398,47	-1453,89	1,28715	28,0696	1,10121
900	1,29905	4,85966	-1004,42	-1091,29	1,7041	28,1551	1,14742
1100	1,60135	5,16411	-701,943	-818,675	1,43207	28,0181	1,18605
1300	1,89374	5,40897	-408,561	-554,503	1,46715	28,015	1,21837
1500	2,18851	5,63026	-98,667	-274,018	0	28,0304	1,24355
1700	2,76136	6,19055	800,53	572,822	1,55988	28,049	1,26386
1900	3,22951	6,52949	1402,58	1130,3	1,53444	28,037	1,27762
2100	3,57355	6,68637	1716,1	1409,48	1,59609	28,0749	1,28859
2300	3,94076	6,85231	2081,93	1738,94	2,32702	28,161	1,31578
2500	4,52447	7,18254	2877,86	2479,37	2,79016	28,4868	1,45347
2700	5,07848	7,4615	3604,48	3152,71	4,54308	29,269	1,50295
2900	5,55822	7,67097	4187	3688,32	2,18372	29,5018	1,53879
3100	5,98116	7,81788	4627,68	4087,09	2,3405	29,5847	1,61597
3300	6,44511	7,99715	5202,58	4616,29	3,74655	29,6971	1,85524

Враховуючи, що частина речовин CO; Si; SiC₂; SiS; Al; Fe; Mg; Ca; SiO при температурах 2800 ...3200 К перебувають у газовому стані та виносяться в очисник, метод високотемпературної очистки графіту до високих ступеней чистоти має бути дієвим.

3.1.3. Процес одержання карбіду кремнію карботермічним відновленням.

В основу розрахунків покладено процес карботермічного відновлення діоксиду кремнію.

Для початку розглянемо можливість відновлення карбіду кремнію при прямому розпаді метану. На рис. 3.8. наведено рівноважні криві системи 3 моль CH₄, та 1 моль SiO₂, діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

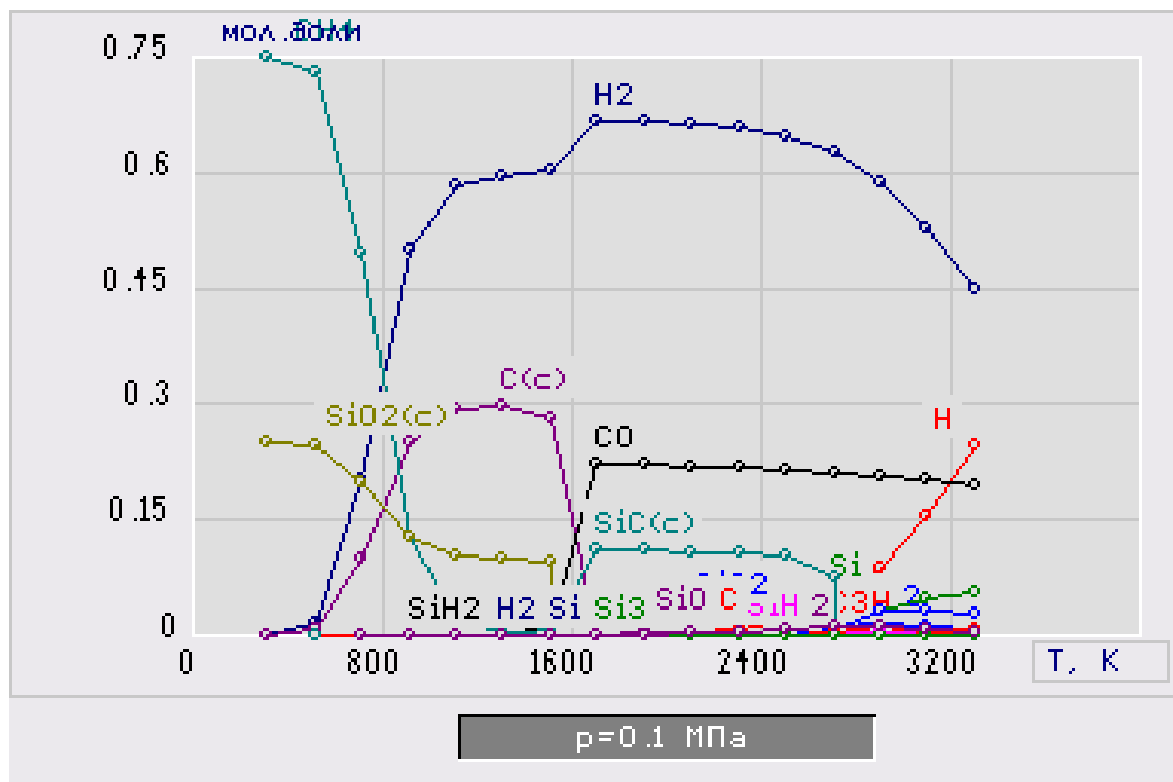


Рис. 3.8. Рівноважні криві «CH₄ + SiO₂ – 3:1»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.11.

Таблица 3.11

Рівноважний склад системи «CH₄ + SiO₂ – 3:1»

<i>T</i>	<i>H2</i>	<i>C(c)</i>	<i>CH4</i>	<i>Si</i>	<i>SiO2(c)</i>	<i>SiC(c)</i>	<i>SiC2</i>	<i>SiO</i>
300	0,001139	0,000569	27,7034	1E-30	9,24619	1,52E-21	1E-30	1E-30
500	0,555021	0,277484	27,4264	1E-30	9,24619	2,77E-17	1E-30	1E-30
700	9,34041	4,67008	23,0334	1,93E-22	9,24619	1E-30	1,93E-22	1,15E-18
900	36,8549	18,4274	9,27632	3,68E-21	9,24619	1,31E-07	1,93E-22	2,52E-12
1100	51,7753	25,8873	1,81626	1,31E-15	9,2461	9,28E-05	2,27E-20	3,37E-08
1300	54,5461	27,2306	0,430707	8,27E-12	9,23193	0,014235	2,72E-15	2,13E-05
1500	55,1239	25,8215	0,140413	5,03E-09	8,66376	0,580093	1,4E-11	0,00234
1700	55,2993	0,074069	0,046197	8,6E-07	8,72E-25	9,16787	1,21E-08	0,078304
1900	55,3088	0,178849	0,023814	3,99E-05	1E-30	9,10579	1,98E-06	0,140165
2100	55,1908	0,228819	0,013978	0,000886	1E-30	9,01973	0,000121	0,223771
2300	54,813	0,099396	0,008966	0,011421	1E-30	8,89022	0,003552	0,3282
2500	54,0128	1,01E-23	0,005537	0,107524	1E-30	8,43629	0,055248	0,540382
2700	52,412	1E-30	0,003444	0,750015	1E-30	6,18945	0,575905	0,836841
2900	49,8158	1E-30	0,001887	2,80189	1E-30	5,4E-26	2,52169	0,895083
3100	46,8748	1E-30	0,000891	4,05153	1E-30	1E-30	2,64292	0,577015
3300	42,3255	1E-30	0,000417	5,10095	1E-30	1E-30	2,53804	0,347692

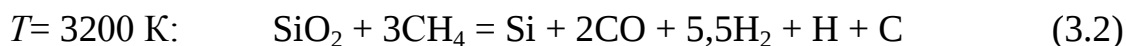
Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.12.

**Теплофізичні характеристики процесу одержання карбіду кремнію
в системі «CH₄ + SiO₂ 3 : 1»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_{pg}</i>	<i>λ</i>	<i>Pr'</i>
300	0,691038	5,55346	-10485,2	-10485,6	1,40409	16,042	2,2256	0,035406	0,701766
500	1,16324	6,42349	-10137,5	-10184,5	2,29758	15,7644	2,95096	0,070289	0,703123
700	1,88419	7,70832	-9351,42	-9459,59	6,35837	11,9958	4,18493	0,14461	0,620278
900	3,45198	9,85046	-7634,84	-7865,68	8,6642	4,83648	7,82791	0,31872	0,569291
1100	4,9014	11,1074	-6397,49	-6754,78	4,27503	2,4913	12,9605	0,448447	0,649175
1300	5,94536	11,7407	-5641,41	-6099,59	3,47929	2,13913	14,9043	0,524425	0,678559
1500	7,03779	12,4356	-4659,09	-5222,98	8,82622	2,5879	12,618	0,571117	0,615127
1700	10,4385	15,9956	1109,07	248,29	3,04183	8,55105	4,02575	0,426992	0,434907
1900	11,674	16,3408	1730,09	745,875	3,18946	8,56219	4,20088	0,469189	0,418921
2100	12,918	16,6745	2397,46	1289,06	3,53163	8,59068	4,55818	0,510438	0,38462
2300	14,1931	17,0272	3174,17	1938,84	4,36784	8,65451	5,34325	0,549377	0,342291
2500	15,5717	17,4694	4238,09	2866,62	6,82709	8,83314	6,90323	0,582535	0,317068
2700	17,4027	18,3235	6472,04	4923,94	18,6932	9,69819	9,15506	0,58998	0,326989
2900	20,409	20,0634	11324,8	9493,7	10,9728	11,8142	10,9728	0,553682	0,374085
3100	22,8748	20,8878	13800,4	11732,9	13,913	11,2676	13,913	0,582152	0,347719
3300	25,8461	21,864	16926,6	14575,5	17,4265	10,6157	17,4265	0,614644	0,351822

Основні рівняння реакцій можна написати у наступному вигляді:



Враховуючи дані попередніх досліджень доцільно розділити процес одержання карбіду кремнію на два етапи: капсулювання SiO₂ піровуглецем, та карботермічне відновлення обробленого матеріалу при $T \geq 1800 \text{ K}$. На рис. 3.10. наведено рівноважні криві системи 3 моль C, та 1 моль SiO₂, діапазон температур: 300 ... 3278 K, тиск 0,1 МПа:

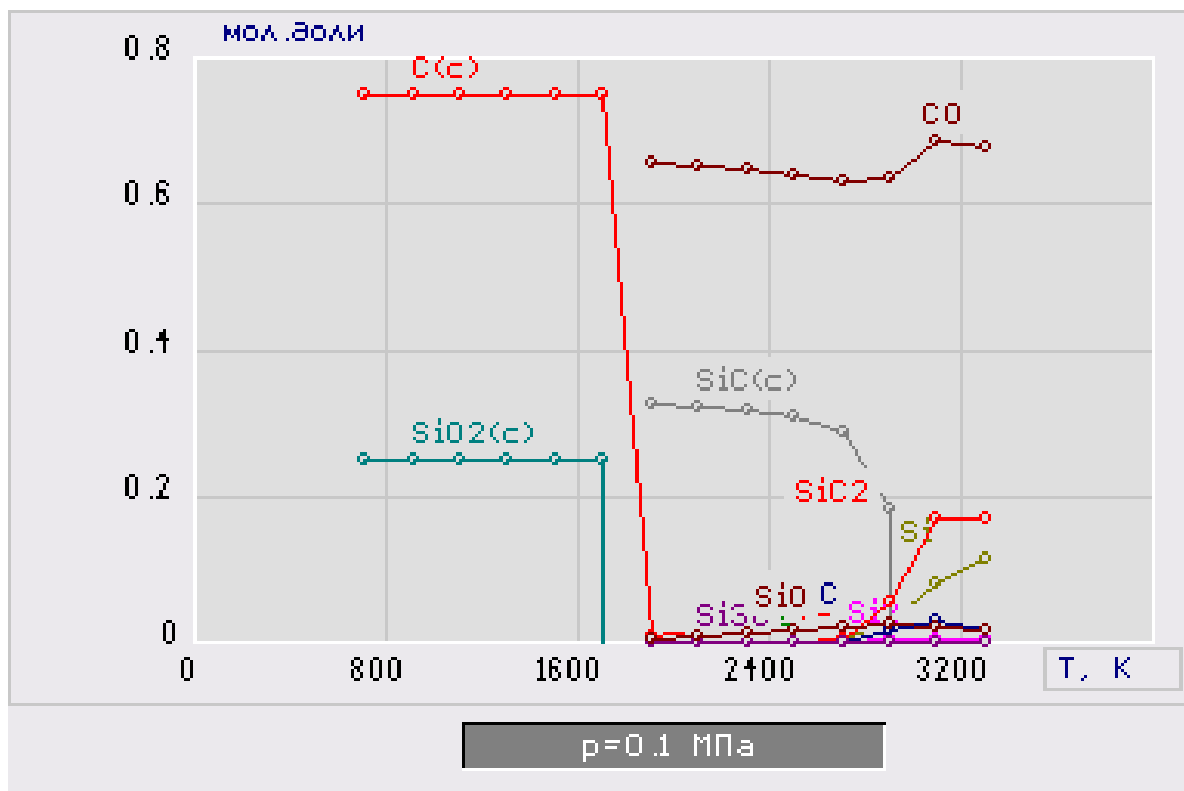


Рис. 3.10. Рівноважні криві «C + SiO₂ – 3:1»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.13.

Таблиця 3.13

Рівноважний склад системи «C + SiO₂ – 3:1»

T	C(c)	SiO ₂ (c)	CO	Si	SiC(c)	SiO
300	31,2214	10,402	1,93E-22	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
500	31,2214	10,402	1,93E-22	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
700	31,2214	10,402	1E-30	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
900	31,2214	10,402	1E-30	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
1100	31,2214	10,402	9,22E-10	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
1300	31,2214	10,402	1,19E-15	6,31E-16	1,08E-30	5,2E-13
1500	31,2214	10,402	1E-30	1,93E-22	1E-30	1,93E-22
1700	31,2214	10,402	1E-30	1,93E-22	1E-30	1E-30
1900	0,331763	1E-30	20,6445	1,12E-05	10,2443	0,157697
2100	0,519553	1E-30	20,5515	0,000249	10,1499	0,251752
2300	0,75677	1E-30	20,4344	0,003202	10,0277	0,369234
2500	1,04913	1,15E-27	20,2959	0,02729	9,83648	0,507829
2700	1,40859	1E-30	20,1393	0,171427	9,2302	0,664472
2900	1,6545	1E-30	19,968	0,92848	5,67417	0,835764
3100	5,93E-28	1E-30	20,1561	2,39445	3,44E-29	0,647577
3300	1E-30	1E-30	20,3368	3,38359	1E-30	0,466657

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.14.

**Теплофізичні характеристики процесу одержання карбіду кремнію
в системі «C+ SiO₂ 3 : 1»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_{pg}'</i>
300	0,691038	5,55346	-10485,2	-10485,6	1,40409	16,042	2,2256
500	1,16324	6,42349	-10137,5	-10184,5	2,29758	15,7644	2,95096
700	1,88419	7,70832	-9351,42	-9459,59	6,35837	11,9958	4,18493
900	3,45198	9,85046	-7634,84	-7865,68	8,6642	4,83648	7,82791
1100	4,9014	11,1074	-6397,49	-6754,78	4,27503	2,4913	12,9605
1300	5,94536	11,7407	-5641,41	-6099,59	3,47929	2,13913	14,9043
1500	7,03779	12,4356	-4659,09	-5222,98	8,82622	2,5879	12,618
1700	10,4385	15,9956	1109,07	248,29	3,04183	8,55105	4,02575
1900	11,674	16,3408	1730,09	745,875	3,18946	8,56219	4,20088
2100	12,918	16,6745	2397,46	1289,06	3,53163	8,59068	4,55818
2300	14,1931	17,0272	3174,17	1938,84	4,36784	8,65451	5,34325
2500	15,5717	17,4694	4238,09	2866,62	6,82709	8,83314	6,90323
2700	17,4027	18,3235	6472,04	4923,94	18,6932	9,69819	9,15506
2900	20,409	20,0634	11324,8	9493,7	10,9728	11,8142	10,9728
3100	22,8748	20,8878	13800,4	11732,9	13,913	11,2676	13,913
3300	25,8461	21,864	16926,6	14575,5	17,4265	10,6157	17,4265

Відповідно до результатів розрахунків після 2600 К утворюється монооксид кремнію та чистий кремній. Тому температура при якій необхідно проводити другий етап одержання карбіду кремнію 1800 ...2200 К.

3.1.4. Процес карботермічного відновлення оксиду цирконію.

В основу процесу покладена можливість відновлення вуглецем термодинамічно стійких оксидів. На прикладі цирконію за основу взята теоретична реакція:



На рис. 3.10 наведено рівноважні криві системи 1 моль ZrO₂, 1 моль CH₄ діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

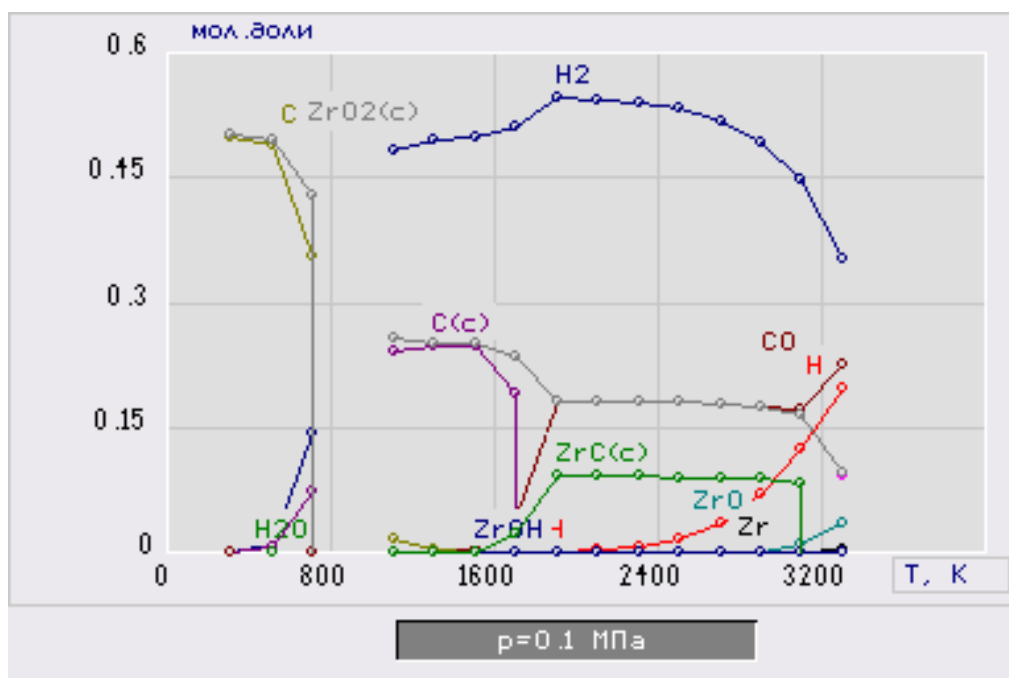


Рис. 3.10. Рівноважні криві «CH₄+ ZrO₂– 1:1»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.15.

Таблиця 3.15

Рівноважний склад системи «CH₄+ ZrO₂– 1:1»

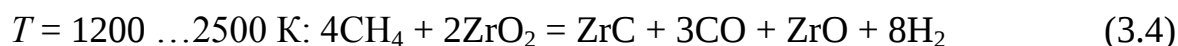
<i>T</i>	<i>H2</i>	<i>C(c)</i>	<i>CO</i>	<i>CH4</i>	<i>ZrO2(c)</i>	<i>ZrO</i>	<i>ZrC(c)</i>	<i>Zr(c)</i>
300	0,000295	0,000147	1E-30	7,17499	7,18147	1,93E-22	6,9E-23	1E-30
500	0,143746	0,071866	1E-30	7,10325	7,18147	1E-30	6,27E-20	1E-30
700	2,4191	1,20952	3,43E-13	5,96549	7,18147	1,93E-22	1E-30	1E-30
900	9,54465	4,7723	1,47E-10	2,40275	7,18147	1,93E-22	0	0
1100	13,4094	6,7047	3,61E-06	0,470399	7,18147	1,93E-22	1,96E-06	1E-30
1300	14,127	7,06204	0,000953	0,1116	7,18099	1,57E-19	0,000481	1E-30
1500	14,2758	7,05717	0,053713	0,03699	7,15457	1,26E-15	0,026903	1E-30
1700	14,3179	5,37172	1,19067	0,01473	6,58585	1,25E-12	0,595615	1E-30
1900	14,3354	1,03E-27	4,77928	0,002804	4,791	4,87E-10	2,39047	1E-30
2100	14,3208	1E-30	4,78165	0,000465	4,78935	6,94E-08	2,39211	1E-30
2300	14,2664	1E-30	4,78179	0,000106	4,78871	4,11E-06	2,39275	1E-30
2500	14,1374	1E-30	4,7815	3,05E-05	4,78812	0,000126	2,39321	1E-30
2700	13,8751	1E-30	4,7818	1,04E-05	4,78607	0,002277	2,39294	1E-30
2900	13,3981	1E-30	4,79037	3,95E-06	4,76759	0,027408	2,38434	1E-30
3100	12,6012	1E-30	4,8641	1,62E-06	4,62703	0,223648	2,31056	1E-30
3300	11,2164	1E-30	7,1742	5,43E-07	2,99284	1,13163	2,39E-29	2,94161

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.16.

**Теплофізичні характеристики процесу карботермічного відновлювання
оксиду цирконію в системі «CH₄+ ZrO₂ – 1:1»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S</i> _{ЕНТР}	<i>I</i> _{ЕНТЛ}	<i>U</i> _{ВН}	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>	<i>Cpg</i>
300	0,178974	1,70272	-8435,97	-8436,08	0,659617	16,042	2,22426
500	0,301271	2,09334	-8280,87	-8293,03	0,934807	15,7644	2,95096
700	0,487991	2,54306	-8007,68	-8035,7	2,00003	11,9958	4,18493
1100	1,26942	3,58751	-7096,63	-7189,16	1,4938	2,49122	12,9605
1300	1,53911	3,81103	-6829,65	-6948,26	1,25921	2,12754	14,9781
1500	1,7918	4,04081	-6506,03	-6649,6	1,50961	2,1495	15,1366
1700	2,19469	4,41388	-5900,41	-6081,39	6,66894	4,02474	8,45345
1900	3,02256	5,19556	-4520,96	-4775,79	1,19682	8,51328	4,198
2100	3,34492	5,3176	-4277	-4564	1,25342	8,50432	4,5692
2300	3,67399	5,43676	-4014,84	-4334,62	1,38284	8,48069	5,35252
2500	4,02006	5,56105	-3716,37	-4070,43	1,62535	8,42592	6,815
2700	4,40088	5,72484	-3289,67	-3681,16	2,06154	8,32687	9,25478
2900	4,85011	5,89821	-2803,43	-3238,58	2,92491	8,27261	12,7428
3100	5,4634	6,30236	-1591,01	-2084,8	5,40215	9,02688	15,5861
3300	7,10208	7,18511	1232,38	586,331	9,14281	14,0196	11,8098

Основні рівняння реакцій можна записати у наступному вигляді:



Враховуючи досвід з карбідом кремнію, слід розглянути можливість двох стадійного карботермічного відновлення, аналогічно 3.3.1. На рис.3.11 наведено рівноважні криві системи 1 моль ZrO₂, 2 моль С діапазон температур: 2000 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

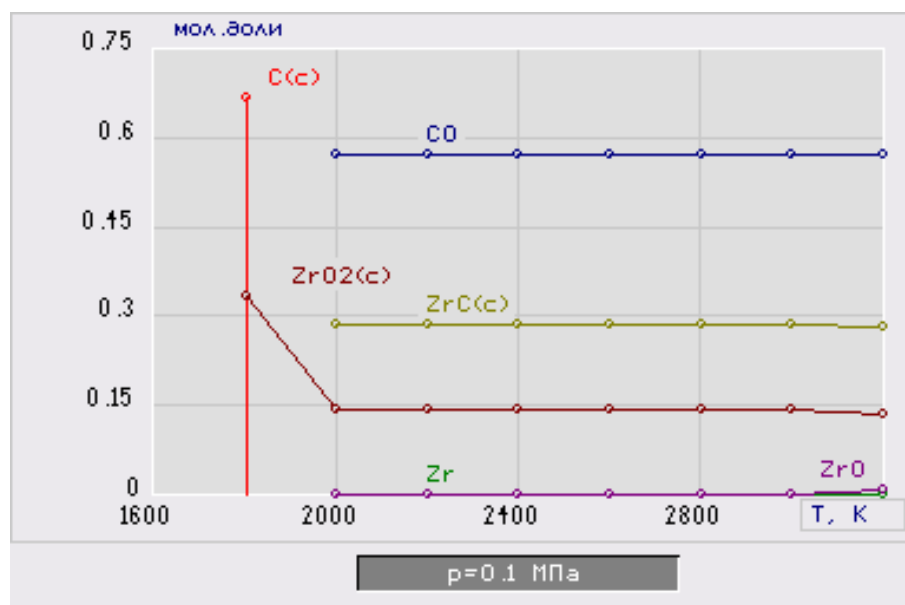


Рис. 3.11. Рівноважні криві «C+ ZrO₂ – 2:1»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.17.

Таблиця 3.17

Рівноважний склад системи «C+ ZrO₂ – 2:1»

<i>T</i>	<i>C(c)</i>	<i>CO</i>	<i>ZrO</i>	<i>ZrO₂(c)</i>	<i>ZrC(c)</i>
1800	13,593	1,93E-22	1,93E-22	6,79064	1E-30
2000	1E-30	9,06146	1,97E-09	2,25952	4,53113
2200	1E-30	9,06129	1,75E-07	2,25947	4,53117
2400	2,86E-30	9,0611	7,22E-06	2,25942	4,53121
2600	2,32E-26	9,06095	0,000166	2,25925	4,53121
2800	4,66E-25	9,0615	0,002349	2,25762	4,53052
3000	5,75E-29	9,06844	0,022785	2,24296	4,52342
3200	1E-30	9,11318	0,14591	2,15541	4,4786

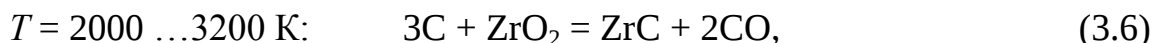
Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.18.

Таблиця 3.18

Теплофізичні характеристики процесу одержання карбіду цирконію в системі «C+ ZrO₂ – 2:1»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>	<i>Cpg'</i>
1800	0	1,77065	-6241,68	-6241,68	0	0	0
2000	1,50687	3,34984	-3212,71	-3340,94	0,756207	28,0111	1,29546
2200	1,65755	3,42222	-3060,81	-3204,1	0,762769	28,0113	1,30398
2400	1,80823	3,48887	-2907,62	-3065,98	0,769154	28,0116	1,31056
2600	1,95895	3,55073	-2753,04	-2926,47	0,777457	28,0134	1,3164
2800	2,11035	3,6206	-2565,3	-2753,87	0,810838	28,0341	1,32228
3000	2,2683	3,74891	-2187,43	-2391,72	1,01515	28,2243	1,32399
3200	2,46672	3,83432	-1921,85	-2145,54	1,86687	29,3466	1,28445

Зі збільшення вмісту вуглецю вихід карбіду цирконію має збільшуватись. Відповідно до розрахунків реакція карботермічного відновлення проходить за механізмом:



Відповідно до проведених розрахунків масове співвідношення має бути 3 молі вуглецю на 1 моль оксиду цирконію, температура другого етапу 2000 ...3200 K.

3.1.5. Процес одержання карбіду бору.

В основу розрахунків з одержання карбіду бору покладено наступне рівняння реакцій:



На рис.3.12 наведено рівноважні криві системи 1 моль B_2O_3 , 4 моль CH_4 діапазон температур: 2000 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

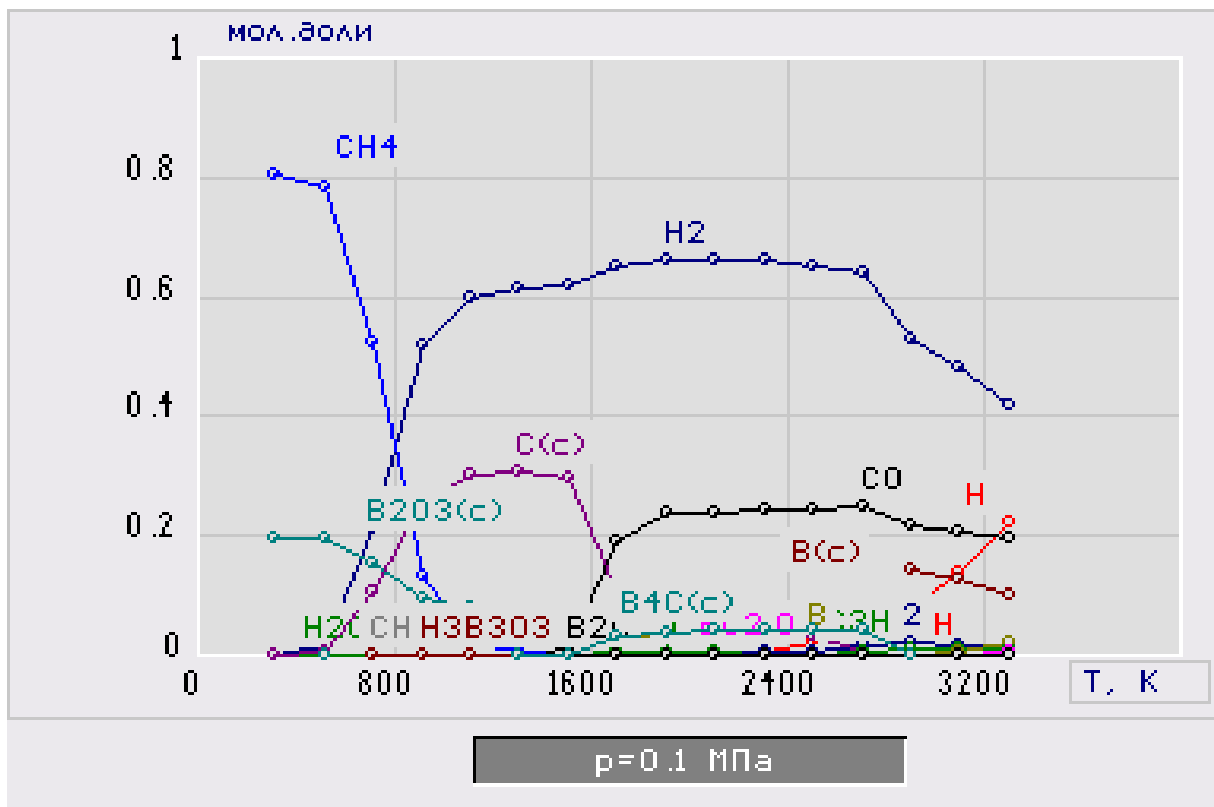


Рис. 3.12. Рівноважні криві « $\text{CH}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 - 4:1$ »

Рівноважний склад системи « $\text{CH}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 - 4:1$ » наведено у табл. 3.19

Таблиця 3.19

Рівноважний склад системи « $\text{CH}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 - 4:1$ »

T	H_2	$\text{C}(c)$	CH_4	B	$\text{B}_4\text{C}(c)$
300	0,001243	0,000621	30,2219	1,93E-22	1E-30
500	0,605477	0,30271	29,9197	1,93E-22	3,44E-20
700	10,1895	5,09463	25,1274	1,93E-22	1E-30
900	40,2053	20,1026	10,1196	1,93E-22	1E-30
1100	56,4815	28,2404	1,98131	1,92E-19	1E-30
1300	59,4952	29,7205	0,469725	1,92E-14	0,003282
1500	60,0857	28,9412	0,153552	2,52E-11	0,154414
1700	59,9668	9,65675	0,050883	7,65E-09	2,84193
1900	60,1169	5,13723	0,025269	5,9E-07	3,52613
2100	60,0586	4,6023	0,014835	1,91E-05	3,60356
2300	59,6877	4,06911	0,009524	0,000333	3,63173
2500	58,7335	3,02509	0,006446	0,003653	3,64131
2700	56,7172	0,555626	0,004424	0,028032	3,63357
2900	53,5104	4,87E-27	0,002718	0,163317	1,07E-19
3100	50,5045	1E-30	0,00129	0,648847	1E-30
3300	45,7635	1E-30	0,00057	2,24754	1E-30

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.20

Таблиця 3.20

Теплофізичні характеристики процесу одержання карбіду бору в системі

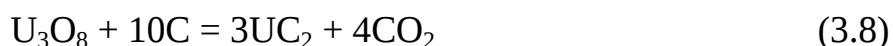
«CH₄+ B₂O₃ – 4:1»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_{pg}</i>
300	0,753859	6,03958	-11675,8	-11676,3	1,54791	16,042	2,22426
500	1,26899	7,0085	-11288,6	-11339,8	2,55532	15,7644	2,95096
700	2,05548	8,43424	-10416,5	-10534,5	7,02987	11,9958	4,18493
900	3,76579	11,0731	-8321,64	-8573,47	9,73527	4,83649	7,82797
1100	5,34702	12,4984	-6917,99	-7307,76	4,92051	2,49226	12,9599
1300	6,48565	13,2106	-6067,83	-6567,65	4,01271	2,14713	14,9765
1500	7,64627	13,9435	-5034,75	-5647,4	8,17293	2,51778	13,7654
1700	11,1443	17,4252	658,66	-260,321	83,0542	8,40985	4,54263
1900	12,998	18,3409	2262,6	1166,76	3,92224	9,0359	4,05287
2100	14,4132	18,7372	3054,74	1818,05	4,10339	9,03247	4,36662
2300	15,8441	19,1396	3940,65	2561,63	4,85932	9,05779	5,08145
2500	17,3462	19,6031	5054,55	3526,79	6,47636	9,13675	6,42564
2700	19,0161	20,2166	6653,29	4961,66	9,98457	9,35636	8,66287
2900	21,0376	21,3863	9960,16	8072,68	11,0385	9,69183	11,8107
3100	23,5581	22,287	12667,6	10538,4	16,5665	9,34395	16,1111
3300	27,0567	23,5973	16869,4	14408,2	26,4836	8,90607	21,0257

Відповідно до результатів розрахунків утворення карбіду бору відбувається з 1600 до 2700 К. Починаючи з 2700 К утворюється чистий бор.

3.1.6. Процес одержання карбіду урану.

З метою одержання карбіду урану за основу візьмемо наступні рівняння реакцій:



На рис.3.14 наведено рівноважні криві системи 1 моль UO₂, 3 моль CH₄ діапазон температур: 300 ...3278 К, тиск 0,1 МПа:

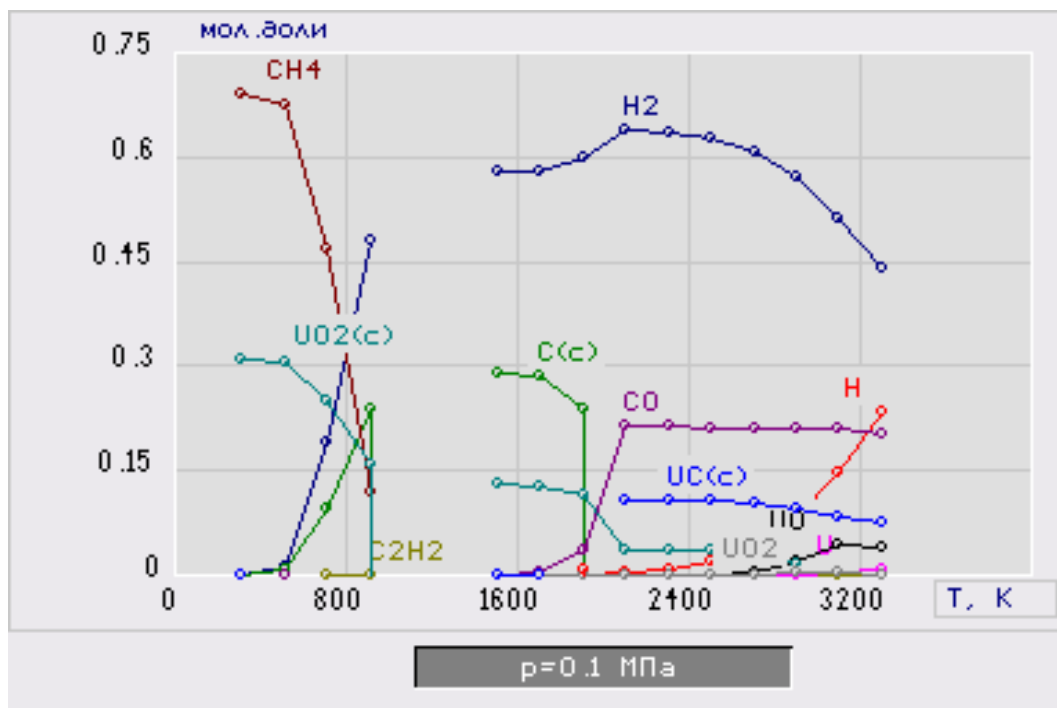


Рис. 3.13. Рівноважні криві «CH₄+ UO₂– 3:1»

Рівноважний склад системи «CH₄+ UO₂– 3:1» наведено у Табл.3.21.

Таблиця 3.21

Рівноважний склад системи «CH₄+ UO₂– 3:1»

<i>T</i>	<i>H2</i>	<i>C(c)</i>	<i>CO</i>	<i>CH4</i>	<i>UO</i>	<i>UO2(c)</i>	<i>UC(c)</i>	<i>U</i>
300	0,000302	0,000151	1,93E-22	7,33327	1E-30	3,26764	3,49E-20	1E-30
500	0,146917	0,073452	2,59E-18	7,25994	1,93E-22	3,26764	1E-30	1,93E-22
700	2,47246	1,2362	1E-30	6,09708	1,93E-22	3,26764	1E-30	1,93E-22
900	9,75571	4,87783	9,26E-17	2,4555	1,93E-22	3,26764	1E-30	1,93E-22
0	13,705	6,8525	1,11E-09	0,480877	1,67E-18	3,26764	0	6,54E-20
0	14,4386	7,21925	1,6E-09	0,114095	2,11E-11	3,26764	3,14E-17	3,7E-10
1500	14,5906	7,29275	0,001562	0,037943	4,17E-12	3,26685	0,000783	8,16E-15
1700	14,6319	7,23566	0,052697	0,016244	1,29E-09	3,24128	0,026362	2,67E-12
1900	14,6385	5,75405	0,890915	0,007925	1,2E-07	2,8221	4E-24	2,57E-10
2100	14,6264	1E-30	4,87551	0,002301	7,21E-06	0,829588	2,43802	2,12E-08
2300	14,5807	1E-30	4,88523	0,000446	0,000252	0,82414	2,44296	1,45E-06
2500	14,4516	1E-30	4,88888	0,000112	0,004824	0,81706	2,44273	4,96E-05
2700	14,1837	1E-30	4,90763	0,000034	0,058183	0,762318	2,42497	0,000999
2900	13,6813	1E-30	5,05677	1,09E-05	0,483945	0,379659	2,27617	0,012758
3100	12,8361	1E-30	5,28128	6,2E-06	1,04574	4,62E-28	2,05154	0,067799
3300	11,5863	1E-30	5,38946	4,77E-06	1,07452	1E-30	1,94262	0,214612

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.22.

**Теплофізичні характеристики процесу одержання карбиду урану в
системі «CH₄+ UO₂ – 3:1»**

T	ν	$S_{ЕНТР}$	$I_{ЕНТЛ}$	U_{BH}	Cp'	MMg	Cpg	λ	Pr'
300	0,182922	1,62088	-4091,74	-4091,85	0,470988	16,042	2,22426	0,035409	0,701291
500	0,307917	1,9058	-3978,31	-3990,74	0,712599	15,7644	2,95096	0,070449	0,70195
700	0,498756	2,2798	-3750,13	-3778,76	1,77812	11,9958	4,18493	0,145104	0,618725
900	0,913758	2,86755	-3279,3	-3340,41	2,39438	4,83648	7,82791	0,319137	0,568745
1500	1,82465	3,53791	-2524,54	-2670,74	0,974297	2,05525	15,8181	0,645172	0,637382
1700	2,07836	3,67135	-2310,73	-2482,12	1,29257	2,12635	15,9149	0,965758	0,471715
1900	2,45738	3,95464	-1794,39	-2001,57	5,43137	3,52057	10,18	1,27046	0,303162
2100	3,41632	4,79081	-133,739	-426,869	1,0604	8,50358	4,58348	1,03521	0,241104
2300	3,75465	4,89237	89,7557	-237,039	1,19752	8,48635	5,35279	1,95301	0,158356
2500	4,11069	5,00366	357,13	-4,91641	1,52237	8,52488	6,74845	3,71248	0,111239
2700	4,52022	5,14945	737,177	335,068	2,4745	9,3274	8,27504	6,05454	0,091722
2900	5,14023	5,47518	1652,11	1190,93	6,26004	15,4021	6,79396	5,76354	0,105078
3100	5,92638	5,80424	2633,16	2097,52	3,75519	21,1816	6,49784	5,69014	0,128174
3300	6,71184	6,07501	3500,68	2890,14	5,00372	21,0228	8,19655	6,95497	0,13943

Відповідно до розрахунків можна записати наступне рівняння реакцій:



На рис. 3.15 наведено рівноважні криві системи 1 моль U₃O₈, 10 моль CH₄ діапазон температур: 300 – 3278 К, тиск 0,1 МПа:

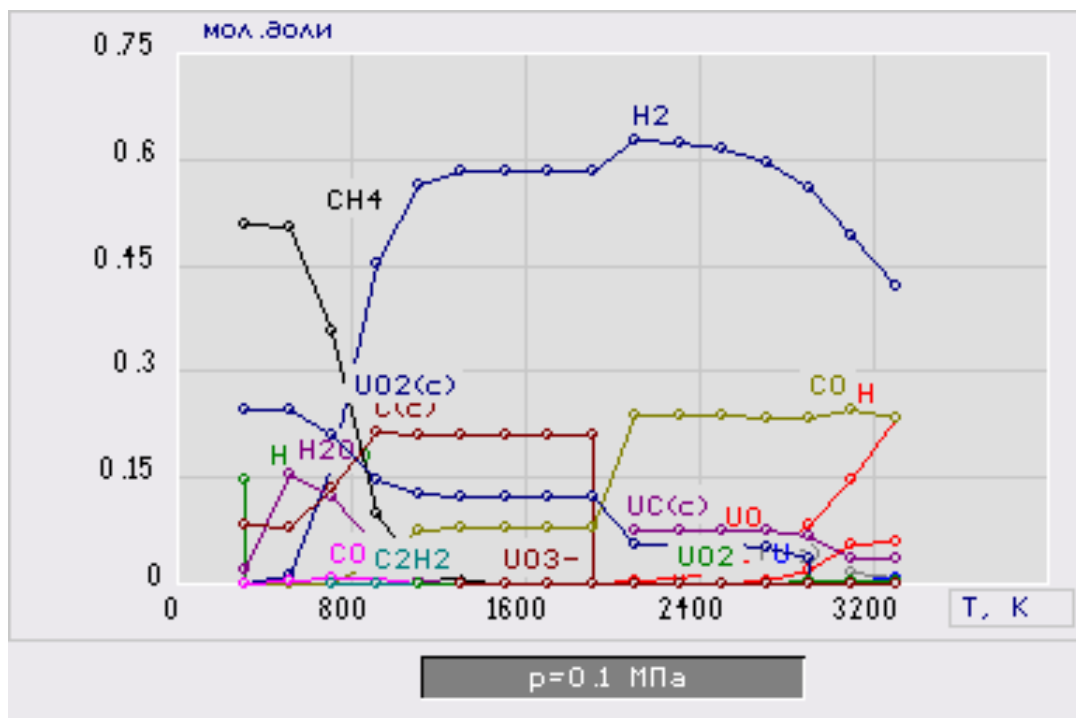


Рис. 3.14. Рівноважні криві «CH₄+ U₃O₈ – 10:1»

Рівноважний склад системи «CH₄+ UO₂ – 3:1» наведено у Табл.3.23.

Таблиця 3.23

Рівноважний склад системи «CH₄+ U₃O₈ – 10:1»

<i>T</i>	<i>C(c)</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>U(c)</i>	<i>UO₂(c)</i>	<i>UC(c)</i>
300	1,04375	0,000272	7,88E-13	6,50394	1E-30	3,13122	1E-30
500	1,02414	0,150098	0,000026	6,47627	1E-30	3,13122	1E-30
700	2,02851	2,49046	0,016896	5,3847	1E-30	3,13122	1E-30
900	4,58388	9,69034	0,644423	2,15019	1E-30	3,13122	1E-30
1100	5,19056	14,082	1,90366	0,434171	1E-30	3,13122	1E-30
1300	5,37481	14,8725	2,06835	0,103228	1E-30	3,13122	1E-30
1500	5,4289	15,0233	2,08398	0,034326	1E-30	3,13122	1E-30
1700	5,44395	15,0626	2,08651	0,014743	1E-30	3,13122	1E-30
1900	5,44045	15,0671	2,08713	0,007601	1E-30	3,13122	1E-30
2100	1E-30	15,0521	5,71214	0,002439	1E-30	1,31857	1,81262
2300	1E-30	15,005	5,72337	0,000473	1E-30	1,31233	1,81832
2500	1E-30	14,8701	5,72741	0,000119	1E-30	1,30479	1,81824
2700	1E-30	14,59	5,7468	0,000036	1E-30	1,24769	1,80001
2900	1E-30	14,0652	5,90017	1,15E-05	1E-30	0,850468	1,64703
3100	1E-30	13,1517	6,56353	5,61E-06	0,45633	1,67E-29	0,983595
3300	1E-30	11,8307	6,58936	4,06E-06	0,217385	1E-30	0,957167

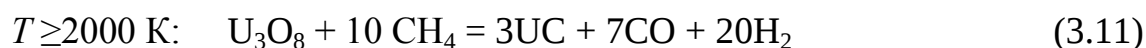
Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.24.

Таблиця 3.24

Теплофізичні характеристики процесу одержання карбиду урану в системі «CH₄+ U₃O₈ – 10:1»

<i>T</i>	<i>ν</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Ср'</i>	<i>ММg</i>	<i>Срг</i>
300	0,168151	1,64537	-4467,83	-4467,94	1,22401	16,1117	2,21461
500	0,360284	2,2032	-4264,37	-4278,92	0,75791	16,406	3,47011
700	0,572993	2,59508	-4025,43	-4058,33	1,85012	13,2166	8,0553
900	1,02956	3,25704	-3492,53	-3561,38	3,193	7,2264	26,2034
1100	1,51677	3,75227	-3005,33	-3115,9	1,51377	5,55587	11,8972
1300	1,84417	3,95096	-2768,71	-2910,83	1,02852	5,27064	6,71995
1500	2,1383	4,09439	-2568,32	-2739,65	0,994637	5,20707	6,39481
1700	2,42666	4,22018	-2367,26	-2567,37	1,02097	5,18957	6,57678
1900	2,71418	4,33652	-2157,96	-2386,79	1,07804	5,18813	6,91552
2100	3,63744	5,10582	-613,726	-925,828	1,11981	9,15486	4,25566
2300	3,99763	5,21294	-378,013	-725,956	1,26176	9,13576	4,95782
2500	4,37623	5,33007	-96,5919	-482,026	1,60048	9,16882	6,2373
2700	4,81054	5,48301	302,075	-125,86	2,58936	9,94048	7,69593
2900	5,46297	5,80837	1216,4	726,262	6,5287	15,8241	6,53905
3100	6,5189	6,29304	2662,77	2073,58	4,10981	25,5196	5,25145
3300	7,38254	6,58884	3610,5	2938,95	5,50284	26,3474	6,32862

Відповідно до розрахунків можна записати наступне рівняння реакцій:



Відповідно до результатів розрахунків процес карботермічного відновлення оксидів урану до карбіду розпочинається після 2000 К.

3.1.7. Процес нанесення піровуглецевого покриття на різні моделі мікротвелів.

Оскільки в Інституті газу НАН України немає ліцензії для роботи з ядерними матеріалами дослідження обмежилися нанесенням піровуглецевого покриття на модель мікротвелу (МТ).

Серед найбільш наближених моделей мікротвелу за дисперсністю та фізичними властивостями були обрані наступні речовини: SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , WO_3 , W, Fe (у вигляді нержавіючої сталі). Порівняльна характеристика розміру частинок та густини наведено у Табл. 3.25.

Таблиця 3.25

Фізичні властивості моделей мікротвелу

Речовина	Розмір частинок, мм	ρ , г/см ³	Температура плавлення, К
UO_3 (прототип)	0,2-0,6	10,97	2443–3133
SiO_2	0,2-0,315	2,65	1983
Dy_2O_3	0,315-0,630	7,80	2681
WO_3	-	7,16	1746
W	-	19,25	3695
Gd_2O_3	$\leq 0,600$	7,41	2693
Sm_2O_3	0,400-0,500	8,35	2608
Fe (у вигляді нержавіючої сталі)	-	7,87	1811

Для визначення можливості хімічної взаємодії між моделями МТ з метою обрання найбільш хімічно нейтральний речовин проведені термодинамічні розрахунки взаємодії даних речовин з вуглеводневими газами під час високотемпературного піролізу.

Використовуючи досвід попередніх досліджень наукової групи, для уникнення технологічної проблеми інтенсивного сажеутворення під час процесу піролізу вуглеводневих газів у систему додається азот.

На рис. 3.15 наведено рівноважні криві системи 1 моль SiO_2 , 4 моль CH_4 та 0,5 моль N_2 , діапазон температур: 1075 ...3000 К, тиск 0,1 МПа.

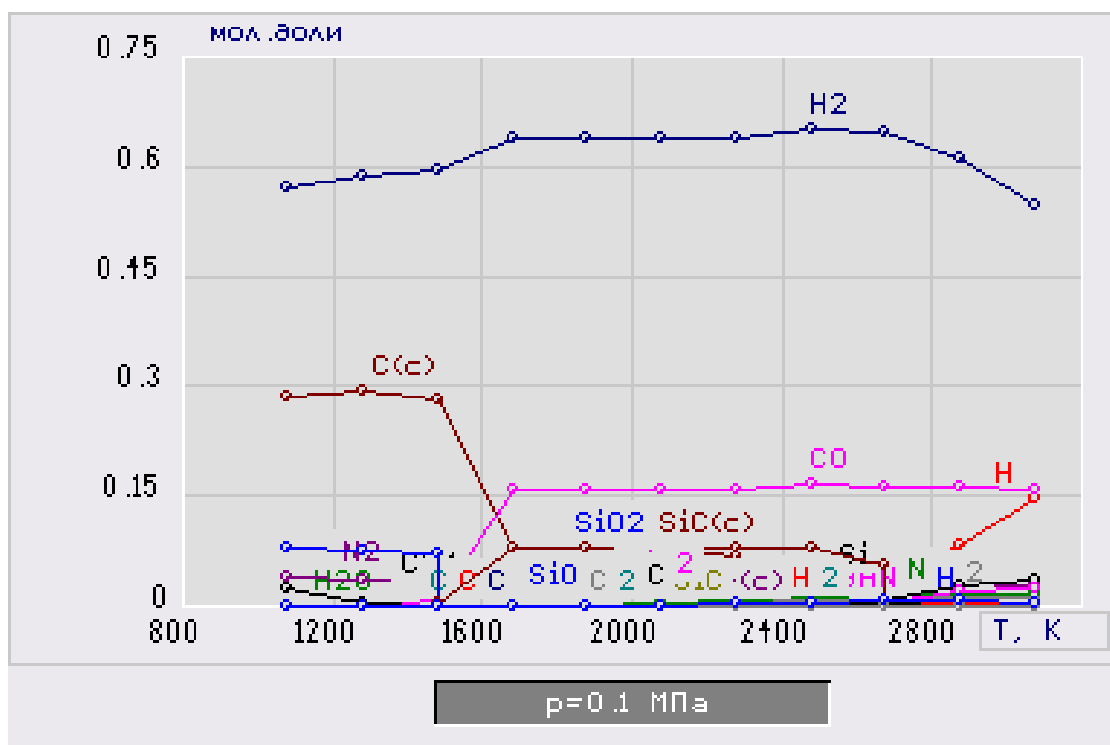


Рис. 3.15. Рівноважні криві системи « $\text{SiO}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4 : 0,5$ »

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.26.

Таблиця 3.26

Рівноважний склад системи « $\text{SiO}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4 : 0,5$ » (моль/кг)

T	H	H_2	N_2	C	CO	CH_4	HCN	SiO_2	SiC
1075	8,26E-07	53,4157	3,61854	26,7099	0,00122	2,19701	0,00031	7,23547	1E-30
1275	4,34E-05	56,8183	3,60306	28,3611	0,047233	0,496828	0,003118	7,21227	1E-30
1475	0,000776	57,4911	3,61281	27,4559	0,852148	0,156839	0,016393	6,80847	0,426131
1675	0,007687	57,6661	3,59256	7,20059	14,4088	0,053763	0,057297	5,75E-26	7,17974
1875	0,043411	57,6415	3,54495	7,18604	14,3671	0,027132	0,151918	1E-30	7,13326

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.27.

**Основні розрахункові теплофізичні характеристики системи «SiO₂ :
CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_p'g</i>
1075	5,29462	12,1511	-4618,26	-5000,87	4,65929	4,126	7,88443
1275	6,46343	12,8316	-3823,14	-4318,34	3,57058	3,68847	8,71813
1475	7,62	13,4884	-2912,72	-3520,69	7,54777	3,92784	8,46524
1675	10,5638	16,4294	1782,71	914,359	3,20292	8,24782	4,20692
1875	11,8328	16,7995	2439,33	1444,21	3,38752	8,26938	4,33738
2075	13,1087	17,1605	3152,45	2029,92	3,80241	8,32483	4,66002
2275	14,4124	17,5529	4006,9	2754,54	4,97566	8,47872	5,40208
2475	15,8056	18,1274	5377,37	3987,21	9,99172	9,21116	6,72937
2675	17,5843	18,9861	7595,26	6032,81	16,9689	10,2382	8,91487
2875	20,2695	20,4486	11634,4	9817,69	11,0795	11,793	11,0795
3075	22,7028	21,2826	14117,8	12067,6	13,9198	11,2614	13,9198

Як показує даний розрахунок, після 1075 К метан розкладається на вуглець та водень, після 1675 SiO₂ вступає у реакцію з утвореним вуглецем з відновленням до SiC. Азот суттєво не впливає на хімічний склад системи. З цього можна зробити висновок, що SiO₂ доцільно використовувати як модель мікротвєлу для нанесення низькотемпературного та високотемпературного піровуглецевого покриття.

На рис. 3.16 наведено рівноважні криві системи 1 моль Dy₂O₃, 4 моль CH₄ та 0,5 моль N₂, діапазон температур: 300 ...3000 К, тиск 0,1 МПа.

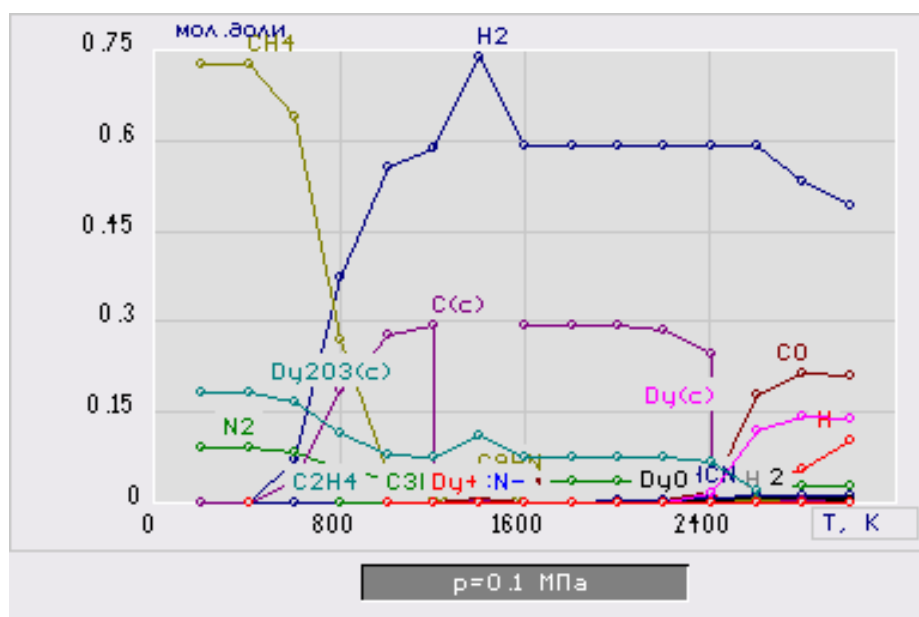


Рис. 3.16 Рівноважні криві системи «Dy₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.28.

Таблиця 3.28

Рівноважний склад системи «Dy₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5» (моль/кг)

<i>T</i>	<i>H</i>	<i>H₂</i>	<i>N₂</i>	<i>C</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>HCN</i>	<i>Dy</i>	<i>Dy₂O₃</i>
200	1,93E-22	2,6E-07	1,11054	5,47E-05	1,93E-22	8,86523	1,93E-22	1E-30	2,21628
400	1,93E-22	0,017505	1,10984	0,009856	1,93E-22	8,85542	5,32E-17	1E-30	2,21628
600	1,47E-16	0,963375	1,10859	0,484649	1E-30	8,38055	2,12E-10	1E-30	2,21628
800	2,88E-11	7,25088	1,10831	3,62881	1,78E-12	5,23632	4,17E-07	1E-30	2,21628
1000	3,71E-08	15,1917	1,10952	7,59738	8,05E-12	1,26782	3,07E-05	1E-30	2,21628
1200	3,53E-06	17,2191	1,10997	8,60976	6,66E-11	0,255033	0,000444	1E-30	2,21628
1400	7,76E-05	14,5313	0,647465	1E-30	2,65E-09	1,33335	0,050081	1E-30	2,21628
1600	0,000992	17,6683	1,10477	8,82514	1,91E-06	0,027533	0,011412	1,27E-06	2,21627
1800	0,006541	17,6808	1,09387	8,8117	0,000128	0,013041	0,03319	8,53E-05	2,21623
2000	0,029702	17,6471	1,07142	8,74316	0,003788	0,007196	0,077162	0,002519	2,21501
2200	0,102829	17,5404	1,02989	8,49972	0,060426	0,004405	0,151496	0,040184	2,19605
2400	0,293178	17,2755	0,941587	7,20787	0,615479	0,002806	0,256645	0,409273	2,01022
2600	0,773252	16,6732	0,731124	4,71E-23	5,00297	0,001467	0,346369	3,32625	0,54048
2800	1,69975	16,3179	0,824878	1E-30	6,5987	0,000671	0,374507	4,37843	1,17E-29
3000	3,24622	15,499	0,820054	1E-30	6,58142	0,000363	0,404167	4,35169	1E-30

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

3.29.

Таблиця 3.29

Основні розрахункові теплофізичні характеристики системи

«Dy₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>
200	0,165886	1,98856	-4849,24	-4841,1	0,605821	2,00796
400	0,332051	2,41561	-4724,32	-4732,78	0,687245	2,2917
600	0,521636	2,78201	-4539,4	-4565,64	1,34847	3,03493
800	0,904611	3,40636	-4096,6	-4153,35	3,05904	4,53378
1000	1,46093	4,02594	-3545,72	-3648,26	2,01494	7,20785
1200	1,8543	4,30753	-3239,05	-3378,4	1,26426	8,50964
1400	2,03508	4,6199	-2518,57	-2678,74	3,12417	16,2229
1600	2,5028	4,64746	-2767,08	-2970,72	1,172	9,51676
1800	2,81826	4,78774	-2528,8	-2763,95	1,21697	9,82805
2000	3,1349	4,92092	-2275,78	-2542,54	1,33648	10,3188
2200	3,466	5,06737	-1967,63	-2267,26	1,90742	11,2455
2400	3,91198	5,35267	-1307,42	-1650,02	5,61521	10,9798
2600	5,24616	6,46531	1500,17	1035,71	17,3387	6,83152
2800	6,13978	6,89807	2648,89	2100,28	2,69639	8,5397
3000	6,78429	7,11604	3281,9	2670,89	3,69465	11,7702

Як показує даний розрахунок, розкладення метану проходить аналогічно з попереднім процесом, після 2600 К Dy₂O₃ починає активно

вступати у реакцію з утвореним вуглецем з відновленням до Du . Реакція з азотом аналогічна з попереднім процесом. З цього можна зробити висновок, що Du_2O_3 доцільно використовувати як модель мікротвелу для нанесення для нанесення низькотемпературного та високотемпературного піровуглецевого покриття.

На рис. 3.17 наведено рівноважні криві системи 1 моль WO_3 , 4 моль CH_4 та 0,5 моль N_2 , діапазон температур: 300 ...3000 К, тиск 0,1 МПа.

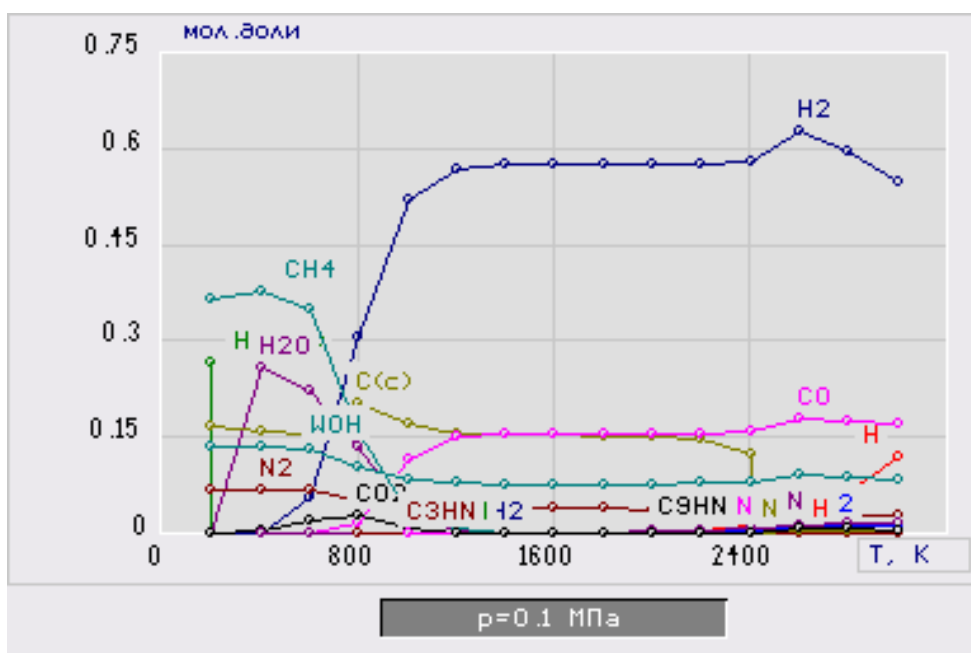


Рис. 3.17 Рівноважні криві системи « $WO_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0.5$ »

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.30.

Таблица 3.30

Рівноважний склад системи « $WO_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0.5$ » (моль/кг)

T	H	H_2	N_2	C	CO	CH_4	HCN	WOH
600	2,48E-16	1,38243	1,61528	3,79558	0,004079	8,64933	3,06E-10	3,22441
800	4,55E-11	9,7551	1,61504	6,47779	0,469396	5,09851	5,84E-07	3,22441
1000	5,9E-08	20,5705	1,61627	6,71928	4,57947	1,24735	4,32E-05	3,22441
1200	5,69E-06	23,5904	1,61664	6,33941	6,29578	0,253363	0,000627	3,22441
1400	0,000142	24,0469	1,61515	6,40444	6,42843	0,071488	0,004035	3,22441
1600	0,001593	24,1406	1,60919	6,42104	6,44426	0,027264	0,016099	3,22441
1800	0,010494	24,1482	1,59381	6,39361	6,44737	0,012908	0,046821	3,22441
2000	0,047635	24,0948	1,56211	6,29987	6,44823	0,007121	0,108869	3,22441
2200	0,164598	23,9369	1,50348	6,03786	6,44853	0,004369	0,21383	3,22441
2400	0,462122	23,5508	1,37866	5,00312	6,44865	0,002861	0,362594	3,22441
2600	1,09834	22,6347	1,01666	8,94E-21	6,4487	0,001878	0,491548	3,22441
2800	2,32407	21,912	1,00259	1E-30	6,44869	0,001011	0,55693	3,22441
3000	4,43099	20,7511	1,00364	1E-30	6,44866	0,000553	0,611714	3,22441

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл. 3.31.

Таблиця 3.31

Основні розрахункові теплофізичні характеристики системи «WO₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>
200	0,228177	2,98248	-4125,66	-4114,47	1,0321	0,611826
400	0,67123	4,50329	-3656,43	-3673,52	0,880596	0,859728
600	1,04077	4,98286	-3413,98	-3466,34	1,81298	1,77099
800	1,68161	5,86007	-2790,27	-2895,76	4,66952	4,52018
1000	2,72255	7,08475	-1691,29	-1882,38	4,68221	4,75869
1200	3,50338	7,59978	-1135,22	-1398,52	1,74537	1,72777
1400	4,12169	7,8394	-824,982	-1149,38	1,46799	1,41845
1600	4,71838	8,03494	-532,078	-915,994	1,47485	1,43004
1800	5,31143	8,21189	-231,499	-674,666	1,5392	1,47191
2000	5,90576	8,38013	88,1093	-414,429	1,67346	1,55382
2200	6,50761	8,55197	449,178	-113,392	1,9867	1,73496
2400	7,12969	8,75915	926,835	302,435	3,02012	2,0965
2600	7,79676	9,11369	1816,6	1126,33	2,70655	2,70655
2800	8,54794	9,34602	2444,75	1680,97	3,64169	3,64169
3000	9,44093	9,64088	3301,12	2450,85	5,0018	5,0018

Як показує даний розрахунок оксид вольфраму реагує з воднем, який утворився у результаті термічного розкладу метану, з утворенням гідроксиду. Оскільки змінюється склад речовини, це унеможливилює використання оксиду вольфраму у якості моделі мікротвелу.

На рис. 3.18 наведено рівноважні криві системи 1 моль W, 4 моль CH₄ та 0,5 моль N₂, діапазон температур: 300 ... 3000 К, тиск 0,1 МПа.

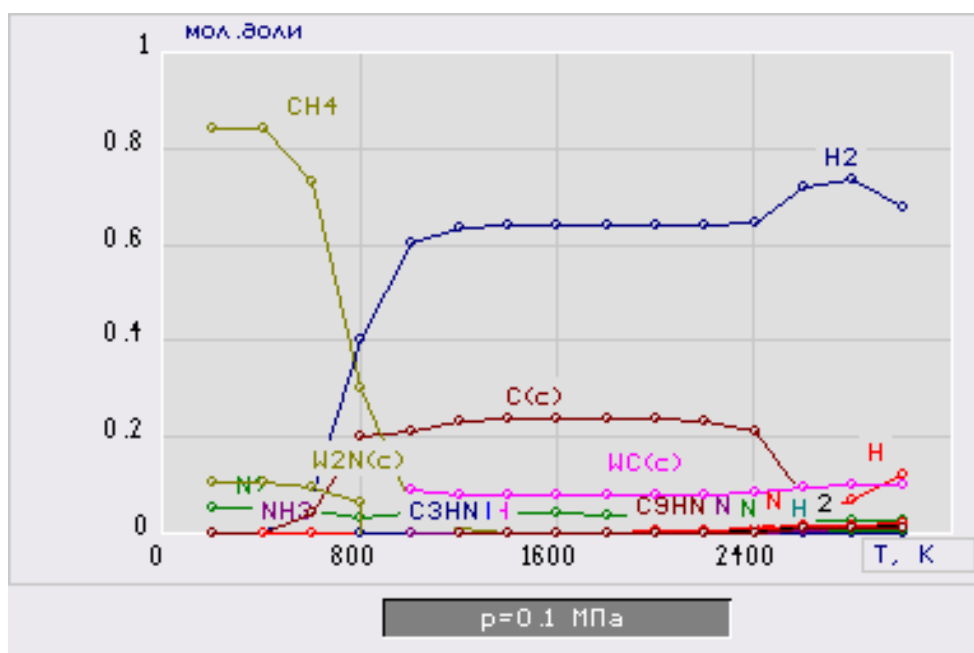


Рис. 3.18 Рівноважні криві системи «W : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.32.

Таблица 3.32

Рівноважний склад системи «W : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5» (моль/кг)

T	H	H ₂	N ₂	C	CH ₄	HCN	W ₂ N	WC
200	1,93E-22	4,36E-07	0,961322	6,78E-05	15,2849	1,93E-22	1,90685	1E-30
400	1,93E-22	0,029334	0,960454	0,016034	15,2689	6,4E-17	1,90685	1E-30
600	2,43E-16	1,61677	0,958901	0,812043	14,4728	2,55E-10	1,90685	1E-30
800	4,81E-11	12,2887	0,958533	6,14855	9,13615	5,05E-07	1,90685	1E-30
1000	6,4E-08	26,1926	1,91297	9,28523	2,1859	0,000053	2,53E-29	3,8137
1200	6,09E-06	29,688	1,91374	11,0307	0,439712	0,000765	1E-30	3,8137
1400	0,000153	30,3176	1,91202	11,3417	0,124341	0,004929	1E-30	3,8137
1600	0,001711	30,4626	1,90478	11,4021	0,047471	0,019676	1E-30	3,8137
1800	0,011278	30,4841	1,88599	11,3791	0,022485	0,057225	1E-30	3,8137
2000	0,051204	30,426	1,84727	11,2672	0,01241	0,133037	1E-30	3,8137
2200	0,177007	30,2422	1,77569	10,9452	0,007618	0,261201	1E-30	3,8137
2400	0,497442	29,789	1,62351	9,67495	0,004997	0,44253	1E-30	3,8137
2600	1,184	28,6645	1,1521	3,04675	0,003325	0,596296	2,86E-30	3,8137
2800	2,50284	27,5984	0,958736	4,34E-21	0,001879	0,659363	1E-30	3,8137
3000	4,79999	26,2847	0,962581	1E-30	0,001038	0,73143	1E-30	3,8137

Основні теплофізичні характеристики даної системи наведені у Табл. 3.33.

Основні теплофізичні характеристики системи «W : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

T	v	$S_{ЕНТР}$	$I_{ЕНТЛ}$	$U_{ВН}$	C_p'	MMg
200	0,270155	2,95452	-1479,98	-1466,72	0,694403	2,10285
400	0,540784	3,4475	-1335,51	-1349,28	0,819888	2,41124
600	0,850731	3,92728	-1091,79	-1134,59	1,93422	3,22413
800	1,48922	4,88859	-408,393	-501,814	4,89239	4,96
1000	2,51885	6,01084	580,594	403,808	3,06374	7,20785
1200	3,19707	6,4207	1026,35	786,074	1,76052	8,50964
1400	3,76671	6,67369	1354,16	1057,7	1,58033	9,05171
1600	4,31518	6,88441	1669,78	1318,67	1,58893	9,51676
1800	4,85903	7,07502	1993,59	1588,16	1,65879	9,82851
2000	5,40391	7,25664	2338,61	1878,78	1,81088	10,333
2200	5,95669	7,44345	2731,17	2216,22	2,17292	11,4867
2400	6,53118	7,67289	3260,25	2688,27	3,39402	13,0734
2600	7,1544	8,09556	4322,6	3689,19	8,09252	12,1198
2800	7,87095	8,44299	5254,33	4551,05	4,00079	14,8669
3000	8,74643	8,76933	6202,15	5414,43	5,57711	21,0764

Як показує даний розрахунок вольфрам у діапазоні температур з 200 до 1000 К реагує з азотом з утворенням нітриду, а після температури 1000 К реагує з вуглецем який утворився у результаті термічного розкладу метану, з утворенням карбіду вольфраму. Оскільки змінюється склад речовини, це унеможлиблює використання вольфраму у якості моделі мікротвелу.

На рис. 3.19 наведено рівноважні криві системи 1 моль Gd₂O₃, 4 моль CH₄ та 0,5 моль N₂, діапазон температур: 300 ...3000 К, тиск 0,1 МПа.

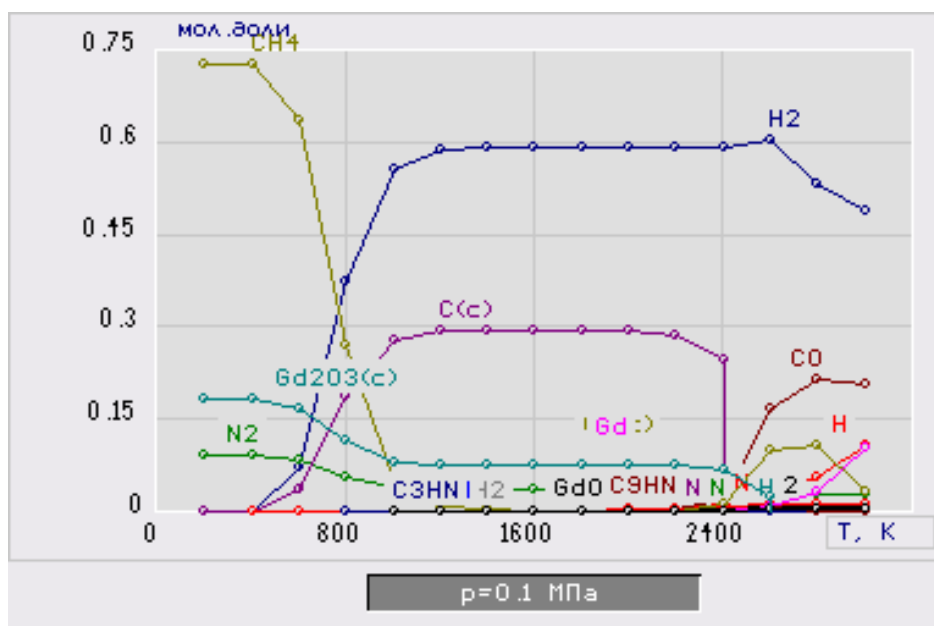


Рис. 3.19. Рівноважні криві системи «Gd₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.34.

Таблиця 3.34

Рівноважний склад системи «Gd₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5» (моль/кг)

<i>T</i>	<i>H₂</i>	<i>N₂</i>	<i>C</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>HCN</i>	<i>Gd</i>
200	2,66E-07	1,13578	5,59E-05	1,93E-22	9,06671	1,93E-22	1E-30
400	0,017903	1,13507	0,01008	1,93E-22	9,05668	5,44E-17	3,33E-22
600	0,98527	1,13379	0,495664	1E-30	8,57102	2,16E-10	1E-30
800	7,41568	1,13349	3,71129	1E-30	5,35532	4,27E-07	1E-30
1000	15,537	1,13474	7,77005	1E-30	1,29663	3,14E-05	1E-30
1200	17,6104	1,1352	8,80543	5,04E-11	0,260829	0,000454	1E-30
1400	17,9838	1,13418	8,98991	3,04E-08	0,073757	0,002924	1E-30
1600	18,0699	1,12988	9,0257	3,86E-06	0,028159	0,011671	1E-30
1800	18,0826	1,11873	9,01194	0,000162	0,013338	0,033945	3,46E-29
2000	18,0482	1,09577	8,94136	0,004381	0,007359	0,078915	0,001603
2200	17,939	1,05331	8,68993	0,064781	0,004502	0,15494	0,033045
2400	17,6679	0,963042	7,3768	0,624447	0,002862	0,262484	0,35894
2600	17,0181	0,723994	1,65E-22	4,72917	0,001526	0,354509	2,85534
2800	16,6631	0,839742	1E-30	6,67752	0,000662	0,384546	3,35739
3000	15,7447	0,835945	1E-30	6,63622	0,000329	0,415253	0,415582

Основні теплофізичні характеристики даної системи наведені у Табл.

3.35.

Таблиця 3.35

**Основні розрахункові теплофізичні характеристики процесу
піролізу в системі «Gd₂O₃ : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»**

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>Cp'</i>	<i>MMg</i>
200	0,169656	2,04747	-4909,94	-4901,62	0,595466	2,00796
400	0,339597	2,4681	-4786,84	-4795,48	0,681844	2,2917
600	0,533492	2,83513	-4601,48	-4628,32	1,3622	3,03493
800	0,92517	3,46927	-4151,66	-4209,69	3,11505	4,53378
1000	1,49414	4,10026	-3590,64	-3695,51	2,0504	7,20785
1200	1,89644	4,38664	-3278,75	-3421,28	1,28577	8,50964
1400	2,23435	4,57446	-3035,3	-3211,15	1,18588	9,05171
1600	2,55968	4,75261	-2768,5	-2976,77	1,18059	9,5167
1800	2,88233	4,89395	-2528,41	-2768,9	1,22686	9,8256
2000	3,20645	5,02852	-2272,75	-2545,59	1,3556	10,2876
2200	3,54721	5,17823	-1957,69	-2264,34	1,96318	11,0085
2400	4,01177	5,46208	-1300,14	-1651,48	5,70318	10,1451
2600	5,3488	6,56266	1474,91	1001,36	16,1929	6,09594
2800	6,52847	7,14384	3024,6	2441,27	5,03332	5,72472
3000	7,78786	7,657	4518,74	3817,34	10,8853	4,65846

Як показує даний розрахунок, розкладення метану проходить аналогічно з попереднім процесом, після температури 2600 К Gd₂O₃ починає активно вступати у реакцію з утвореним вуглецем з відновленням до Gd.

Реакція з азотом аналогічна з попереднім процесом. З цього можна зробити висновок, що Gd_2 доцільно використовувати як модель мікротвелу для нанесення для нанесення низькотемпературного та високотемпературного піровуглецевого покриття.

На рис. 3.20 наведено рівноважні криві системи 1 моль Sm_2O_3 , 4 моль CH_4 та 0,5 моль N_2 , діапазон температур: 300 ...3000 K, тиск 0,1 МПа.

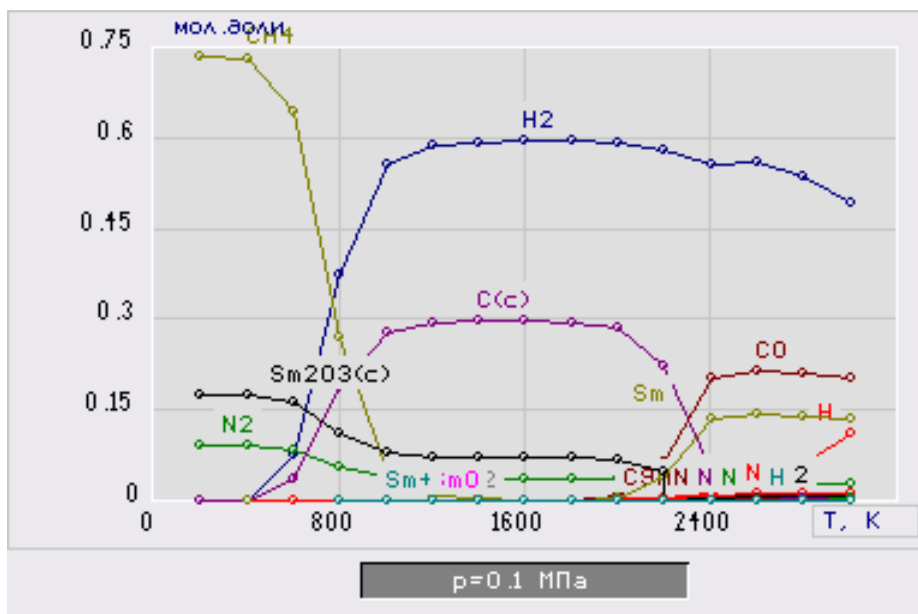


Рис. 3.20. Рівноважні криві системи « $Sm_2O_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0.5$ »

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.36.

Таблиця 3.36

Рівноважний склад системи « $Sm_2O_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0.5$ » (моль/кг)									
T	H	H_2	N_2	C	CO	CH_4	HCN	Sm	Sm_2O_3
200	1,93E-22	2,86E-07	1,21889	0,00006	1E-30	9,73013	1,93E-22	1,93E-22	2,32156
400	1,93E-22	0,019213	1,21812	0,010818	1,93E-22	9,71937	5,84E-17	2E-14	2,32156
600	1,61E-16	1,05736	1,21675	0,531932	1,93E-22	9,19816	2,32E-10	1E-30	2,32156
800	3,16E-11	7,95829	1,21643	3,98284	1E-30	5,74718	4,58E-07	5,87E-21	2,32156
1000	4,07E-08	16,6738	1,21777	8,33859	7,83E-11	1,39151	3,37E-05	1,31E-11	2,32156
1200	3,88E-06	18,899	1,21826	9,44973	8,79E-08	0,279914	0,000487	6E-08	2,32156
1400	9,71E-05	19,2997	1,21716	9,64769	1,86E-05	0,079154	0,003138	1,24E-05	2,32155
1600	0,001089	19,3921	1,21256	9,68514	0,000991	0,030217	0,012525	0,000661	2,32123
1800	0,007185	19,4058	1,20059	9,65017	0,021371	0,014289	0,036428	0,01425	2,31443
2000	0,032922	19,3689	1,17595	9,35151	0,248953	0,007744	0,08469	0,165962	2,23854
2200	0,121661	19,2486	1,13037	7,33556	2,06041	0,004158	0,166263	1,37315	1,63426
2400	0,394985	18,9267	1,03351	1,62695	6,95951	0,002033	0,281438	4,63767	1,55E-30
2600	0,943868	18,3985	0,89812	4,53E-23	6,96179	0,001215	0,370584	4,639	1E-30
2800	1,99595	17,81	0,887286	1E-30	6,96257	0,000648	0,415712	4,63775	1E-30
3000	3,79993	16,8556	0,885787	1E-30	6,96304	0,000349	0,448956	4,63397	1E-30

Основні теплофізичні характеристики даної системи наведені у Табл. 3.37.

Таблиця 3.37

Основні розрахункові теплофізичні характеристики системи:

« $\text{Sm}_2\text{O}_3 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4 : 0.5$ »

T	ν	$S_{\text{ЕНТР}}$	$I_{\text{ЕНТЛ}}$	$U_{\text{ВН}}$	C_p'	MMg
200	0,18207	2,15989	-5031,85	-5022,92	0,652719	2,00796
400	0,364446	2,62049	-4897,08	-4906,36	0,744658	2,2917
600	0,572528	3,02042	-4695,15	-4723,95	1,47977	3,03493
800	0,992866	3,70708	-4208,12	-4270,41	3,36815	4,53378
1000	1,60346	4,3907	-3600,24	-3712,78	2,23355	7,20785
1200	2,03521	4,70479	-3258,08	-3411,04	1,42118	8,50964
1400	2,39784	4,91572	-2985,09	-3173,81	1,29586	9,05144
1600	2,7472	5,08915	-2725,3	-2948,83	1,31475	9,50114
1800	3,09853	5,25219	-2448,07	-2706,6	1,5266	9,49268
2000	3,50911	5,46997	-2032,05	-2330,65	3,11987	7,37432
2200	4,42122	6,12774	-635,031	-1017,24	14,596	2,96419
2400	6,48114	7,59022	2685,66	2118,06	2,37972	1,64671
2600	7,08366	7,79716	3201,59	2574,45	2,1635	2,1635
2800	7,75678	7,98428	3707,57	3014,48	2,95065	2,95065
3000	8,54792	8,22411	4404,08	3634,24	4,07526	4,07526

Як показує даний розрахунок, розкладення метану проходить аналогічно з попереднім процесом, після температури 2400 К Sm_2O_3 починає активно вступати у реакцію з утвореним вуглецем з відновленням до Sm. Реакція з азотом аналогічна з попереднім процесом. З цього можна зробити висновок, що Sm доцільно використовувати як модель мікротвелу для нанесення низькотемпературного та високотемпературного піровуглецевого покриття.

На рис. 3.21 наведено рівноважні криві системи 1 моль Fe, 4 моль CH_4 та 0,5 моль N_2 , діапазон температур: 300 ... 3000 К, тиск 0,1 МПа.

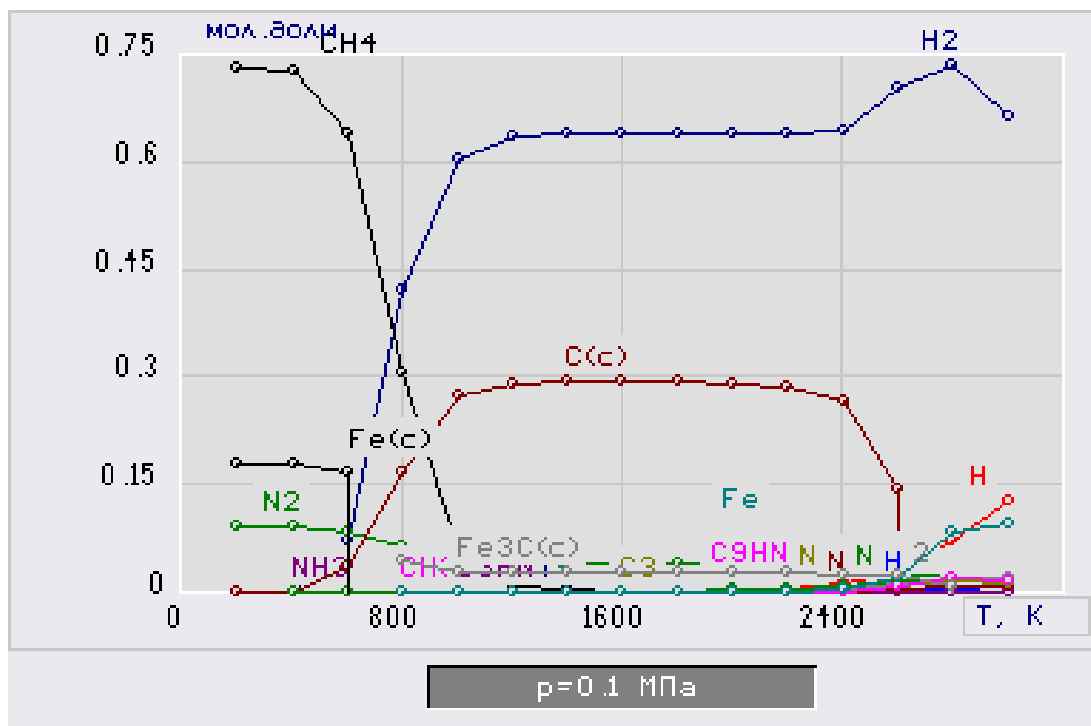


Рис. 3.21. Рівноважні криві системи «Fe : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3.38.

Таблиця 3.38

Рівноважний склад системи «Fe : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5» (моль/кг)

T	H	H ₂	N ₂	C	HCN	Fe	Fe ₃ C
200	1,93E-22	8,81E-07	3,75748	0,000185	1,93E-22	7,40476	1E-30
400	1,93E-22	0,059228	3,75511	0,033347	1,8E-16	7,40476	1E-30
600	4,96E-16	3,25954	3,75087	1,63979	7,16E-10	7,40476	1E-30
800	9,74E-11	24,5331	3,74991	9,80968	1,41E-06	2,31E-23	2,46825
1000	1,26E-07	51,4006	3,75403	23,2372	0,000104	6,41E-13	2,46825
1200	0,000012	58,26	3,75553	26,6625	0,001501	1,94E-09	2,46825
1400	0,000299	59,4954	3,75216	27,2728	0,009673	5,6E-07	2,46825
1600	0,003357	59,7801	3,73795	27,3912	0,038612	3,49E-05	2,46824
1800	0,022131	59,8222	3,70107	27,3465	0,112298	0,000787	2,46799
2000	0,100491	59,7082	3,6251	27,1298	0,261073	0,009373	2,46513
2200	0,34755	59,3473	3,48462	26,5181	0,512583	0,070421	2,44478
2400	0,979045	58,4568	3,18599	24,1277	0,868416	0,377217	2,34252
2600	2,35159	56,2375	2,26101	11,5211	1,17006	1,58232	1,94081
2800	5,10203	53,4983	1,50295	7,09E-28	1,2167	6,00106	0,467884
3000	9,84885	50,7102	1,50198	1E-30	1,35093	7,40457	4,1E-27

Основні теплофізичні характеристики даної системи наведені у Табл. 3.39.

Теплофізичні характеристики процесу піролізу в системі «Fe : CH₄ : N₂ = 1 : 4 : 0.5»

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>
200	0,561267	6,07132	-2372,06	-2344,52	1,36353	2,00796
400	1,12348	7,03872	-2088,6	-2117,21	1,60695	2,2917
600	1,76494	7,98377	-1608,35	-1697,14	3,83181	3,03493
800	3,06071	9,99986	-167,082	-359,086	9,59618	4,53378
1000	4,94301	11,9256	1543,79	1196,87	6,04241	7,20785
1200	6,27395	12,7354	2424,65	1953,14	3,48546	8,50964
1400	7,39182	13,2365	3073,92	2492,16	3,13023	9,05171
1600	8,46813	13,7389	3826,59	3137,57	3,14711	9,51669
1800	9,53551	14,116	4467,21	3671,6	3,27964	9,82669
2000	10,6062	14,4758	5150,71	4248,2	3,60418	10,3106
2200	11,7023	14,8537	5945,11	4933,46	4,50472	11,3083
2400	12,8924	15,3524	7095,93	5966,85	7,72322	12,165
2600	14,3851	16,3572	9622,52	8348,97	19,7836	10,1628
2800	16,873	17,8529	13655,5	12147,9	23,7954	8,68718
3000	19,0866	18,7112	16131	14412	11,3339	11,3339

Як показує даний розрахунок Fe у діапазоні температур з 800 до 2400 К реагує з вуглецем який утворився у результаті термічного розкладу метану, з утворенням карбіду феруму. Оскільки змінюється склад речовини, це унеможлиблює використання феруму у якості моделі мікротвелу.

Можна зазначити, що у якості моделі мікротвелу доцільно використовувати SiO₂, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃. Подальше відновлення вуглецем даних матеріалів (включаючи також оксид вольфраму) до карбідів або чистих елементів представляє інтерес для спецметалургії, оскільки висока чистота вуглецю утвореного з газової фази та максимальних контакт фаз: «серцевина-піровуглець» забезпечує як високу чистоту утворених речовин так і їх раціональне використання.

3.2. Методика розрахунку теплового балансу типового реактору ЕТПШ для проведення високотемпературних ендотермічних процесів.

Створення адекватної методики розрахунку дозволить прогнозувати потужність необхідну для проведення конкретного процесу та проводити удосконалення реактору з ЕТПШ.

Спрощений вигляд формули розрахунку для найбільш поширеного типу реактору з ЕТПШ (електрод встановлений у реакційну зону) можна записати наступним чином (даний розрахунок має в основі рівняння теплового балансу реакторів з ЕТПШ, основні засади якого розроблені О.П. Кожаном [267] та В.О. Богомоловим [248]):

$$Q_{0розр.} = Q_{ГФПШ1} + Q_{ГФПШ2} + Q_{енд.} + Q_{ТФПШ} + Q_{mi}, \quad (3.12)$$

де $Q_{0розр.}$ – розрахункова кількість необхідної кількості введеної теплоти; $Q_{ГФПШ1}$ – розрахункова теплота витрачена на нагрівання газової фази псевдозрідженого шару (псевдозріджуючого агенту); $Q_{ГФПШ2}$ – розрахункові втрати теплоти зі скидною газовою фазою ПШ; $Q_{ТФПШ}$ – розрахункові втрати теплоти на нагрівання твердої фази псевдозрідженого шару (ТФПШ); $Q_{енд.}$ – теплота необхідна на покриття ендотермічних ефектів реакції; Q_{mi} – розрахункові втрати теплоти через теплоізоляцію реактора;

При розрахунку моделі проведення ендотермічного процесу в реакторі ЕТПШ необхідно провести попередні розрахунки для визначення температури реакції $T_{реакц.}$, яка буде прийматися за середню температуру у реакційній зоні.

$$Q_{ГФПШ1} = G_{ГФПШ} \cdot \rho_{ГФПШ}(T) \cdot C_{ГФПШ}(T) \cdot (T_{реакц.} - T_{ГФПШ0}) \cdot k, \quad (3.13)$$

де $G_{ГФПШ}$ – прогнозована витрата ГФПШ, $C_{ГФПШ}(T)$ – теплоємність ГФПШ в залежності від температури процесу, $T_{ГФПШ0}$ – початкова температура газової фази, $\rho_{ГФПШ}(T)$ – густина ГФПШ в залежності від температурау процесу, k – коефіцієнт переведення кДж/год у Вт.

$$Q_{ГФПШ2} = G_{ГФПШ} \cdot \rho_{ГФПШ}(T) \cdot C_{ГФПШ}(T) \cdot T_{реакц.}, \quad (3.14)$$

$$Q_{енд.} = \sum G_{реак. n} \cdot \rho_n(T) \cdot \Delta U(T)_{реак. n} \cdot k,$$

або

$$Q_{енд.} = G_{p.1} \cdot \rho_{p.1}(T) \cdot \Delta U(T)_{p.1} + G_{p.2} \cdot \rho_{p.2}(T) \cdot \Delta U(T)_{p.2} + \dots + G_{p. n} \cdot \rho_{p. n}(T) \cdot \Delta U(T)_{p. n} \cdot k, \quad (3.15)$$

де G_p – прогнозована витрата початкового реагенту, ΔU – тепловий ефект реакції, яка має проводитися у реакторі ЕТПШ, ρ_p – густина початкового реагенту, індекс n – назва реагенту. У випадку використання ЕТПШ для

нагрівання газу чи ТФПШ витрати теплоти дане рівняння виключається з загальної моделі.

Перевірка розмірностей:

$$Q_{\text{ТФПШ}} = \frac{m_{\text{ТФПШ}} \cdot C_{\text{ТФПШ}}(T) \cdot (T_{\text{реакц.}} - T_{\text{ТФПШ0}})}{\tau} \cdot k \quad (3.16)$$

де $m_{\text{ТФПШ}}$ – 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.

$$Q_{\text{mi}} = \frac{T_{\text{реакц.}} - T_{\text{зс0}}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}}, \quad (3.17)$$

де $T_{\text{зс0}}$ – температура зовнішньої стінки реактору у початкових умовах, L_i – товщина шару теплоізоляції, λ_i – теплопровідність матеріалу теплоізоляції, F_i – площа поверхні шару теплоізоляції, індекс i – вказує на шар теплоізоляції.

У випадку, якщо реактор охолоджується водою, розрахункові втрати теплоти з водою, що охолоджує реактор $Q_{\text{ов}}$, можна описати наступним рівнянням:

$$Q_{\text{ов}} = G_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{в1}} - T_{\text{в0}}), \quad (3.18)$$

де $G_{\text{в}}$ – прогнозована витрата води, $\rho_{\text{в}}$ – густина води, $C_{\text{в}}$ – теплоємність води, $T_{\text{в0}}$ – початкова температура води, $T_{\text{в1}}$ – температура води на виході з реактору. Перевірка розмірностей аналогічна з 3.13.

Загальний вигляд формули розрахунку теплового балансу для типового реактору ЕТПШ для проведення високотемпературних ендотермічних процесів виглядає наступним чином:

$$\begin{aligned} Q_{\text{0розрах.}} = & (G_{\text{ГФПШ}} \cdot \rho_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot C_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot [T_{\text{реакц.}} - T_{\text{на0}}] \cdot k) + (G_{\text{ГФПШ}} \cdot \rho_{\text{ГФПШ}}(T) \times \\ & \times C_{\text{ГФПШ}}(T) \cdot T_{\text{реакц.}} \cdot k) + \sum (G_{\text{р.н}} \cdot \rho_{\text{р.н}}(T) \cdot \Delta U_{\text{р.н}}) \cdot k + \\ & + \frac{m_{\text{ТФПШ}} \cdot C_{\text{ТФПШ}}(T) \cdot (T_{\text{реакц.}} - T_{\text{ТФПШ0}})}{\tau} \cdot k + \frac{T_{\text{реакц.}} - T_{\text{н.с.}}}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}} + G_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{в1}} - T_{\text{в0}}) \cdot k, \end{aligned} \quad (3.19)$$

Методика розрахунку для конкретних процесів та конструкцій установок з ЕТПШ буде описана у подальших розділах дисертаційної роботи.

Адекватність розрахунку перевіряється у співставленні з експериментальними значеннями кількості введеної теплоти.

Експериментальне значення кількості введеної теплоти ($Q_{0T_{\text{реаль.}}}$) для реакторів з ЕТПШ визначається за вольт-амперною характеристикою (електричною потужністю):

$$Q_{0T_{\text{реаль.}}} = I_{T_{\text{реаль.}}} \cdot U_{T_{\text{реаль.}}} \quad (3.20)$$

де $I_{T_{\text{реаль.}}}$, $U_{T_{\text{реаль.}}}$ – відповідно сила струму та напруга, які визначаються за реальними показниками вольтметра та амперметра.

У випадку застосування моделі для проведення реакцій у яких присутній екзотермічний ефект рівняння 3.12 набуває наступного вигляду:

$$Q_{0\text{розр.}} = Q_{ГФПШ1} + Q_{ГФПШ2} + Q_{\text{енд.}} + Q_{ТФПШ} + Q_{\text{ті}} - Q_{\text{екз.}}, \quad (3.21)$$

де $Q_{\text{екз.}}$ – теплота яка виділяється у наслідок екзотермічного ефекту реакції.

$$Q_{\text{екз.}} = \nu \cdot \Delta U, \quad (3.22)$$

де, ν – кількість моль речовини, яка приймає участь у реакції, ΔU – тепловий ефект реакції.

Для визначення теплового ефекту реакції (ΔU) використовується наступна формула:

$$\Delta U = I_{\text{ЕНТЛ}}(T) - (\Delta H_{298}^0_{p1} + \Delta H_{298}^0_{p2} + \Delta H_{298}^0_n), \quad (3.23)$$

де $I_{\text{ЕНТЛ}}$ – повна ентальпія; $\Delta H_{298}^0_n$ – ентальпія утворення початкового реагенту n. У Табл. 3.40 наведено значення теплового ефекту при різних температурах для деяких реакцій для яких перспективно застосовувати ЕТПШ.

Детальний розрахунок теплових ефектів реакцій наведено у Додатку В

Таблиця 3.40

**Розрахункові значення теплового ефекту деяких реакцій для яких
перспективно застосовувати ЕТПШ**

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta U, \text{кДж/кг}$			
	$\text{CH}_4 + \text{SiO}_2 - 3 : 1$	$\text{C} + \text{SiO}_2 - 3 : 1$	$\text{CH}_4 + \text{UO}_2 - 3 : 1$	$\text{CH}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 - 4 : 1 : 0,5$
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 Табл. 3.40 можна зазначити, що у більшості випадків зі збільшенням температури енергію, яку необхідно ввести у систему для проходження реакції збільшується.

Дослідження у цьому підрозділі проводилися спільно з А.А. Небесним за що здобувач висловлює йому подяку.

3.3. Методика розрахунку теплового ККД.

У високотемпературних процесах у ЕТПШ корисним вважається теплота $Q_{\text{ГФПШ}}$, $Q_{\text{енд}}$, $Q_{\text{ТФПШ}}$ тому формулу розрахунку теоретичного теплового ККД ($\eta_{\text{т. розр.}}$) можна записати наступним чином:

$$\eta_{m, \text{розр.}} = \frac{Q_{ГФПШ1} + Q_{\text{енд.}} + Q_{ТФПШ}}{Q_{ГФПШ2} + Q_{ТФПШ1} + Q_{mi} + Q_{os}}, \quad (3.24)$$

Для експериментальних значень тепловий ККД ($\eta_{m, T_{\text{зексн.}}}$) у реакторах ЕТПШ розраховується наступним чином:

$$\eta_{m, T_{\text{зексн.}}} = \frac{G_{ГФПШ}' \cdot \rho_{ГФПШ} \cdot C_{ГФПШ}(T) \cdot (T_z - T_{ГФПШ0}) + \frac{m_{ТФПШ}' \cdot C_{ТФПШ}(T) \cdot (T_z - T_{0ТФПШ}')}{\tau} + Q_{\text{енд.}}}{Q_{0T_{\text{зреал.}}}} \cdot 100\%, \quad (3.24)$$

де $G_{ГФПШ}'$ – реальна витрата ГФПШ; $m_{ТФПШ}'$ – маса ТФПШ; T_z – температура процесу у реакційній зоні реактору [279].

3.4. Моделювання гідродинаміки та теплообміну ЕТПШ.

Дослідження попередніх авторів у цьому напрямі, зокрема В.О. Бородулі, С.С. Федорова базується на створенні математичних моделей зміни електроопору частинок в ЕТПШ в залежності від температури процесу та гідродинаміки ПШ. В.О. Богомолів, О.П. Кожан, К.Е. Махорін у своїх дослідженнях орієнтувалися на гідродинаміку ПШ. Здобувачем для більш широкого розуміння теплообміну ЕТПШ, а також для можливості оцінки впливу температур вище 2300 К було вирішено використати сучасне програмне забезпечення, яке спеціалізується на рішенні даних задач.

За допомогою програмного забезпечення ANSYS проведено моделювання гідродинаміки потоку зріджуючого агенту (азоту) та розподілення температур у реакційній зоні реактору ЕТПШ. У задачі розрахунку взято модель типового реактору з ЕТПШ, у якому електрод розташований у реакційній зоні. Результати представлені на рис. 3.22-3.24.



Рис. 3.22. Модель реакційної зони типового реактору з ЕТПШ (матеріал – графіт)

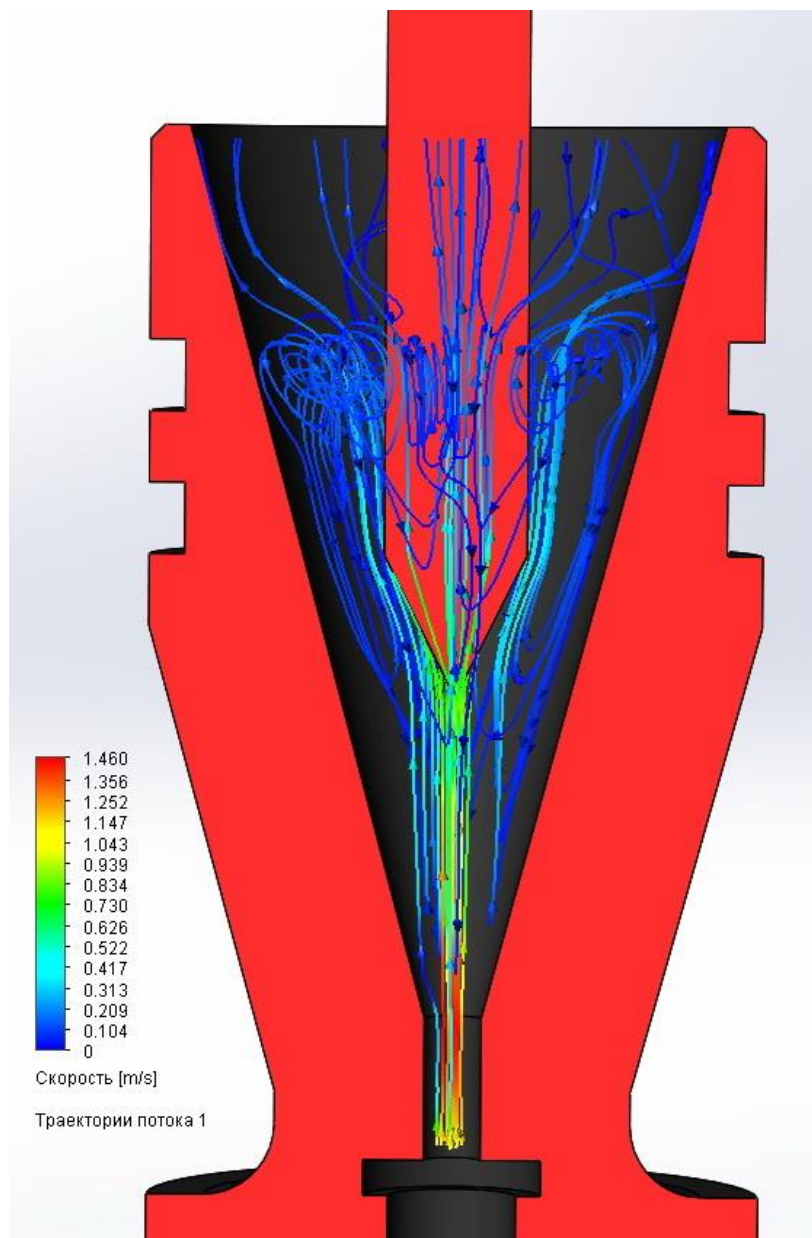


Рис. 3.23. Схема руху псевдозріджуючого агента та його швидкість у реакційній зоні типового реактору з ЕТПШ

Як показує рис. 3.23 максимальна швидкість псевдозріджуючого агента на виході з газорозподільного пристрою. Гідродинаміка ЕТПШ практично, така ж сама, як і для ПШ, з однією суттєвою різницею – використання електроду має інтенсифікувати теплообмін. Причина: електрод руйнує газові бульбашки. Траекторія руху псевдозріджуючого агента, яка представлення на рис. 3.23 вказує на інтенсивний теплообмін у реакційній зоні типового реактору з ЕТПШ.

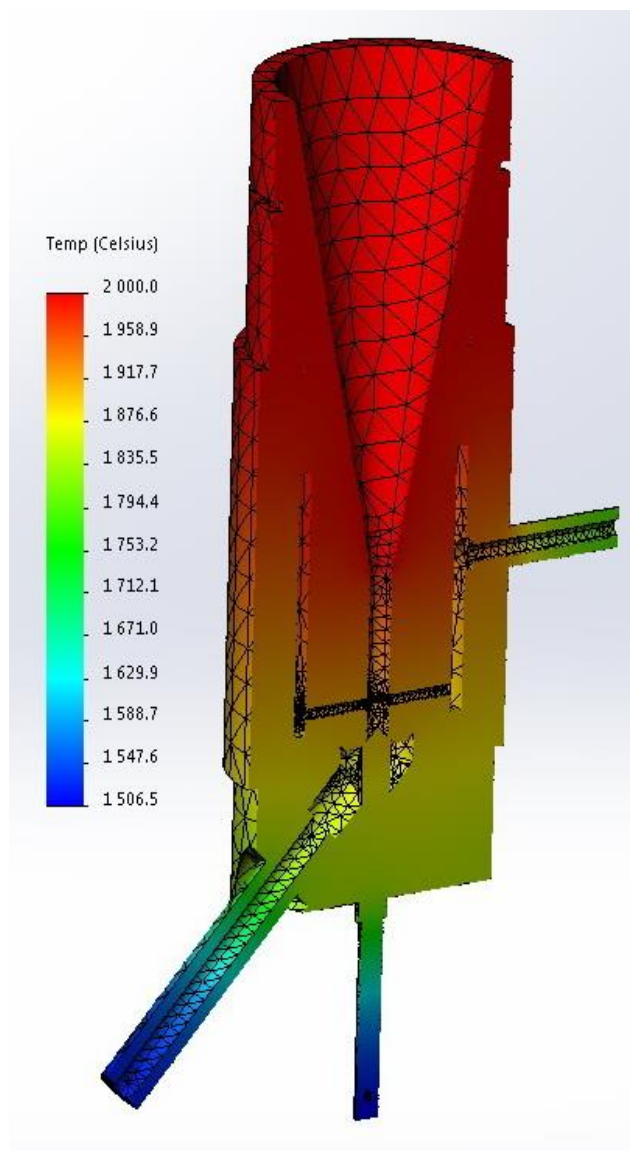


Рис. 3.24. Розподілення температур у типовому реакторі ЕТПШ при температурі реакційної зони 2500 °С

Моделювання розподілення температур вказане на рис. 3.24 вказує на максимальну температуру в реакційній зоні типового реактору з ЕТПШ та втрати теплоти через конструкційні елементи реактору. Дане моделювання вказує на необхідність забезпечення додаткового шару теплоізоляції між реакційною зоною та основною теплоізоляцією для забезпечення мінімальних втрат теплоти.

Слід зазначити, що для багатотонажного масштабу, застосування ЕТПШ бути мати цілий ряд труднощів, серед яких вібрація від утворення псевдозрідженого шару, виготовлення нагрівальних елементів, вивантаження

при можливому спіканні псевдозрідженого шару. Доцільно для таких масштабів виготовляти не один великий реактор, а декілька менших, це має полегшити як створення так і експлуатацію технологічного процесу.

3.5. Моделювання нагрівання електроду типового реактору з ЕТПШ.

Результати моделювання наведені на рис. 3.25.

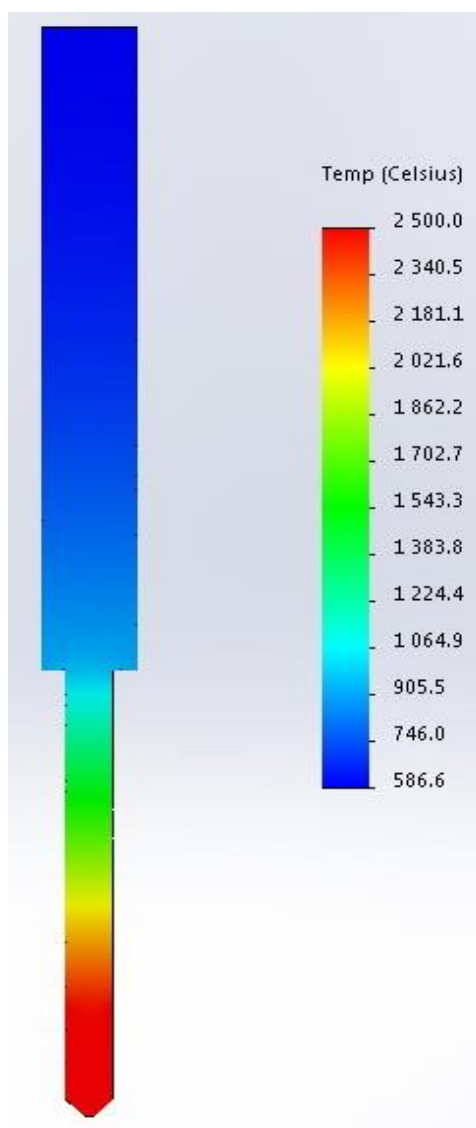


Рис. 3.25. Розподілення температур у графітовому електроді при загальній температурі ПШ 2500 °С

Як показує рис. 3.25 найбільш нагрітою є нижня частина електроду де проходить передача струму на частинки ПШ. На рис. 3.25 наведено

розподілення температур в типовому реакторі з ЕТПШ при використанні електроду вказаного на рис. 3.25.

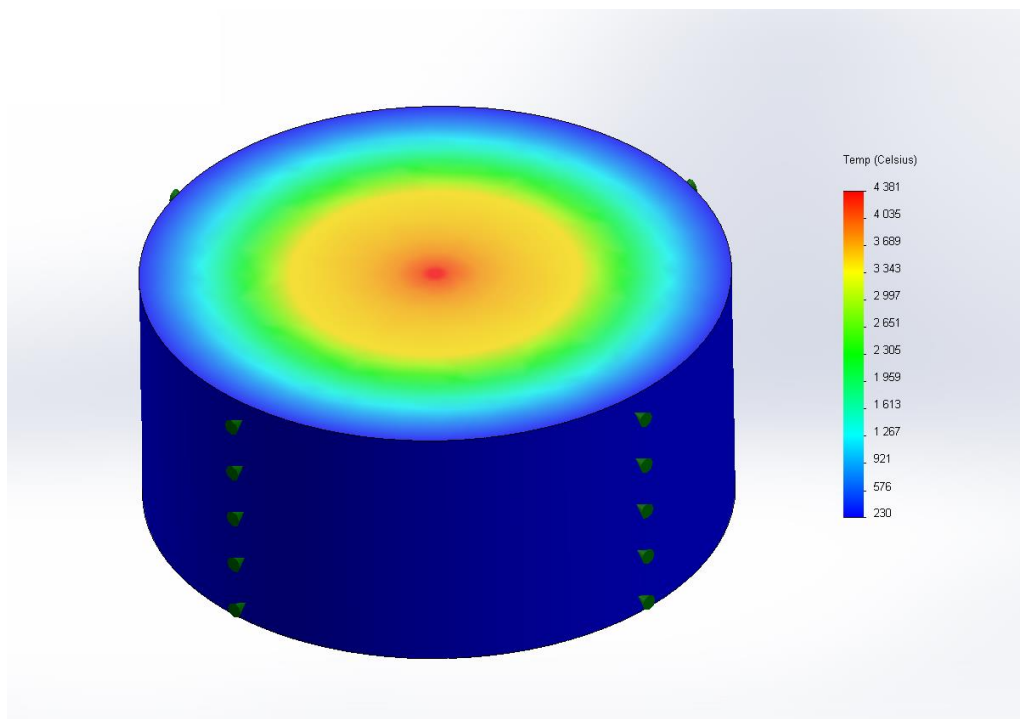


Рис. 3.26. Розподілення температур у теплоізоляції типового реактору з ЕТПШ при виконанні електроду у вигляді стрижню

Як показує рис. 3.26 у центральній зоні реактору є концентрування високої температури, що може бути пояснено направленістю електроду та утворенням дугового розряду.

З проведеного моделювання можна зробити наступні висновки:

Проведене моделювання вказує на 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.

Електроди не мають бути розташовані дуже близько один до одного. Це має попередити можливість утворення між ними, так званих, «містків» зі спечених частинок.

Розміри електродів не повинні бути занадто великими, щоб не погіршувати гідродинаміку псевдозрідження, у той же час вони мають мати достатній переріз для того щоб проводити електричний струм.

Дослідження у цьому підрозділі проводилися спільно з к.т.н. Е.В. Стратівновим, у ліцензійній програмі Інституту вугільних енерготехнологій НАН України за що здобувач висловлює йому подяку.

Висновки з розділу 3:

Найбільш ефективним інертним газом для створення інертної атмосфери у реакційному середовищі процесу піролізу вуглеводневих гаїв є аргон. Однак, враховуючи його високу вартість, для підтримання інертності атмосфери можна використовувати азот, оскільки вплив на результати утворення вуглецю у твердому стані у діапазоні температур 300 – 2300 К незначний. При досягненні температур вище 2300 К слід знизити концентрацію азоту до мінімально можливих значень.

Частина речовин (Si; SiC₂; SiS; Al; Fe; Mg; Ca; SiO) які мають утворитися під час процесу високотемпературної очистки графіту при температурах більше 2800 К перебувають у газовому стані. Тому для проведення даного процесу температура реакції має бути вище 2800 К.

Під час карботермічного відновлення оксиду кремнію до його карбїду при температурах вище 2600 К утворюється монооксид кремнію та чистий кремній. Оптимальна температура при якій необхідно проводити карботермічне відновлення з метою одержання карбїду кремнію 1800 ...2200 К.

Показано, що карботермічне відновлення оксидів урану до карбїду урану доцільно проводити в одну стадію реакції з метаном. Утворення карбїду урану розпочинається при температурах вище 2000 К. Аналіз літератури вказує про спроби використання у даному напрямі ЕТПШ. Здобувач вважає, що враховуючи світовий інтерес до карбїдного ядерного палива, дослідження у даному напрямі можуть бути досить перспективними.

Процес карботермічного відновлення оксиду цирконію до карбїду цирконію оптимально проводити при температурах вище 2000 К. Оксиду бору до карбїду бору відбувається з 1600 до 2700 К, починаючи з 2700 К

утворюється чистий бор. Дані розрахунки вказують на перспективність карботермічного відновлення даних оксидів піровуглецем чи пірографітом у ЕТПШ.

У якості моделі мікротвелу доцільно використовувати SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Подальше відновлення вуглецем даних матеріалів (включаючи також оксид вольфраму) до карбідів або чистих елементів представляє інтерес для спецметалургії, оскільки висока чистота вуглецю утвореного з газової фази та максимальних контакт фаз: «серцевина-піровуглець» забезпечує як високу чистоту утворених речовин так і їх раціональне використання.

Моделювання розподілення температур у типовому реакторі з ЕТПШ вказує на максимальну температуру в реакційній зоні та втрати теплоти через конструкційні елементи реактору. Данне моделювання вказує на необхідність забезпечення додаткового шару теплоізоляції між реакційною зоною та основною теплоізоляцією для забезпечення мінімальних втрат теплоти.

Аналіз моделювання гідродинаміки ЕТПШ показав, що для багатотоннажної високотемпературної обробки дисперсного матеріалу через високу вібрацію викликану швидкостями великих об'ємів газової та твердої фази ПШ доцільно виготовляти не один великий реактор, а декілька менших, це має полегшити як створення так і експлуатацію технологічного процесу.

При конструювання реактору з ЕТПШ електроди не мають бути розташовані дуже близько один до одного. Це має попередити можливість утворення між ними «містків» зі спечених частинок.

Розміри електродів не повинні бути занадто великими, щоб не погіршувати гідродинаміку псевдозрідження, у той же час вони мають мати достатній переріз для того щоб проводити електричний струм.

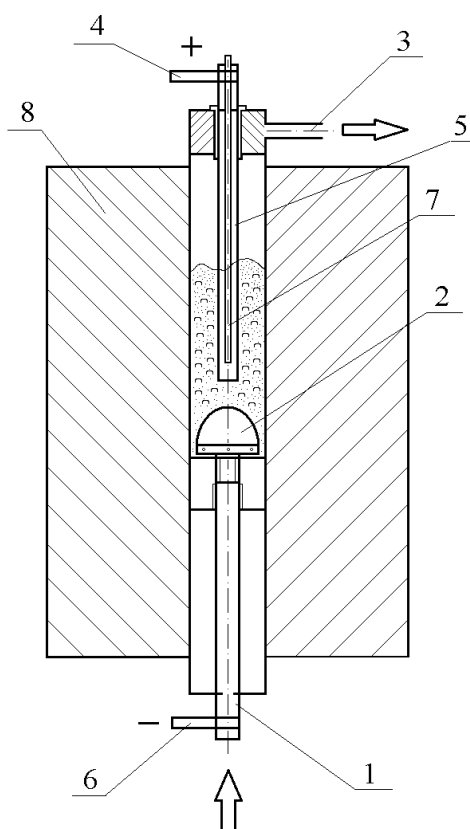
РОЗДІЛ 4

СПЕЦІАЛЬНЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ЕТПШ

На основі проведених термодинамічних розрахунків та результатів комп'ютерного моделювання в Інституті газу НАН України розроблений парк установок з ЕТПШ для дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ. Основні конструкції та принципи роботи реакторів з ЕТПШ захищені патентами України.

4.1. Лабораторна установка з ЕТПШ для проведення процесу конверсії вуглеводневих газів.

Для проведення досліджень повітряної конверсії вуглеводневих газів створено реактор з ЕТПШ. Схема реактору зображена на рис. 4.1.



**Рис. 4.1. Схема лабораторного реактору з ЕТПШ для дослідження
процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів**

1-газопровідна трубка; 2-газорозподільний ковпачок; 3-штуцер для виходу газу та відбору проб; 4, 6-клеми; 5-електрод; 7-термопара, 8-теплоізоляція.

Реактор працює наступним чином: у середину реактора засипають подрібнений штучний графіт, через газопровідну трубку 1 та газорозподільний ковпачок 2 для створення псевдозрідженого шару подають суміш повітря з природним газом чи пропан-бутановою сумішшю. Після створення псевдо зрідженого шару газ виходить через штуцер 3 на спалювання. Через клему 4 та електрод 5 подають струм, анодом виступає ковпачок 2, газопровідна трубка 1 та клема 6. Відбір проб газу проводять через штуцер 7.

Принципова схема установки наведена на рис. 4.2.

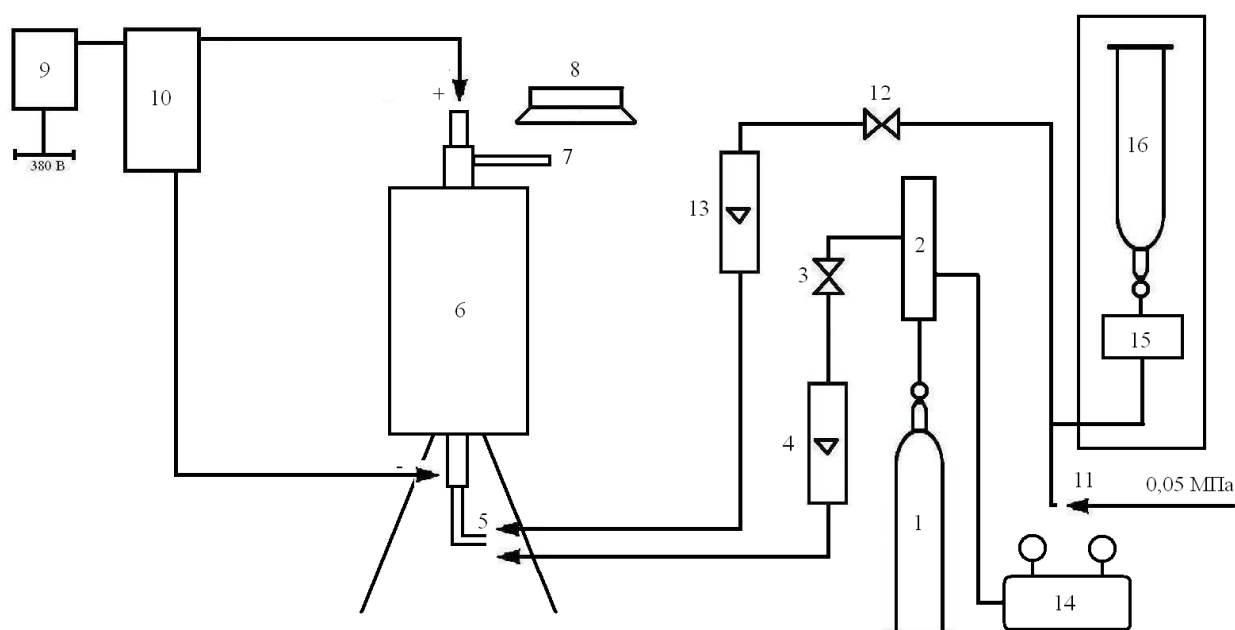


Рис. 4.2. Принципово-технологічна схема лабораторної установки з ЕТПШ для дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів

1-балон з азотом; 2-газорозподільча гребінка; 3, 12-вентилі; 4, 13-ротаметри; 5-штуцер для введення газу; 6-реактор з ЕТПШ; 7-штуцер для виходу газу та відбору проб; 8-витяжка; 9-вимикач; 10-силовий трансформатор; 11-магістраль природного газу; 14-повітряний компресор; 15-система підігріву пропан-бутанової суміші; 16-балон з пропан-бутаном

Зовнішній вигляд реактору наведений на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Зовнішній вигляд реактору з ЕТПШ для дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів

Установка працює наступним чином: відкриваючи запірний вентиль на балоні 1 подають азот на газорозподільчу гребінку 2, далі відкриваючи вентиль 3 через ротаметр 4 та штуцер 5 подають азот у реактор з ЕТПШ 6 для створення псевдозрідженого шару, при цьому газу через штуцер 7 виходить на витяжку 8. Вмикаючи вимикач 9 через трансформатор 10 подають струм у реактор 6. Після виходу на температурний режим з магістралі 11 подають природний газ відкриваючи вентиль 12 через ротаметр 13. Вмикаючи компресор 14 у гребінку 2 подають повітря поступово замішуючи азот з балону 1. Пробу конвертованого газу відбирають через штуцер 7. У випадку дослідження пропан-бутанової суміші, відкриваючи запірний вентиль на балоні 16, через підігрівальну систему 15 вентиль 12 і ротаметр 13 подають пропан-бутанову суміш.

У табл. 4.1 наведено діапазони зміни робочих параметрів процесу повітряної конверсії газоподібних вуглеводнів.

Таблиця 4.1

Значення робочих параметрів лабораторної установки для дослідження процесу конверсії газоподібних вуглеводнів

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0002
Тип газорозподільного пристрою		1 ковпак
Фракційний склад ТФПШ	м (мм)	0,0002 ... 0,0005 (0,2 ... 0,5)
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ... 200
Напруга	В	40 ... 70
Температура процесу конверсії*	°С	900 ... 1300
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ... 1
Витрата азоту	м ³ /год	0,020 ... 0,030
Витрата вуглеводневого газу	м ³ /год	0,030 ... 0,050
Витрата повітря	м ³ /год	0,020 ... 0,030

* температура вимірюється за допомогою термопари хромель-алюмель, а при температурі більше 1100 °С – за допомогою оптичного пірометра.

4.2. Лабораторна установка для дослідження впливу способу нагрівання на структуру піровуглецевого матеріалу.

Для дослідження залежності впливу ПМР на структуру вуглевого матеріалу використовувалась лабораторна установка з комбінованим способом нагрівання (рис. 4.4).

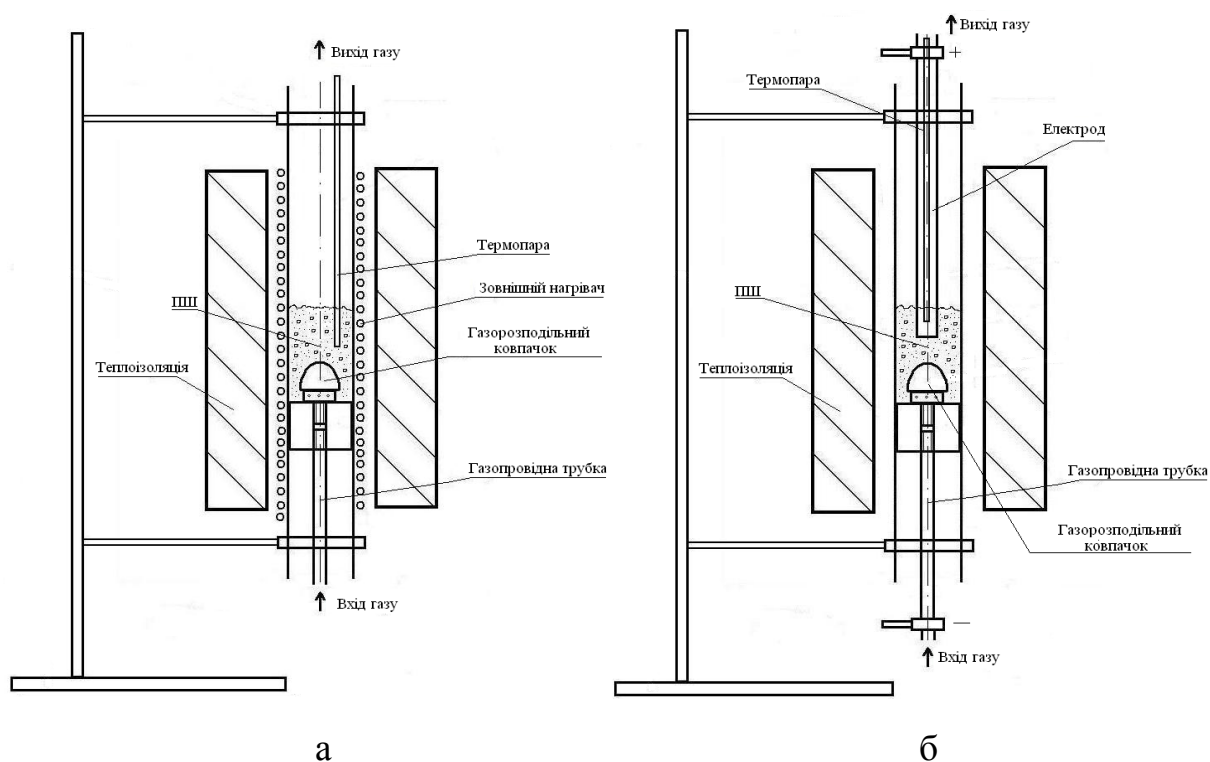


Рис. 4.4. Схема реактору лабораторної установки з комбінованим способом нагрівання:

а-зовнішнє нагрівання (ЗН), б-внутрішнє нагрівання (вплив ПМР).

Зовнішній вигляд реактору наведений на рис. 4.5.



Рис. 4.5. Зовнішній вигляд реактору лабораторної установка з комбінованим способом нагрівання.

Принцип роботи: після завантаження частинок кварцевого піску у реакційну зону через газопровідну трубку, газорозподільний ковпачок подають азот для створення ПШ. Після чого через верхній електрод подають струм, який проходить через ПШ, газорозподільний графітовий ковпачок і графітову газорозподільну трубку. Після виходу на режим азот замінюють на реакційний газ. Для визначення температури використовується термопара, розташована в середині електроду.

При дослідженні ЗН, нагрівання проводять пропусканням електричного струму через зовнішній нагрівач. Для визначення температури використовується термопара, розташована в реакційній зоні. Принципово-технологічна схема наведена на рис. 4.6.

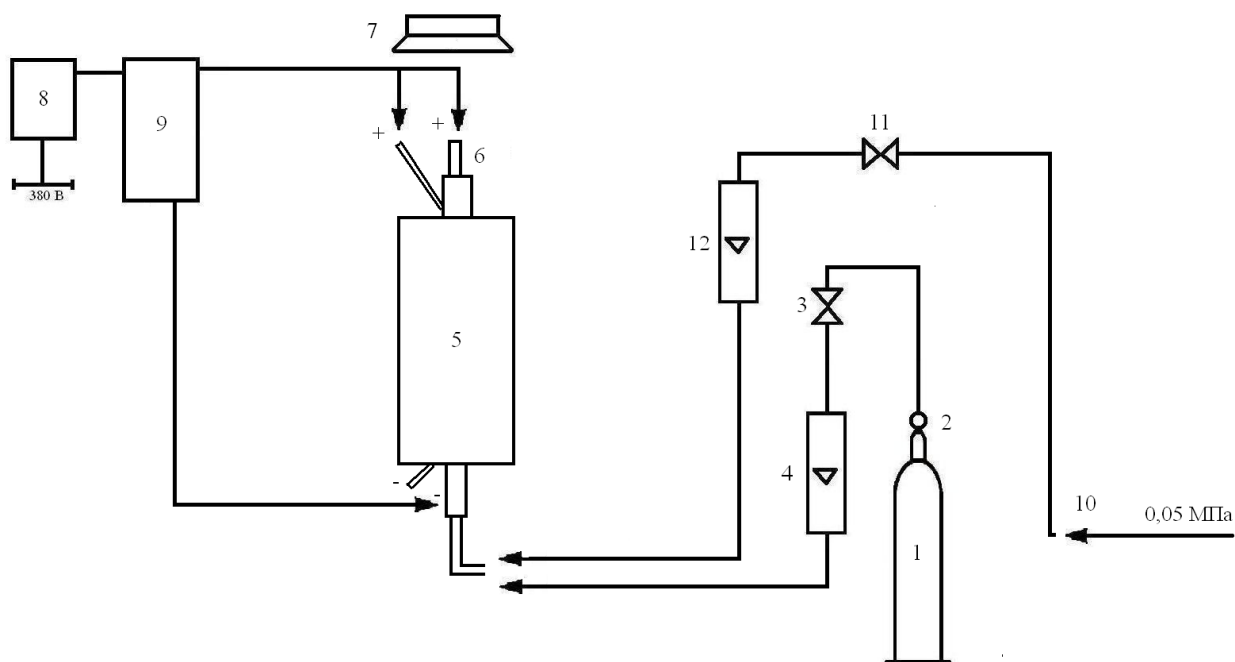


Рис. 4.6. Принципово-технологічна схема лабораторної установки з комбінованим способом нагрівання для дослідження впливу ПМР на структуру піровуглецевого матеріалу:

1- балон з азотом; 2- запірний вентиль; 3, 11 – вентилі; 4,12- ротаметри; 5- реактор з ЕТПШ; 6- отвір для виходу газу; 7- витяжка; 8- автоматичний вимакач; 9- силовий трансформатор.

Принцип роботи установки. На балоні 1 відкриваючи запірний вентиль 2 та вентиль 3 через ротаметр 4 для створення ПШ у реактор ЕТПШ подають азот, який через отвір 6 виходить на витяжку 7. Вмикаючи вимикач 8 подають напругу на силовий трансформатор 9 та в залежності від процесу подають напругу на електрод чи нікель-хромову обмотку. Після виходу на режим подають природній газ через магістраль 10, вентиль 11 та ротаметр 12. Після проходження реактору 5 через отвір 6 газ виходить на спалювання.

У табл. 4.2 наведено діапазони зміни робочих параметрів процесу нанесення піровуглецевого покриття на частинки псевдозрідженого шару.

Таблиця 4.2

Значення робочих параметрів лабораторної установки з комбінованим способом нагрівання

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0003
Тип газорозподільного пристрою		1 ковпак
Фракційний склад ТФПШ	м (мм)	≤0,000315 (≤0,315)
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ... 200
Напруга	В	40 ... 70
Температура процесу піролізу	°С	900 ... 1400
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ... 1
Витрата азоту	м ³ /год	0,010 ... 0,020
Витрата вуглеводневого газу	м ³ /год	0,050 ... 0,080

4.3. Лабораторна установка для дослідження теплофізичних особливостей процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу.

Для проведення досліджень теплофізичних особливостей процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу створено реактор з ЕТПШ. Схема реактору зображена на рис. 4.7.

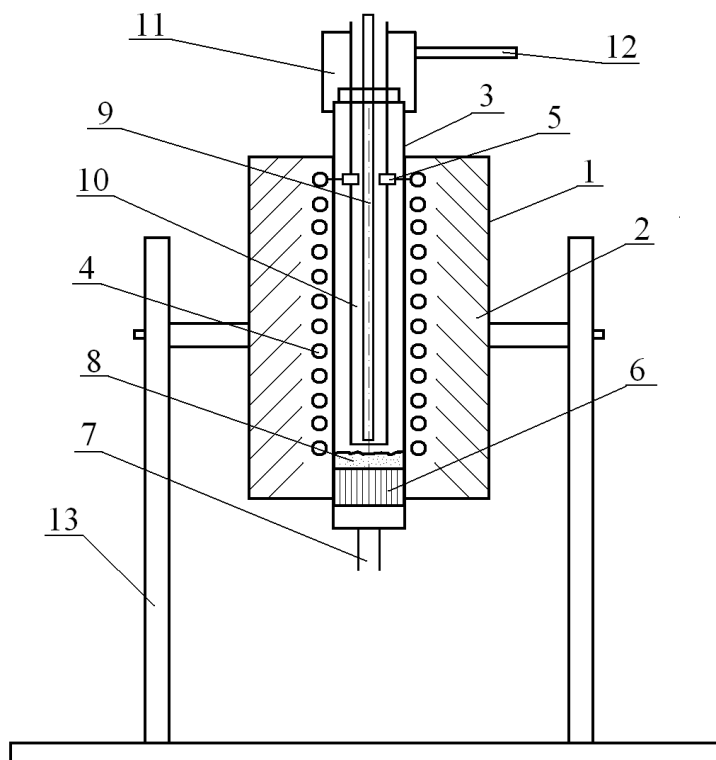


Рис. 4.7. Схема реактору з ЕТПШ для нанесення захисного піровуглецевого покриття:

1- зовнішній кожух, 2- теплоізоляція, 3- кварцева трубка, 4- нагрівач, 5- клеми нагрівача, 6- газорозподільна решітка, 7- штуцер для підводу ГФПШ, 8- ТФПШ, 9- термopapa, 10- захисний кожух для термopapи, 11- верхня кришка, 12- штуцер для виходу газу, 13- підставка з рухомим механізмом.

Реактор складається з зовнішнього металічного кожуху 1 у якому розташовано шар теплоізоляції виконаної з термостійкої вати МР-130, всередині якої знаходиться кварцева трубка 3. Навколо кварцової трубки 3 знаходиться нагрівач 4 виконаний з нікелевої проволони, яка єднається з клемами 5. У нижній частині кварцової трубки 3 знаходиться газорозподільна решітка 6 до якої знизу під'єднаний 7 штуцер для подачі газу для створення псевдозрідженого шару 8. Всередині кварцової трубки 3 знаходиться термopapa 9, яка захищена графітовим кожухом 10. Зверху кварцової трубки встановлено кришку 11 до якої під'єднано штуцер для виходу газу 12. Вся конструкція знаходиться на рухомій підставці 13.

Зовнішній вигляд реактору наведено на рис. 4.8.



Рис. 4.8. Зовнішній вигляд реактору з ЕТПШ для нанесення захисного піровуглецевого покриття.

Реактор працює наступним чином: через газопровідну трубку 7 на газорозподільну решітку 8 подають суміш метану та азоту, який створює псевдозріджений шар 8 з зразків моделі мікротвелу. Реакційну зону ректору нагрівають шляхом пропускання струму через нікель-хромову обмотку (нагрівач) 4, температуру вимірюють термopарою 9. Вивантажують оброблений матеріал у спеціальний термостійкий циліндр шляхом перевертання установки

На рис. 4.9. наведено принципово-технологічну схему установки з реактором ЕТПШ для нанесення захисного піровуглецевого покриття.

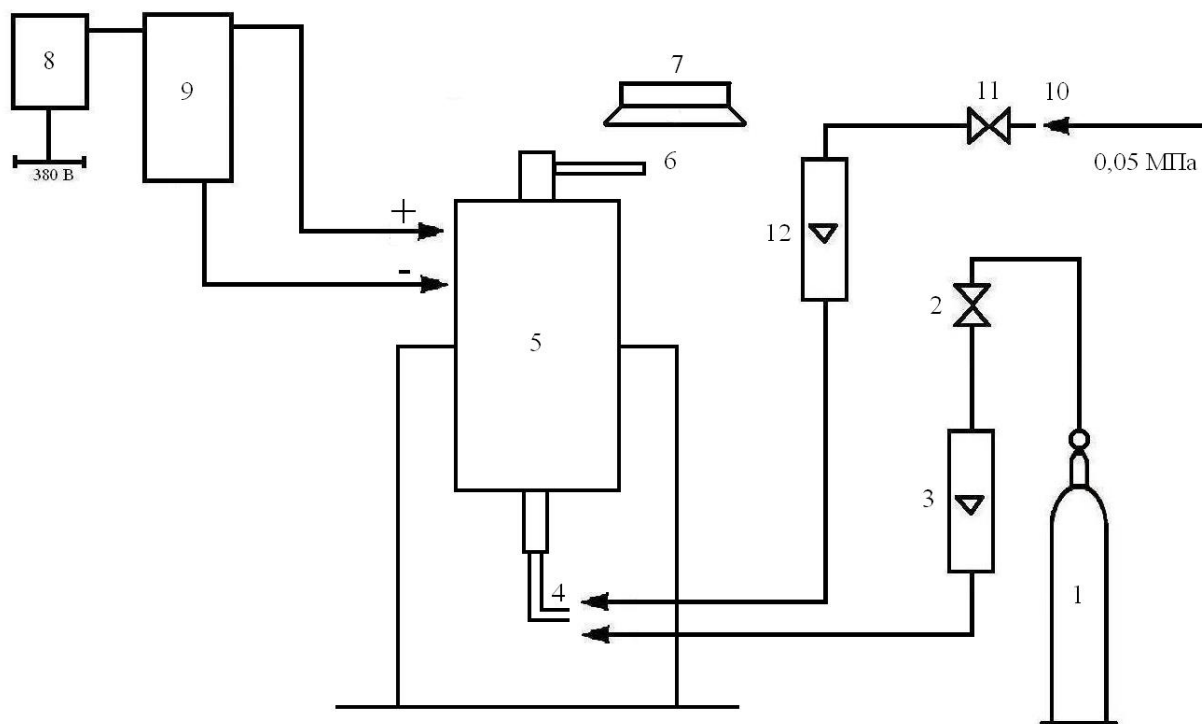


Рис. 4.9. Принципово-технологічна схему установки з реактором ЕТПШ для нанесення захисного піровуглецевого покриття:

1- балон з азотом, 2,11 вентилі, 3, 12- ротаметри, 4- штуцер для підводу газу, 5- реактор ЕТПШ, 6-штуцер для виходу газу, 7- витяжка, 8- вимикач, 9- силовий трансформатор, 10- лінія магістрального природного газу.

Установка працює наступним чином: відкриваючи редуктор на балоні 1 та вентиль 2 через ротаметр 3 для створення псевдозрідженого шару та інертної атмосфери подають азот у реактор 5. Після проходження реактору 5 через газопровідну трубку 6 азот виходить на витяжку 7. Вмикаючи вимикач 8 через силовий трансформатор 9 подають напругу на нагрівач реактору 5. Після виходу на температурний режим з магістрального газопроводу 10 відкриваючи вентиль 11 через ротаметр 12 та газопровідну трубку 4 для проведення процесу піролізу в реакторі 5 подають метан, поступово заміщуючи азот. Витрату азоту та метану вимірюють ротаметрами 3 та 12 відповідно.

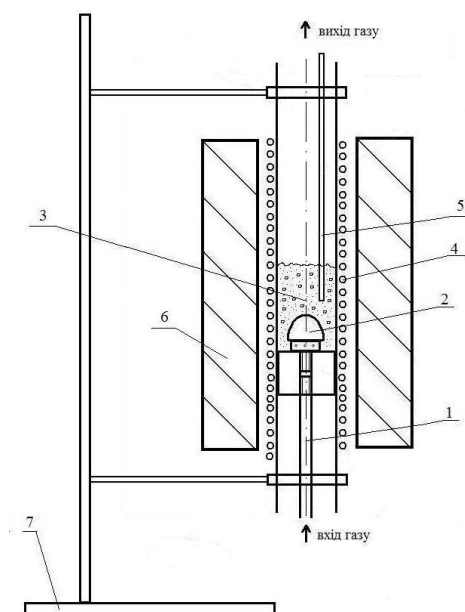
У таблиці 4.3 наведені основні робочі технологічні параметри установки.

**Значення робочих параметрів лабораторної установки для
нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу**

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,00008
Тип газорозподільного пристрою		безпровальна решітка
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	1 ...3
Напруга	В	30 ...75
Температура процесу	К	1074 ...1174
Тривалість обробки матеріалу	год	1
Витрата азоту	м ³ /год	0,001
Витрата метану	м ³ /год	0,01 ...0,02

**4.4. Лабораторна установка для дослідження процесу іммобілізації
зольних залишків атомної та теплоенергетики.**

Для проведення процесу капсулювання золи з ТЕЦ була створена лабораторна установка з ЕТПШ (рис.4.10).



**Рис. 4.10. Схема реактору лабораторної установки з ЕТПШ для
проведення процесу іммобілізації золи вугільної ТЕЦ:**

1- газопровідна трубка, 2- газорозподільний ковпачок, 3- псевдозріджений шар з частинок золи, 4- нагрівач, 5- термопара.

Реактор працює наступним чином: через газопровідну трубку 1 на газорозподільний ковпачок 2 подають суміш метану та азоту, який створює псевдозріджений шар 3 з частинок золи з ТЕЦ. Реакційну зону реактору нагрівають шляхом пропускання струму через нікель-хромову обмотку (нагрівач) 4, температуру вимірюють термopарою 5.

Зовнішній вигляд реактору наведений на рис. 4.11.



Рис. 4.11. Зовнішній вигляд реактору лабораторної установки для проведення процесу іммобілізації золи вугільної ТЕЦ.

Принципова технологічна схема установки наведена на рис.4.12

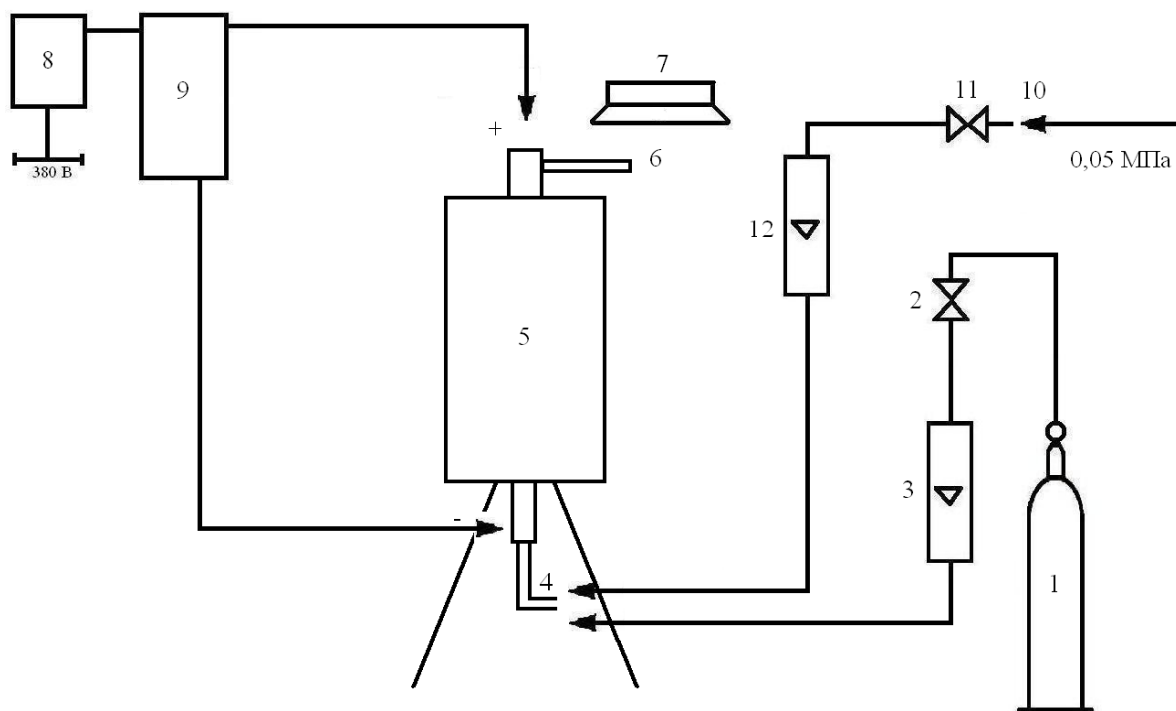


Рис. 4.12. Принципова технологічна схема лабораторної установки для проведення процесу іммобілізації золи вугільної ТЕЦ:

1- балон з азотом, 2, 11- вентилі, 3,12- ротаметри, 4- газопровідна трубка, 5- реактор з ЕТПШ, 6- трубка для виходу газу, 7- витяжка, 8- вимикач, 9- силовий трансформатор.

Установка працює наступним чином: відкриваючи редуктор на балоні 1 та вентиль 2 через ротаметр 3 для створення псевдозрідженого шару та інертної атмосфери подають азот у реактор 5. Після проходження реактору 5 через газопровідну трубку 6 азот виходить на витяжку 7. Вмикаючи вимикач 8 через силовий трансформатор 9 подають напругу на нагрівач реактору 5. Після виходу на температурний режим з магістрального газопроводу 10 відкриваючи вентиль 11 через ротаметр 12 та газопровідну трубку 4 для проведення процесу піролізу в реакторі 5 подають метан, поступово заміщуючи азот. Витрату азоту та метану вимірюють ротаметрами 3 та 12 відповідно.

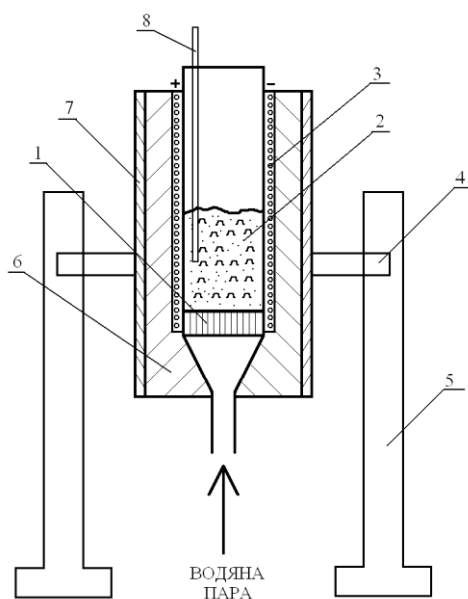
У таблиці 4.4 наведені робочі параметри процесу іммобілізації золи вугільної ТЕЦ.

**Значення робочих параметрів процесу іммобілізації золи вугільної
ТЕЦ**

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0003
Тип газорозподільного пристрою		1 ковпак
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ...35
Напруга	В	30 ...55
Температура процесу	К	1073 ...1473
Тривалість обробки матеріалу	год	1
Витрата азоту	м ³ /год	0,001 ...0,002
Витрата природного газу	м ³ /год	0,030 ...0,070

**4.5. Лабораторна установка для дослідження корозійної стійкості
піровуглецю при обробці високотемпературною парою.**

Для дослідження корозійної стійкості піровуглецю нанесеного на частинки кварцевого піску створено лабораторну установку з ЕТПШ. Схема реактору з ЕТПШ наведена на рис. 4.13.



**Рис. 4.13. Схема реактору з ЕТПШ (ЗН) для дослідження корозійної
стійкості піровуглецю:**

1- газорозподільча решітка, 2- псевдозріджений шар (робоча зона), 3- нагрівач, 4- механізм для перевертання, 5- стійки, 6- теплоізоляція, 7- сталевий корпус, 8- термопара.

Реактор працює таким чином: спочатку завантажують в робочу зону 2 дослідний матеріал, потім через газорозподільну решітку 1 подають водяну пару для створення псевдозрідженого шару. Подають струм на зовнішній нагрівач (ніхромова обмотка) тим самим нагріваючи водяну пару до необхідної температури. Температуру вимірюють термопарою 8. Після витримки заданого часу оброблюваний матеріал вивантажують шляхом перевертання. Принципова технологічна схема наведена на рис. 4.14.

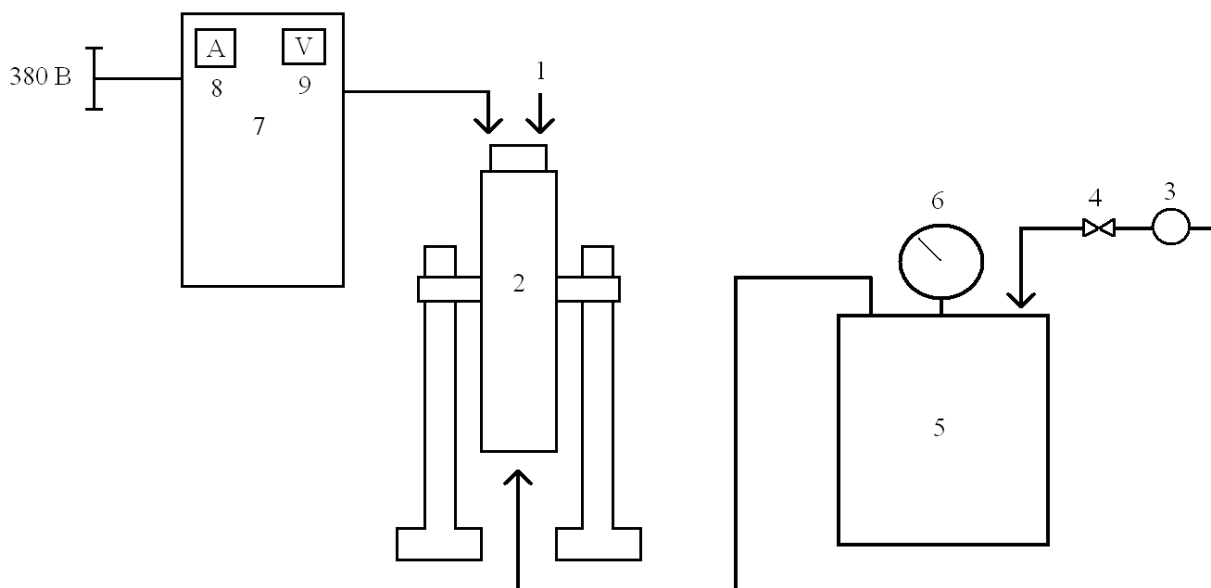


Рис. 4.14. Принципова технологічна схема установки для дослідження корозійної стійкості піровуглецю:

1- завантаження, 2- реактор з ЕТПШ (ЗН), 3- лічильник води, 4- шаровий кран, 5- парогенератор, 6- манометр, 7- трансформатор, 8- амперметр, 9- вольтметр.

Зовнішній вигляд установки наведений на рис. 4.15.



Рис. 4.15. Зовнішній вигляд лабораторної установки для дослідження корозійної стійкості піровуглецю.

Перед початком роботи через верхній отвір 1 у реактор з ЕТПШ 2 завантажують матеріал, що досліджується. Відкривають шаровий кран 4 та наповняють парогенератор 5 водою. За допомогою лічильника 3 визначають витрату води. За допомогою манометру 6 визначають тиск у парогенераторі. Пар з парогенератора 5 подають у реактор з ЕТПШ 2 у який подають струм через трансформатор 7. Амперметром 8 та вольтметром 9 визначають електричні характеристики процесу.

У таблиці 4.5 наведені робочі параметри установки для дослідження корозійної стійкості піровуглецю.

Таблиця 4.5

**Значення робочих параметрів лабораторної установки для
дослідження корозійної стійкості піровуглецю**

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,001
Тип газорозподільного пристрою		безпровальна решітка
Тип електричного струму на ніхромовій обмотці		прямий
Сила струму	А	24
Напруга	В	100
Температура процесу	К	1173
Тривалість обробки матеріалу	год	1
Витрата пари	м ³ /год	0,07 ... 0,1

**4.6. Лабораторна установка для дослідження процесу
високотемпературного очищення природного графіту.**

Лабораторна установка з ЕТПШ призначена для визначення принципової можливості збагачення природного порошкового графіту до вмісту вуглецю 99,9 %мас. шляхом його високотемпературної (понад 2000 °С) обробки в інертній атмосфері. Вибір газорозподільного пристрою у вигляді конусу обумовлений створенням умов для безперервності процесу (вивантаження/завантаження реакційної зони реактору без охолодження установки). Схема реактору представлена на рис. 4.16.

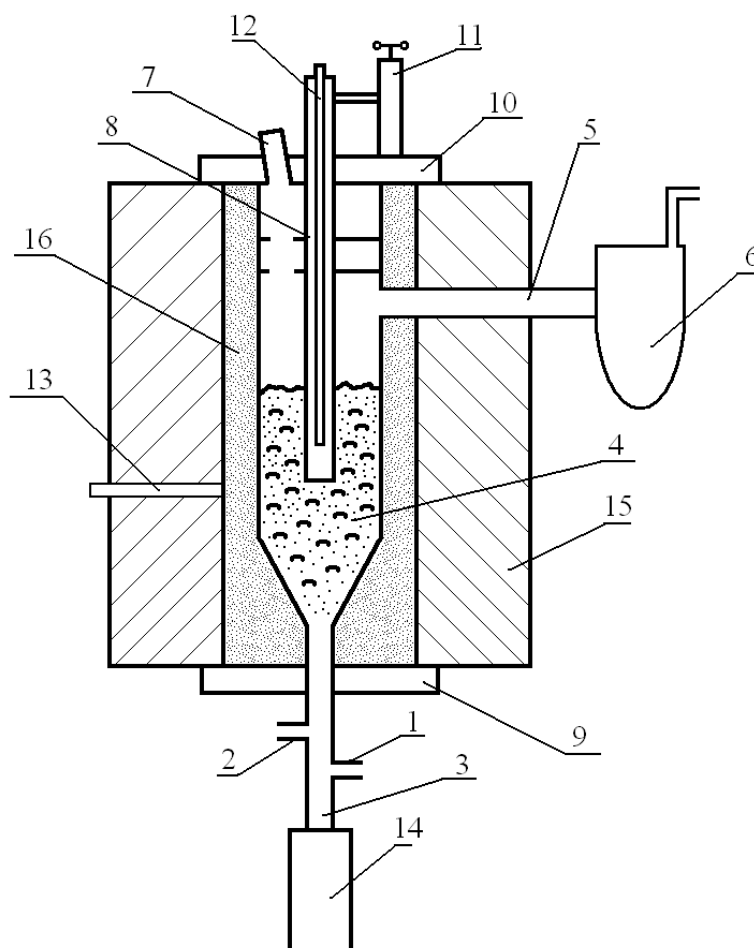


Рис. 4.16. Схема реактору лабораторної установки для дослідження процесу очищення природного графіту:

1- штуцер для підводу азоту у стаціонарному режимі, 2- штуцер для підводу азоту у пульсуючому режимі, 3- труба для підводу азоту, 4- реакційна зона (ПШ), 5- труба для відводу азоту, 6- циклонний очисник, 7- отвір для відстеження процесу / завантаження матеріалу, 8- електрод, 9- нижня водоохолоджувальна кришка, 10- верхня водоохолоджувальна кришка, 11- механізм регулювання висоти електроду, 12- отвір для відстеження випромінювання для пірометра, 13- термопара, 14- бункер для охолодження готового продукту, 15- зовнішня теплоізоляція, 16- внутрішня теплоізоляція.

Реактор працює наступним чином: через штуцери 1 та 2 через трубу 3 в реакційну зону 4 подають азот у стаціонарному та пульсуючому режимі відповідно. Азот через трубу 5 та циклонний очисник 6 виходить у атмосферу. Через отвір для відстеження процесу 7 в реакційну зону 4

завантажують вихідний матеріал та подають струм на електрод 8. Водною охолоджують нижню 9 та верхню 10 кришку. Висоту електроду регулюють механізмом черв'ячного типу 11. Температуру вимірюють пірометром через отвір 12 та термопарою 13. Після проходження процесу матеріал вивантажують у бункер 14. Зовнішній шар теплоізоляції 15 з термостійкої вати МКРР-130, внутрішній 16 з технічного вуглецю. Зовнішній циліндричний кожух, виготовлений з нержавіючої сталі Х18Н10Т.

Принципова технологічна схема наведена на рис. 4.17.

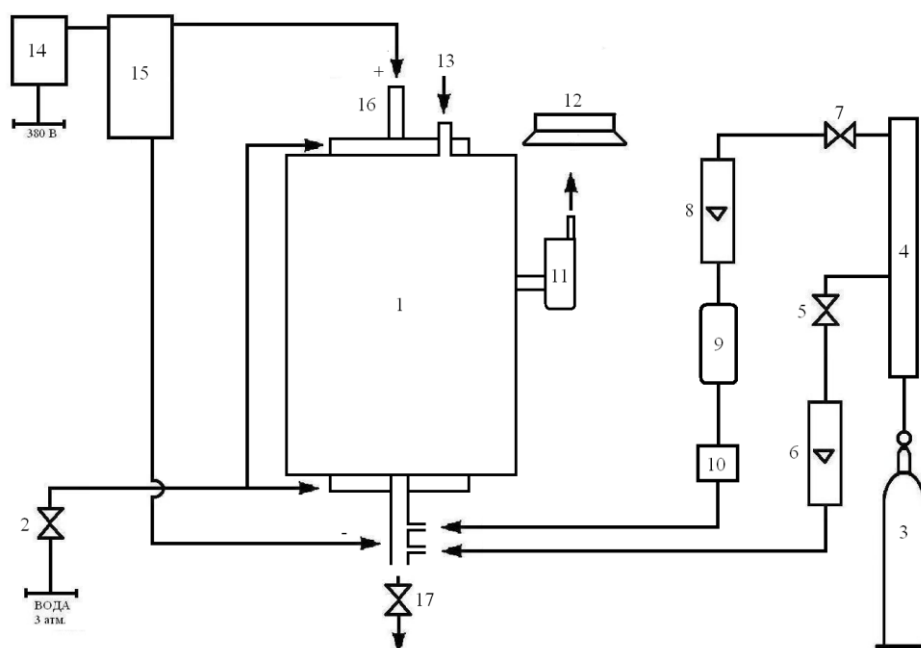


Рис. 4.17. Принципова технологічна схема лабораторної установки для очищення природного графіту:

1- реактор з ЕТПШ, 2- шаровий кран, 4- газорозподільча гребінка, 5,7- вентилі, 8- ротаметр, 9- ресивер, 10- пульсатор, 11- циклонний очисник, 12- витяжка, 13- вікно для спостереження / завантаження матеріалу, 14- вимикач, 15- силовий трансформатор, 16- електрод, 17- система вивантаження та охолодження.

Зовнішній вигляд установки наведений на рис. 4.18



Рис. 4.18. Зовнішній вигляд лабораторної установки для дослідження процесу очищення природного графіту.

Установка працює наступним чином: у реактор 1 відкриваючи шаровий кран 2 подають воду для охолодження, відкриваючи запірний вентиль на балоні 3 подають азот на газорозподільчу гребінку 4, далі відкриваючи вентиль 5 через ротаметр 6 подають азот у стаціонарному режимі. Відкриваючи вентиль 7 через ротаметр 8, ресивер 9 та пульсатор 10 подають азоту у пульсуючому режимі. Азот після проходження реактору 1 потрапляє у очисник 11 і на витяжку 12. Через вікно для спостереження 13 проводять завантаження матеріалу. Вмикаючи вимикач 14 через трансформатор 15 та

електрод 16 подають струм у реактор 1. Після проходження процесу матеріал вивантажують через систему вивантаження та охолодження 17.

У табл. 4.6 наведено діапазони зміни робочих параметрів лабораторної установки для дослідження високотемпературного очищення природного графіту.

Таблиця 4.6

Значення робочих параметрів лабораторної установки для дослідження процесу високотемпературного очищення природного графіту

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0015
Тип газорозподільного пристрою		конус
Тип електричного струму між електродами		Змінний
Сила струму	А	0 ...400
Напруга	В	20 ...60
Температура обробки матеріалу	°С	1500 ...3000
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ...1,5
Витрата азоту у стаціонарному режимі	м ³ /год	0,170 ...0,600
Витрата азоту у пульсуючому режимі	м ³ /год	0,030 ...0,160
Частота пульсацій	1/с	1 ...2,5

4.7. Модернізована лабораторна установка для дослідження процесу високотемпературної очистки природного графіту з метою дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів.

Для визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів було використано реактор з ЕТПШ для очищення природного графіту (п. 4.5), що був модернізований спеціально для проведення процесу конверсії. Схема реактору наведена на рис. 4.19.

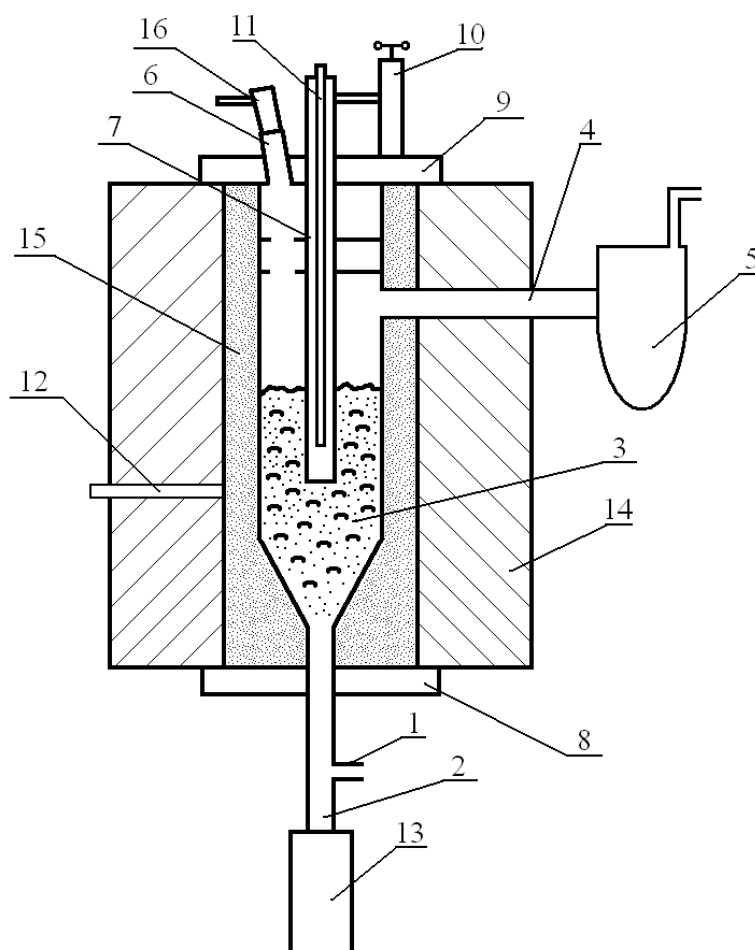


Рис. 4.19. Схема реактору модернізованої лабораторної установки для визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ:

1- штуцер для підводу газової суміші, 2- труба для підводу азоту, 3- реакційна високотемпературна зона (електротермічний псеводозріджений шар), 4- труба для відводу азоту, 5- циклонний очисник, 6- отвір для візуального відстеження процесу / завантаження матеріалу, 7- електрод, 8- нижня водоохолоджувальна кришка, 9- верхня водоохолоджувальна кришка, 10- механізм регулювання висоти електроду, 11- отвір для відстеження випромінювання для пірометра, 12- термопара, 13- бункер для охолодження готового продукту, 14- зовнішня теплоізоляція, 15- внутрішня теплоізоляція, 16- система відбору проб газу.

Лабораторна установка ЕТПШ працює аналогічно методиці вказаній у п.п. 4.4. Відбір проб газу здійснюють через систему 16.

Принципова технологічна схема установки наведена на рис. 4.20.

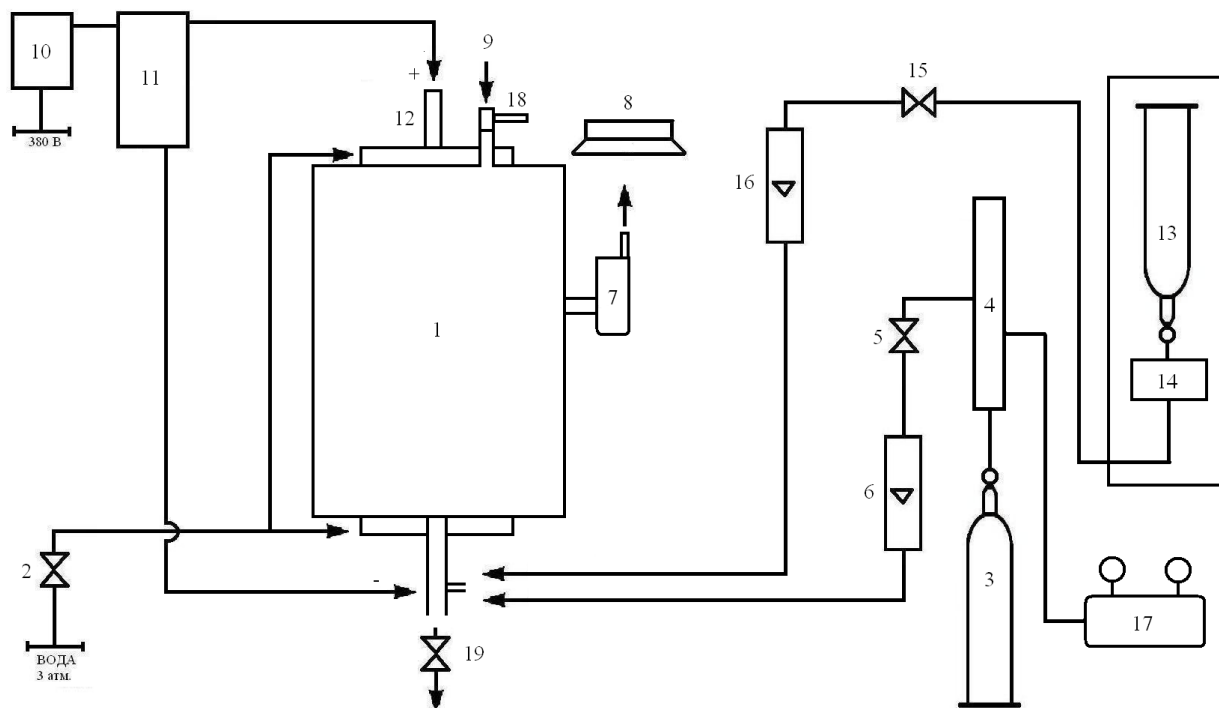


Рис. 4.20. Принципова технологічна схема установки для визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ

1-реактор з ЕТПШ, 2-шаровий кран, 3-балон з азотом, 4-газорозподільча гребінка, 5, 15-вентилі, 6, 16-ротаметри, 7-циклонний очисник, 8-витяжка, 9-отвір для спостереження / завантаження матеріалу, 10-вимикач, 11-силовий трансформатор, 12-електрод, 13-балон з пропан-бутаном, 14-система підігріву пропан-бутанової суміші, 17-повітряний компресор, 18-система відбору проб газу, 19-система вивантаження та охолодження.

Зовнішній вигляд установки наведений на рис. 4.21.



**Рис. 4.21. Зовнішній вигляд установки з ЕТПШ для визначення
принципової можливості повітряної конверсії пропан-бутану**

1-реактор з ЕТПШ, 2-балон з азотом, 3-балон з пропан-бутаном, 4-система підігрівання пропан-бутану, 5-газовий хроматограф, 6-оптичний пірометр, 7-система відбору проб газу.

Установка працює наступним чином. У реактор 1, відкриваючи шаровий кран 2, подають воду для охолодження, відкриваючи запірний вентиль на балоні 3 подають азот на газорозподільчу гребінку 4, далі відкриваючи вентиль 5 через ротаметр 6 подають азот для створення псевдозрідженого шару, який через циклонний очисник 7 виходить на витяжку 8. Через отвір 9 завантажують порошковий штучний графіт. Вмикаючи вимикач 10 через трансформатор 11 та електрод 12 подають струм у реактор 1. Після виходу на режим відкриваючи запірний вентиль 13, через підігрівальну систему 14, вентиль 15 і ротаметр 16 подають пропан-бутанову суміш. Вмикаючи компресор 17 у гребінку 4 подають повітря, поступово

заміщуючи азот з балону 3. Пробу конвертованого газу відбирають через систему 18. Після проходження процесу матеріал вивантажують через систему вивантаження та охолодження 19.

У табл. 4.7 наведено діапазони зміни робочих параметрів процесу повітряної конверсії газоподібних вуглеводнів.

Таблиця 4.7

Значення робочих параметрів лабораторної установки для дослідження процесу конверсії газоподібних вуглеводнів

Назва параметру	Одиниця вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0015
Тип газорозподільного пристрою		конус
Фракційний склад ТФПШ (електродний графіт)	м	0,25–0,5
Тип електричного струму між електродами		змінний
Сила струму	А	0 ...300
Напруга	В	60 ...70
Температура процесу конверсії	°С	1300 ...3100
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ...1,5
Витрата азоту	м ³ /год	0,350 ...0,600
Витрата пропан-бутану	м ³ /год	0,050 ...0,250
Витрата повітря	м ³ /год	0,300 ...0,500

4.8. Лабораторні установки для дослідження процесу піролізу вуглеводневих газів.

Для дослідження даного процесу створено реактор з ЕТПШ, схема якого наведена на рис. 4.22.

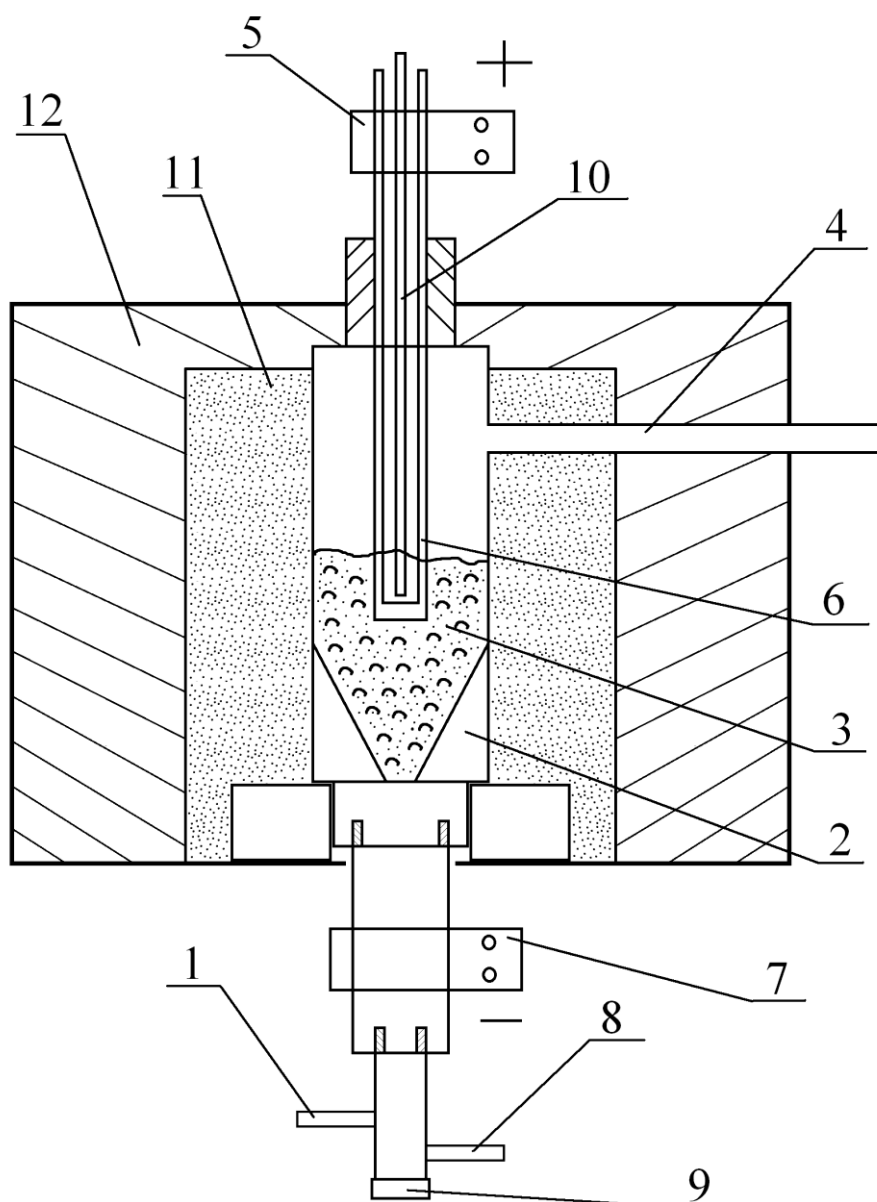


Рис. 4.22. Схема реактору для дослідження процесу одержання піровуглецевих, пірографітових матеріалів та високотемпературного водневмісного газу шляхом піролізу вуглеводневих газів:

1-штуцер для подачі азоту, 2- газорозподільний пристрій, 3- псевдозріджений шар, 4- газовідвідна труба, 5,7 - клеми, 6- електрод, 8- штуцер для подачі вуглеводневого газу, 9- система вивантаження, 10 – термопара, 11- теплоізоляція у вигляді технічного вуглецю, 12- теплоізоляція у вигляді термостійкої вати.

Зовнішній вигляд реактору наведено на рис. 4.23.



Рис. 4.23. Зовнішній вигляд лабораторного реактору з ЕТПШ.

Реактор працює наступним чином:

Через штуцер 1 подають азот, який проходить через газорозподільний пристрій 2 (виконаний у вигляді конусу) для створення псевдозрідженого шару 3, який виходить через трубу 4. Через клему 5 подають струм, який проходить через електрод 6 псевдозріджений шар 3 газорозподільний пристрій 2 на клему 6. Шляхом пропускання електричного струму за рахунок

електроопору та утворення плазми мікророзрядів проходить нагрівання псевдозрідженого шару та псевдозрідженого агенту. Після виходу на заданий режим через штуцер 8 подають вуглеводневий газ. У результаті високої температури псевдозрідженого шару проходить піроліз вуглеводневого газу з утворенням водню та піровуглецю чи пірографіту (у залежності від температури). Після витримки заданого часу матеріал вивантажують через систему вивантаження 9.

Схематичне зображення принципово-технологічної схеми наведено на рис. 4.24. У якості матеріалу ПШ застосовувались дві фракції графітових частинок 0.07 ...0.14 мм та 0.14 ...0.25 мм. Схема реактору представлена на рис. 4.24.

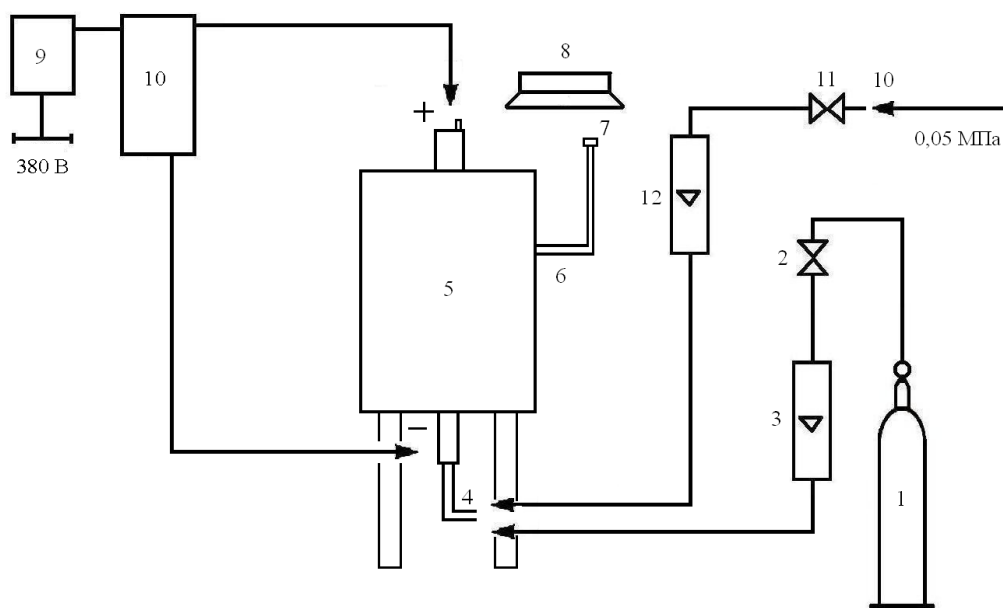


Рис. 4.24. Принципово-технологічна схема лабораторної установки для дослідження піролізу вуглеводневих газів:

1- балон з азотом, 2,11 вентиля, 3, 12- ротаметри, 4- штуцер для підводу газу, 5- реактор ЕТПШ, 6-штуцер для виходу газу, 7- пальник, 8- витяжка, 9- вимикач, 10- силовий трансформатор, 11- лінія магістрального природного газу.

Процес проводять наступним чином: відкриваючи редуктор на балоні 1 та вентиль 2 через ротаметр 3 для створення псевдозрідженого шару та інертної атмосфери подають азот у реактор 5. Після проходження реактору 5 через штуцер 6 азот виходить на пальник 6 де спалюється під витяжкою 7. Вмикаючи вимикач 8 через силовий трансформатор 9 подають напругу на нагрівач реактору 5. Після виходу на температурний режим з магістрального газопроводу 10 відкриваючи вентиль 11 через ротаметр 12 та газопровідну трубку 4 для проведення процесу піролізу в реакторі 5 подають метан, поступово заміщуючи азот. Витрату азоту та метану вимірюють ротаметрами 3 та 12 відповідно.

У випадку використання пропан-бутанової суміші замість лінії магістрального газу з'єднують балон з пропан-бутаном.

Основні робочі параметри процесу одержання піровуглецевих та пірографітових матеріалів і високотемпературного воднемісного газу наведені у Табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Значення робочих параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів для лабораторної установки з класичним ЕТПШ

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм завантаження реакційної зони	м ³	0,3
Тип газорозподільного пристрою		конус
Фракційний склад ТФПШ	мм	0,07 ... 0,14 0,14 ... 0,25
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ... 250
Напруга	В	40 ... 90
Температура процесу піролізу	°С	800 ... 1500
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ... 1
Витрата азоту	м ³ /год	0,020
Витрата вуглеводневого газу	м ³ /год	0,100 ... 0,200

Для дослідження піролізу вуглеводневих газів з використанням зовнішнього нагрівання використовувався розроблений та запатентований [297] реактор (рис. 4.25). В реакторі у нагрівальній камері використана технологія ЕТПШ і фонтануючо-псевдозріджений шар в робочій зоні.

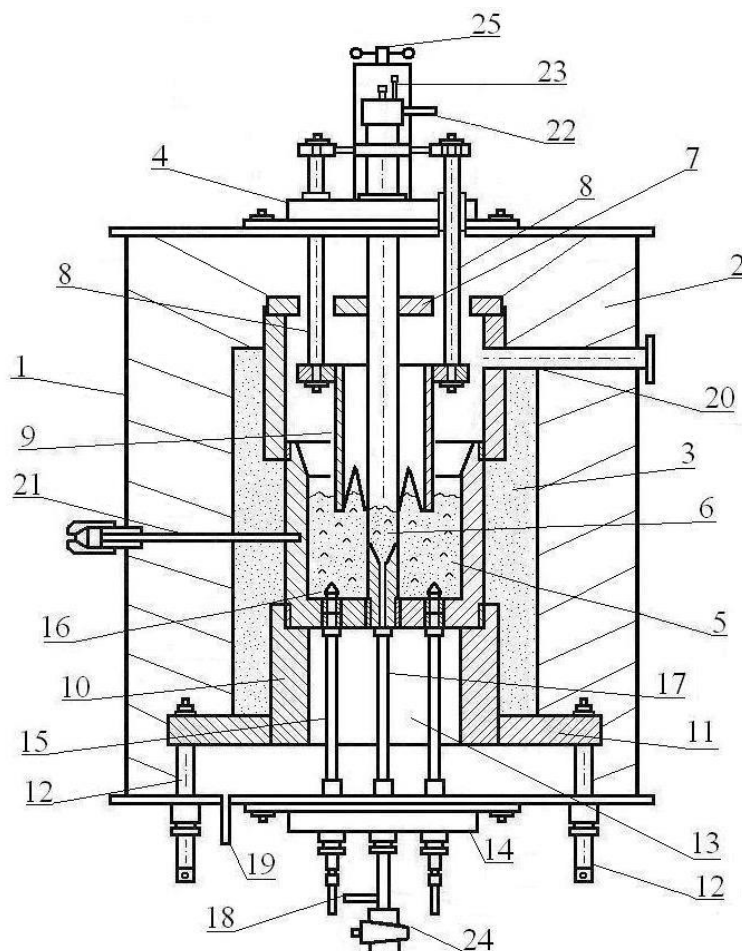


Рис. 4.25 Схема реактору лабораторної установки з зовнішнім нагріванням (кільцевим ЕТПШ) для процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів:

1-зовнішній циліндричний корпус, 2-зовнішня теплоізоляція, 3-внутрішня теплоізоляція, 4-верхня водоохолоджувальна кришка, 5-нагрівальна камера з кільцевим ЕТПШ, 6-реакційна зона, 7-графітовий екран, 8-верхній електрод, 9- корона верхнього електроду, 10-графітовий кожух, 11-графітовий диск з отворами, 12-нижні електроди, 13-захисна камера, 14-нижня водоохолоджувальна кришка, 15-газопровідні трубки, 17-центральна газопровідна трубка, 18-штуцер для подачі газу в реакційну зону, 19-штуцер для подачі газу в захисну камеру, 20-патрубок вихідних газів, 21-бокова

термопара, 22- штуцер для виходу газу, 23-канал для завантаження матеріалу, 24-кран для вивантаження матеріалу, 25-механізм регулювання висоти електроду.

Зовнішній вигляд реактору наведено на рис. 4.26.



Рис. 4.26. Зовнішній вигляд реактору лабораторної установки для процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів

Реактор працює наступним чином: при відкритій верхній водоохолоджувальній кришці 4 і знятими графітовим екранами 7, верхніми електродами 8 з графітовою короною 9, в нагрівальну камеру 5 завантажують шар електропровідних частинок для утворення ЕТПШ. Після цього ставлять на місце графітову корону 9, верхні електроди 8, графітовий екран 7 і закривають верхньою водоохолоджувальною кришкою 4. Через газопровідні трубки 15 та газорозподільні ковпачки 16 у нагрівальну камеру 5 подають інертний газ. Через верхні електроди 8, шар електропровідних частинок у нагрівній камері 5, графітовий кожух 10, графітовий диск 11 та нижні електроди 10 подають струм. Під час проходження струму через ПШ у

нагрівальній камері 5, за рахунок електроопору, утворення електричних містків, плазми мікророзряду підвищується температура нагрівальної камери. За рахунок теплопередачі через стінку проводиться нагрів реакційної камери 6, після чого інертний газ через патрубок 20 виходить у зовнішнє середовище. Для захисту графітового кожуху 10, нижньої частини нагрівальної камери 5 та газопровідних трубок 15 і 17 від окиснення, під дією високої температури, у захисну камеру 13 через штуцер 19 подають інертний газ. Через штуцер 18, центральну газопровідну трубку 17 в реакційну камеру 6 подають інертний газ. Одночасно через канал 23 в реакційну камеру 6 завантажують твердий сировинний матеріал. Під час проходження інертного газу через частинки твердого сировинного матеріалу в реакційній камері 5 утворюється фонтануючо-псевдозріджений шар, після чого інертний газ через штуцер 22 виходить у зовнішнє середовище. Якщо необхідно провести процес піролізу газу, після виходу на потрібний температурний режим інертний газ у реакційній камері 5, замінюють на газ для піролізу. Після досягнення необхідних температурних умов процесу та необхідної витримки часу, матеріал із реакційної камери 6 вивантажують через центральну газопровідну трубку 17 та кран 24. Висоту центрального електроду регулюють механізмом 25. Температуру вимірюють за допомогою термopари 21. При необхідності більш точного вимірювання температури слід вставити додаткову термopару в реакційну камеру 6. Водою охолоджують: верхню 4 та нижню 14 кришки. Для зменшення втрат теплоти нагрівальної 5 та реакційної 6 камери від нижньої водоохолоджувальної кришки 14 використовують у якості теплоізоляції захисну камеру 13.

Принципова технологічна схема роботи установки наведена на рис.4.27.

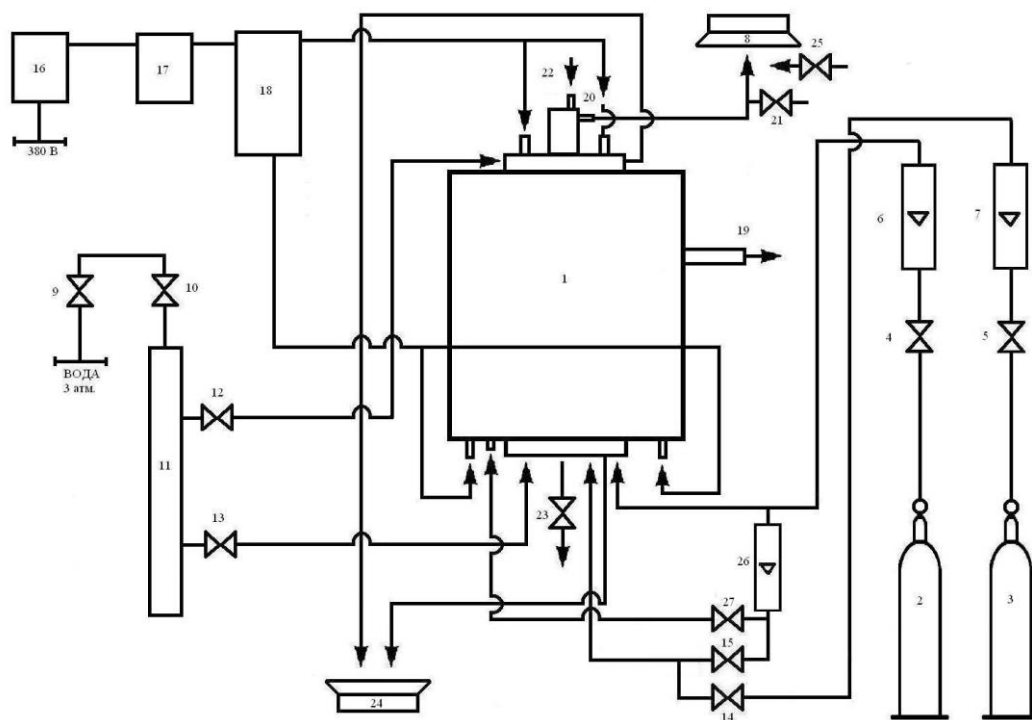


Рис. 4.27. Принципова технологічна схема лабораторної установки з кільцевим ЕТПШ для дослідження процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів:

1- реактор, 2- балон з азотом, 3- балон з реакційним газом, 4,5- запірні вентилі, 6,7,26- ротаметри, 8- витяжка, 9,10,12,13- шарові крани для води, 11- розподільувач для води, 14,15,27- вентилі, 16,17- автоматичні вимикачі, 18- силовий трансформатор ВДУ 25-1202М, 19- патрубок для виходу азоту, 20- патрубок для виходу азоту, виходу газів з робочої зони, 21-вентиль для виходу газу на аналіз, 23- канал для вивантаження матеріалу, 24- злив, 25- пальник.

Зовнішній вигляд лабораторної установки наведено на рис. 4.28.



Рис. 4.28. Зовнішній вигляд лабораторної установки для процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів

Перед початком роботи на установці перевіряються відповідні параметри згідно інструкції з техніки безпеки. Подається напруга на силовий трансформатор 18, через автоматичні вимикачі 16 та 17. Відкриваючи крани 12, 13, 10 та 9 подається вода для охолодження. За допомогою вентиля 4 і 14 подається азот в реактор ЕТПШ до формування ПШ. Витрата азоту вимірюється ротаметром 6. За допомогою вентиля 27 подається азот у нижню частину установки, для утворення захисної атмосфери. Витрата азоту вимірюється ротаметром 26. Перед виходом реактору ЕТПШ на температурний режим при вимкненому струмі проводиться завантаження дослідного матеріалу через отвір 22.

Після виходу реактору на заданий температурний режим в робочу зону подають реакційний газ, відкриваючи вентилі 14, 5 і запірний вентиль на балоні 3, після чого закривають вентиль 15. Витрата реакційного газу вимірюється ротаметром 7. Після проходження реакційного газу через реактор ЕПШ в результаті піролізу утворюється водень та вуглеводні, які не вступили в реакцію, ця суміш направляється на витяжку 8, де спалюється за допомогою пальника 25. Після витримки заданого часу дослідний матеріал вивантажують через кран 23. У випадку використання метану, реактор з'єднують з лінією метану під тиском 0,5 МПа [280-281].

У табл. 4.9 наведено діапазони зміни робочих параметрів даної установки.

Таблиця 4.9

Значення робочих параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів для лабораторної установки з кільцевим ЕПШ

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм нагрівальної зони (кільцевий ЕПШ)	м ³	0,0015
Об'єм реакційної зони	м ³	0,0005
Тип газорозподільного пристрою		6 ковпаків (нагрівальна зона) конус (реакційна зона)
Фракційний склад ТФПШ	мм	0,14 ... 0,25 (графіт) ≤ 0,315 (пісок)
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ... 300
Напруга	В	40 ... 95
Температура процесу піролізу	°С	800 ... 1300
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ... 1
Витрата азоту	л/год	0,500 ... 0,800
Витрата вуглеводневого газу	л/год	0,100 ... 0,200

4.9. Пілотна установка для дослідження процесу піролізу метану.

Основним елементом якої є розроблений та запатентований реактор [282] з ЕТПШ, схема якого зображена на рис.4.29.

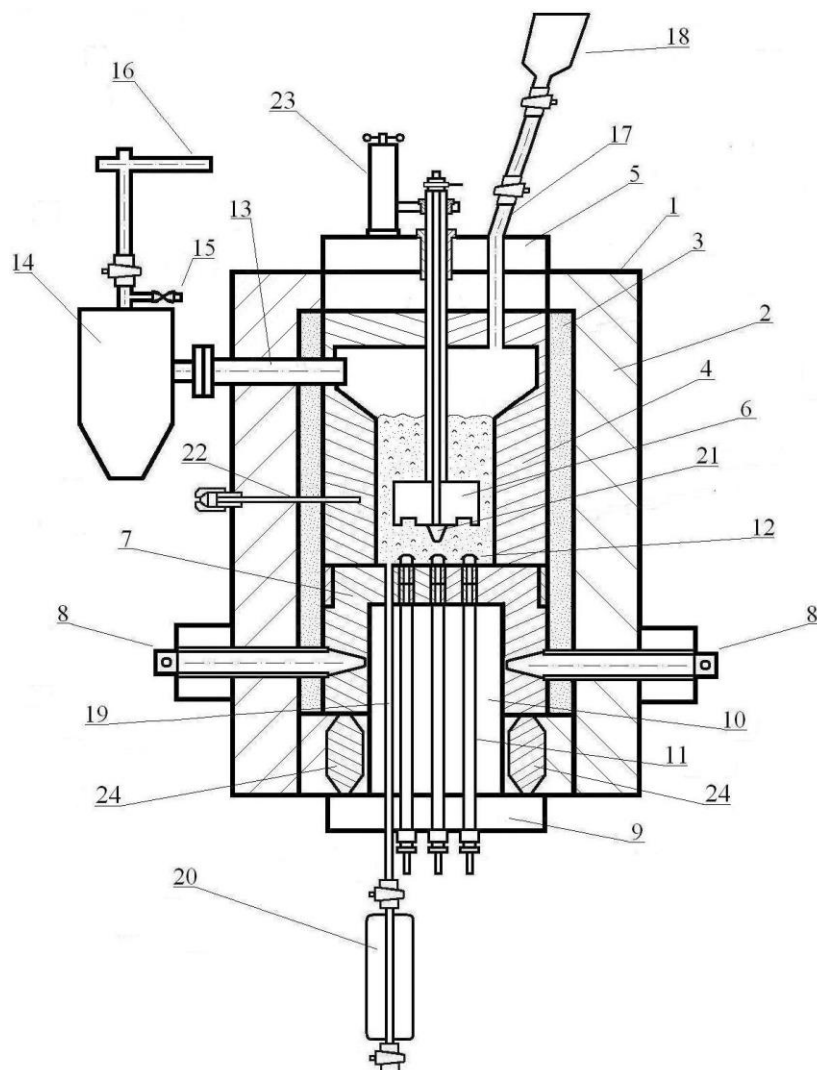


Рис. 4.29. Схема реактору пілотної установки для дослідження процесу піролізу метану:

1- зовнішній циліндричний корпус, 2- зовнішня теплоізоляція, 3- внутрішня теплоізоляція, 4- реакційна камера, 5- верхня водоохолоджувальна кришка, 6- центральний електрод, 7- графітовий кожух, 8- нижні електроди (катоди), 9- нижня водоохолоджувальна кришка, 10- повітряна камера, 11- газопровідні трубки, 12- газорозподільні ковпачки, 13- патрубок для виходу газу, 14- циклонний очисник, 15- кран для відбору проб газу на аналіз, 16- патрубок для виходу газу у зовнішнє середовище.

Зовнішній вигляд реактору наведений на рис. 4.30.



Рис. 4.30. Зовнішній вигляд пілотного реактору для процесу високотемпературного піролізу метану.

Реактор працює таким чином: через бункер 18 та трубу для завантаження матеріалу 17 у реакційну камеру 4 завантажують шар електропровідних частинок для утворення псевдозрідженого шару. Через газопровідні трубки 11 та газорозподільні ковпачки 12 у реакційну камеру 4 подають реакційний газ. Через центральний електрод 6, шар електропровідних частинок у реакційній камері 4, графітовий кожух 7 та нижні електроди 8 подають струм. В реакційній камері 4 проходить процес піролізу газоподібних вуглеводнів, в якому вуглець осаджують на шарі електропровідних частинок, після цього реакційний газ подають через патрубок 13 в очисник 14 та у патрубок для виходу газу в зовнішнє середовище 16, після чого його спалюють. Матеріал вивантажують через трубу 19 та холодильник 20. Висоту центрального електрода регулюють

механізмом 23. Температуру вимірюють за допомогою термопар 19 та 20. Пробу на аналіз реакційного газу беруть через кран 15. Водю охолоджують: верхню 5 та нижню 9 кришки, нижні електроди 8, очисник 14 та холодильник 20. Для зменшення втрат теплоти реакційної камери 7 від нижньої водоохолоджувальної кришки 9 використовують у якості теплоізоляції повітряну камеру 10.

Технологічна схема роботи пілотної установки наведена на рис. 4.31.

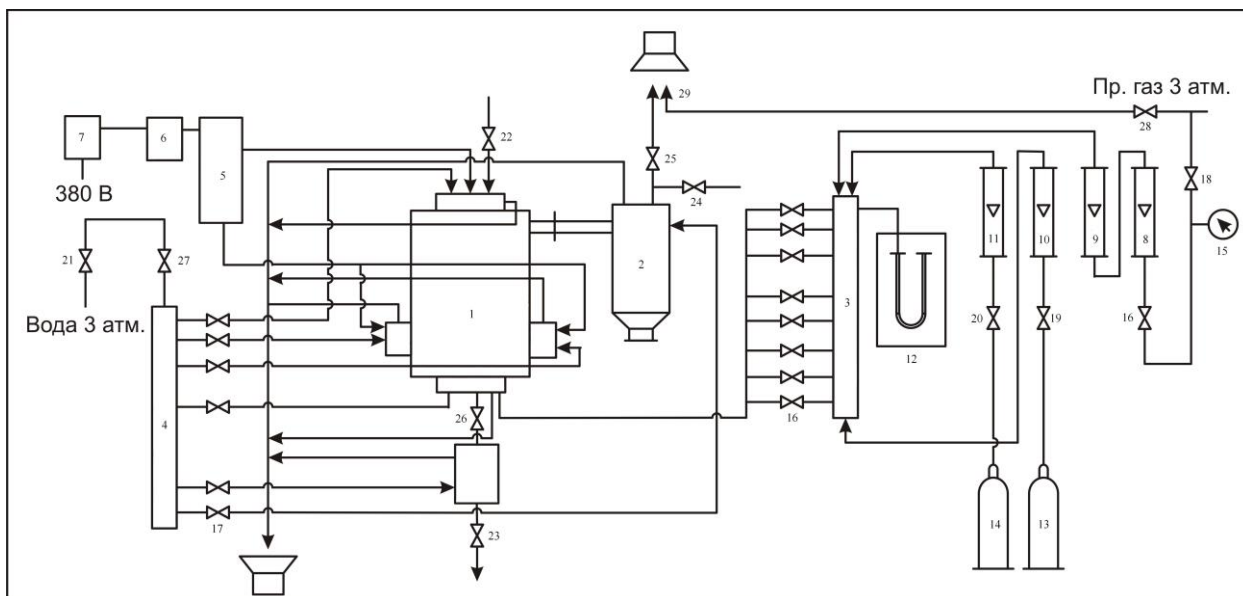


Рис. 4.31. Принципово-технологічна схема пілотної установки для піролізу метану:

1-реактор, 2-очисник, 3-змішувач газів, 4-змішувач води для охолодження, 5-силовий трансформатор, 6,7- автоматичні вимикачі, 8,9,10,11 – ротаметри, 12- диференціальний манометр, 13-баллон з пропаном, 14-балон 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.

Зовнішній вигляд пілотної установки наведений на рис. 4.32.



Рис. 4.32. Зовнішній вид пілотної установки для дослідження процесу піролізу метану:

1 – реактор; 2 – завантажувальний пристрій; 3 – пристрій для вивантаження; 4 – очисник скидних газів; 5 – силовий трансформатор; 6 – КВП; 7 – пульт газопідготовки.

Перед початком роботи на установці перевіряються відповідні параметрів згідно інструкції з техніки безпеки. Подається напруга на силовий трансформатор 5 через автоматичні вимикачі 7 та 6. Подається вода для охолодження на установку, через крани 17, 27 та 21. Подається газ в реактор 1 через вентилі 18 та 16. Після виходу на режим завантажується кварцевий пісок через кран 22. Після проходження певного часу знаходження кварцевого піску у ректорі 1, його вивантажують спочатку через кран 26 у холодильник, потім за допомогою крану 23 у спеціальну ємність.

Робочі параметри установки наведені у Табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Значення робочих параметрів пілотної установки для дослідження процесу високотемпературного піролізу метану

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення або діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони	м ³	0,005
Тип газорозподільного пристрою		7 ковпачків
Фракційний склад ТФПШ	мм	≤ 0,315
Тип електричного струму між електродами		випрямлений
Сила струму	А	0 ... 400
Напруга	В	50 ... 120
Температура процесу піролізу	°С	800 ... 1300
Тривалість обробки матеріалу	год	0,5 ... 1
Витрата азоту	м ³ /год	0,06
Витрата метану	м ³ /год	11-20

Висновки з розділу 4:

На основі аналізу літератури, попередніх досліджень здобувача, проведених термодинамічних розрахунків основних термохімічних реакцій та комп'ютерного моделювання теплообміну у ЕТПШ розроблено та створено парк реакторів з ЕТПШ для дослідження різних високотемпературних процесів.

З метою дослідження різноманітних процесів і визначення найбільш оптимальних параметрів роботи створені реактори з різним типом нагрівання, об'ємом реакційної зони, формою електрода та потужністю.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ

ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ

5.1. Основні принципи технології.

В основу технології покладена ідея високотемпературної очистки природного графіту до високих ступеней чистоти у безкисневій атмосфері без використання шкідливих галогеномісних сполук.

Порошкоподібний природний графіт є хорошим провідником і, завдяки цьому, він може бути розігрітий шляхом пропускання через нього електричного струму. Реалізація такого нагріву в ПШ по всьому об'єму має ряд переваг:

- підведення енергії відбувається безпосередньо в шарі забезпечує рівномірність температури по всьому об'єму шару;

- максимально досяжна температура обмежується лише термічною стійкістю матеріалів робочої зони і електродів.

Результати попередніх термодинамічних розрахунків (Розділ 3) показують, що частина домішок переходять у газову фазу відповідно до своєї температури випаровування. Інша частина домішок, а саме між собою утворює сполуки, які також переходять у газову фазу (наприклад Fe_3C при температурах більше $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ розкладається на Fe і вуглець) і з інертним газом виносяться у очисник. Розрахунковий діапазон температур при яких графіт досягає високого ступеня чистоти – $2300 \dots 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Частина графіту може взаємодіяти з киснем, який утворюється із оксидних домішок і у сполуці CO виноситися у очисник. Орієнтовні втрати графіту від окиснення до CO складатимуть $7 \dots 10\text{ \%мас.}$

Завданням дослідницької роботи в цілому є визначення принципової можливості очищення природного графіту до високих ступенів чистоти (вміст вуглецю $99,9\text{ \%}$) шляхом його високотемпературної обробки в ЕТПШ.

Для проведення досліджень ТОВ «Завалієвський графітовий комбінат» передав Інституту газу 8 зразків природного графіту, характеристики яких представлені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Характеристики зразків природного графіту

Параметр	Марка природного графіту							
	ГЕ-1	ГЕ-3	ГЕО-92	ГІМ-92	ГЕО-93	ГІМН-93	ГАК-2	ГК-1
Вміст хімічних компонентів, % мас.:								
Ph	9,2	9,2	8,6	9,4	8,1	9,0	7,8	7,7
C	91,0	90,4	92,4	92,3	93,1	93,0	99,0	99,3
Al	8,8	9,4	7,3	7,6	6,8	6,8	0,87	0,64
W	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,17	0,1	0,2
V	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Насина густина, г/л	482	430	553	377	466	651	542	355
Густина утряски, г/л	610	580	710	500	600	570	670	440
Гранулометричний склад, %:								
500 мкм	—	—	—	—	—	—	0,1	—
400 мкм	—	—	—	—	—	—	0,3	—
315 мкм	—	—	0,1	—	—	—	1,2	—
200 мкм	0,4	0,1	7,2	0,2	0,3	—	13,3	—
180 мкм	1,0	0,6	5,5	0,3	1,0	0,1	10,2	—
160 мкм	4,4	1,1	6,5	0,7	3,1	1,1	11,8	—
150 мкм	4,8	2,3	5,9	1,1	4,9	2,2	8,1	—
100 мкм	36,1	20,6	25,6	10,2	33,3	23,6	32,5	—
71 мкм	23,5	23,9	19,3	23,8	25,3	31,5	14,7	0,1
63 мкм	7,9	9,1	10,3	14,8	10,7	12,3	3,9	0,3
45 мкм	9,9	18,3	9,3	19,3	10,7	14,6	2,1	1,6
—45 мкм	12,0	24,0	10,3	29,6	10,7	14,6	1,8	98,0

Використання ПШ має дозволити рівномірно розподілювати теплоту між частинками графіту, а утворення ПМР дозволить досягти необхідних температур.

5.2. Визначення гідродинамічних особливостей псевдозрідження природного графіту на холодній моделі.

Порошок природного графіту, внаслідок пластинчастої (чешуйчастої) форми його частинок, є незручним матеріалом для створення ПШ. Під час продування його газом замість звичного пухирчастого кипіння спостерігається утворення одного або декількох каналів, по яких проходить більша частина газу. Для проходження бульбашкового кипіння матеріалу та забезпечення можливості безперервної роботи установки (завантаження/вивантаження без охолодження установки) робоча зона реактора виконана у вигляді графітового конуса з кутом розкриття 25°, що забезпечувало створення «фонтануючого шару». Крім того, частина зріджуючого агента (азоту) подавалася в пульсуючому режимі.

Експерименти проводилися у холодному режимі роботи лабораторної установки ЕТПШ при відкритій зовнішній кришці для визначення оптимальних параметрів подачі псевдоожіжающего агента (азоту) в робочу зону, які забезпечували б добре перемішування матеріалу в робочій зоні. На першому етапі азот подавався одним потоком в стаціонарному і пульсуючому режимі по центру робочої зони. Для проведення досліджень були обрані марки графіту ГАК-2, ГПМН-93, ГПМ-92, ГЕО-92, ГЕ-3 і ГЕ-1 з об'ємом засипки 0,5 л. Схематична картина псевдозрідження матеріалу представлена на рис. 5.1.

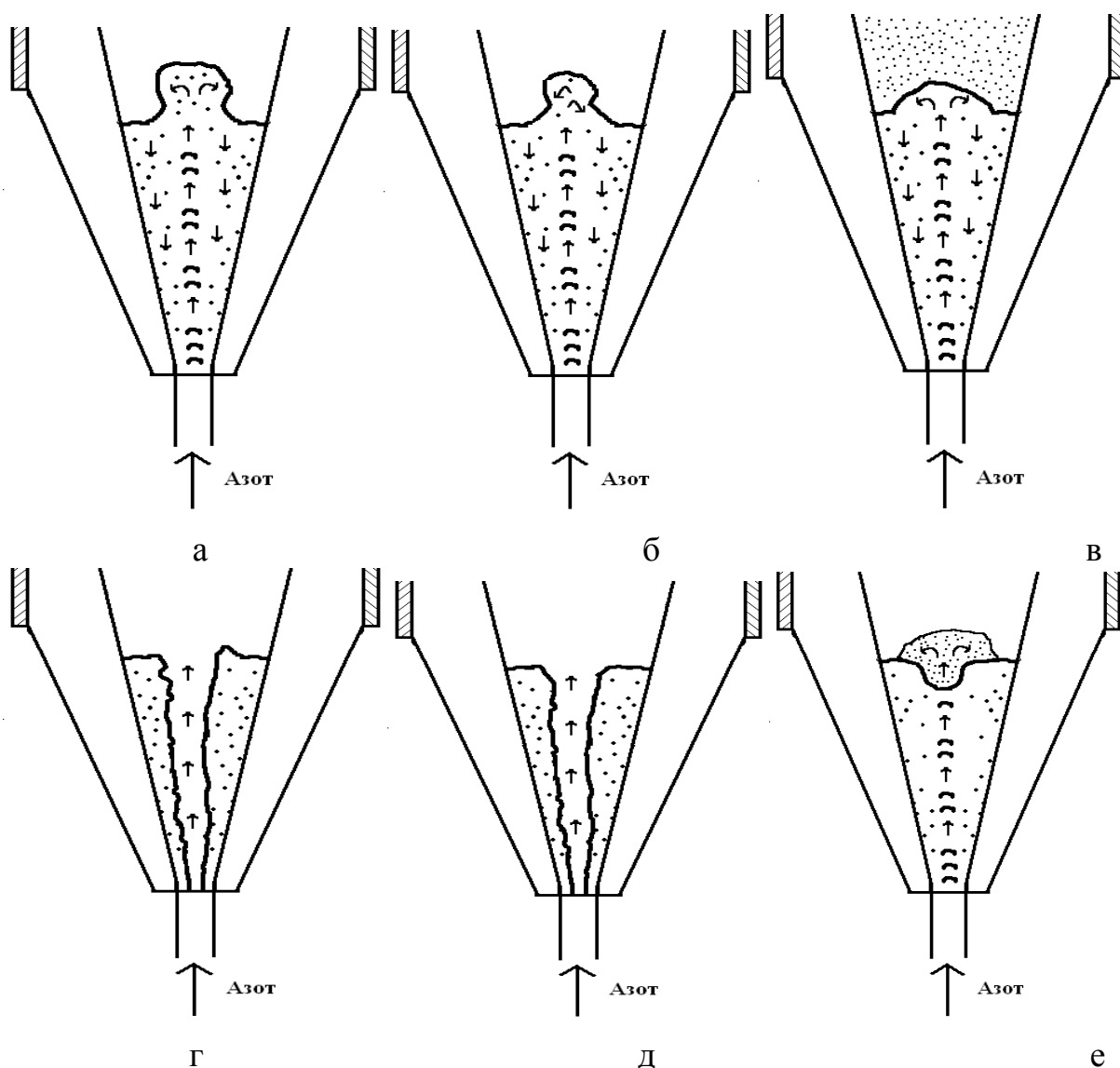


Рис. 5.1. Характер псевдозрідження частинок природного графіту в «холодному» режимі роботи установки з ЕТПШ: а - ГАК-2; б - ГПМН-93; в - ГПМ- 2; г - ГЕО-92; д - ГЕ-3, е - ГЕ-1

На підставі результатів візуального спостереження характеру псевдозрідження можна відзначити, що кипіння ГАК-2 характеризувалося утворенням каналу і викиданням матеріалу в точці, яка перебувала над отвором для подачі азоту і вивантаження готового матеріалу. Кипіння ГПМН-93 проходило аналогічно як і з ГАК-2, однак характеризувалося меншим викидом частинок графіту. При кипінні ГПМ-92 робоча зона була сильно «запилена» дрібнодисперсним матеріалом, що заважало візуальному контролю процесу. Більш високі значення витрати азоту не забезпечили

належного кипіння і перемішування матеріалу, а лише викликали більш високий викид матеріалу через канал і збільшення виносу матеріалу. Більш низькі значення витрати азоту приводили до «залягання» графітового матеріалу. Матеріал марок ГЕО-92 і ГЕ-3 взагалі перебував у нерухомому стані і лише при механічному впливі в ньому лише утворився канал, через який по якому проходив. Практично така ж картина мала місце також у разі графіту марки ГЕ-1.

У результаті проведених дослідів визначені наступні оптимальні витрати азоту при його однопоточному подачі: $0,2 \dots 0,3 \text{ м}^3/\text{год}$ при подачі з постійною витратою та й $0,05 \dots 0,100 \text{ м}^3/\text{год}$ при пульсуючій подачі.

Для оцінки можливості інтенсифікації процесу псевдозрідження матеріалу були проведені аналогічні досліди на холодній моделі робочої зони лабораторної установки з додатковою подачею азоту через бічні отвори в периферійному електроді. Візуальна картина псевдооживлення приведена на рис. 5.2.

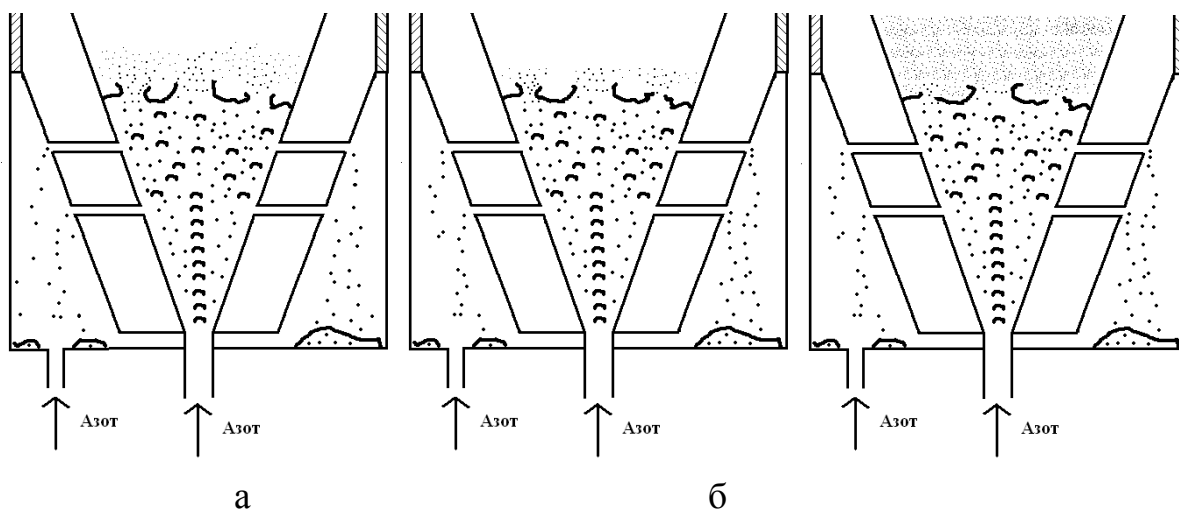


Рис. 5.2. Характер псевдозрідження частинок природнього графіту в холодній моделі робочої зони лабораторної установки з ЕТПШ з додатковими отворами для подачі азоту: а - ГАК-2; б - ГПМН-92; в - ГПМ- 92

Додаткова подача азоту через бічні канали підвищила інтенсивність і ступінь однорідності кипіння, однак при пульсаціях і припинення подачі

матеріал через ці отвори прокидався в холодну зону реактора (зовні периферійного електрода). Тому, щоб уникнути винесення графітового матеріалу під час проведення експериментів по термічній обробці графіту було вирішено тимчасово відмовитися від додаткових отворів в периферійному електроді лабораторної установки ЕТПШ.

5.3. Дослідження процесу високотемпературного очищення природного графіту.

Дослідження проводилися на спеціально створеній лабораторній установці, схема реактору та принцип роботи якої описано у підрозділі 4.5. Шляхом попередніх досліджень на холодних і гарячих моделях були визначені електричні характеристики матеріалу при різних режимах кипіння, обрана оптимальна геометрія робочої зони і електродів, а також вирішена непроста проблема гарячого обробленого матеріалу. Також було встановлено, що луската (чешуйчаста) форма частинок порошку, властива природному графіту, не дає можливості забезпечити якісне бульбашкової псевдозрідження. Газ, що продувається через шар такого матеріалу, проходить не у вигляді бульбашок, як це зазвичай буває, а через канали, тоді як весь матеріал лежить нерухомо. Для усунення цього небажаного ефекту було вирішено частину газу (азоту) подавати в пульсуючому режимі.

5.3.1. Природний графіт ГПМН-93.

У даному і наступних дослідках даного розділу напруга і сила струму оцінювалися візуально за показниками аналогових приладів при значних пульсаціях їх значень. Тому наведені графіки слід розглядати як орієнтовні для визначення максимальних значень сили струму і напруги.

Графіт даної марки мав схильність до злипання, що викликало різкий стрибок сили струму до 300 ...400 А, а псевдозрідження ставало все менш інтенсивним. Спроби збільшити інтенсивність псевдооживлення підвищенням витрати азоту не дали результату. Середня динаміка нагрівання матеріалу наведена на рис. 5.3. На рис. 5.4 приведена залежність температури від

напруги і сили струму. Щоб уникнути спікання матеріалу і утворення дугового режиму центральний електрод був піднятий на максимально можливу відстань від конусної частини реактору.

Динаміка нагріву і залежність температури від сили струму і напруги наведені, відповідно, на рис. 5.3 і 5.4.

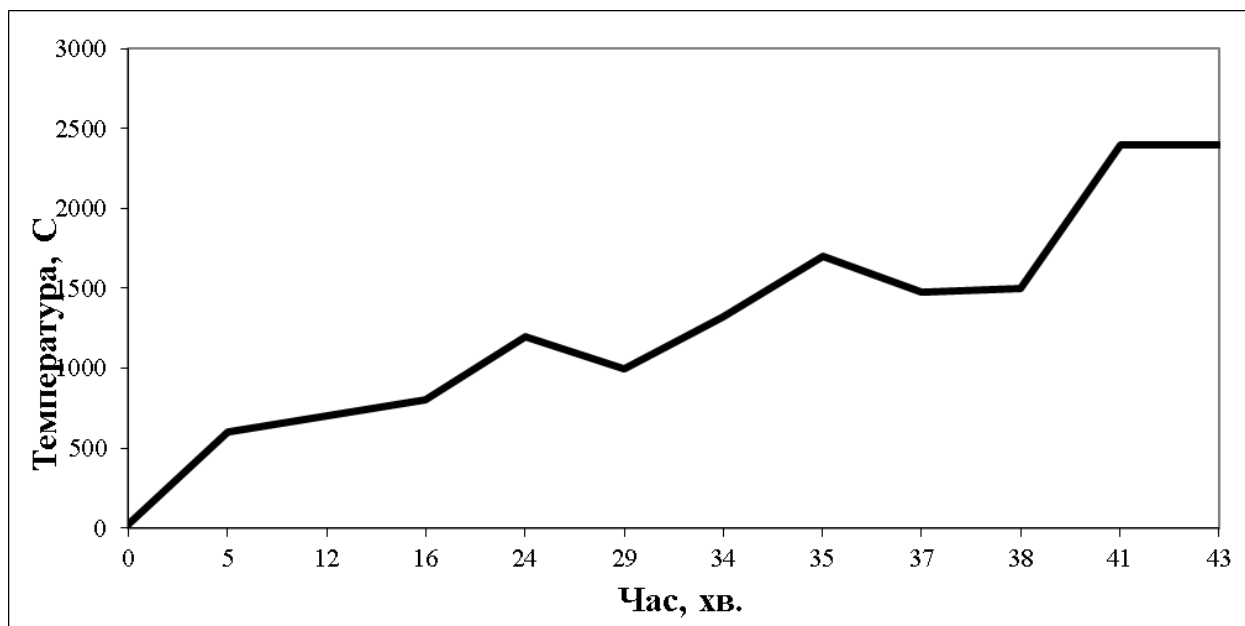


Рис. 5.3. Динаміка нагрівання частинок графіту марки ГПМН-93.

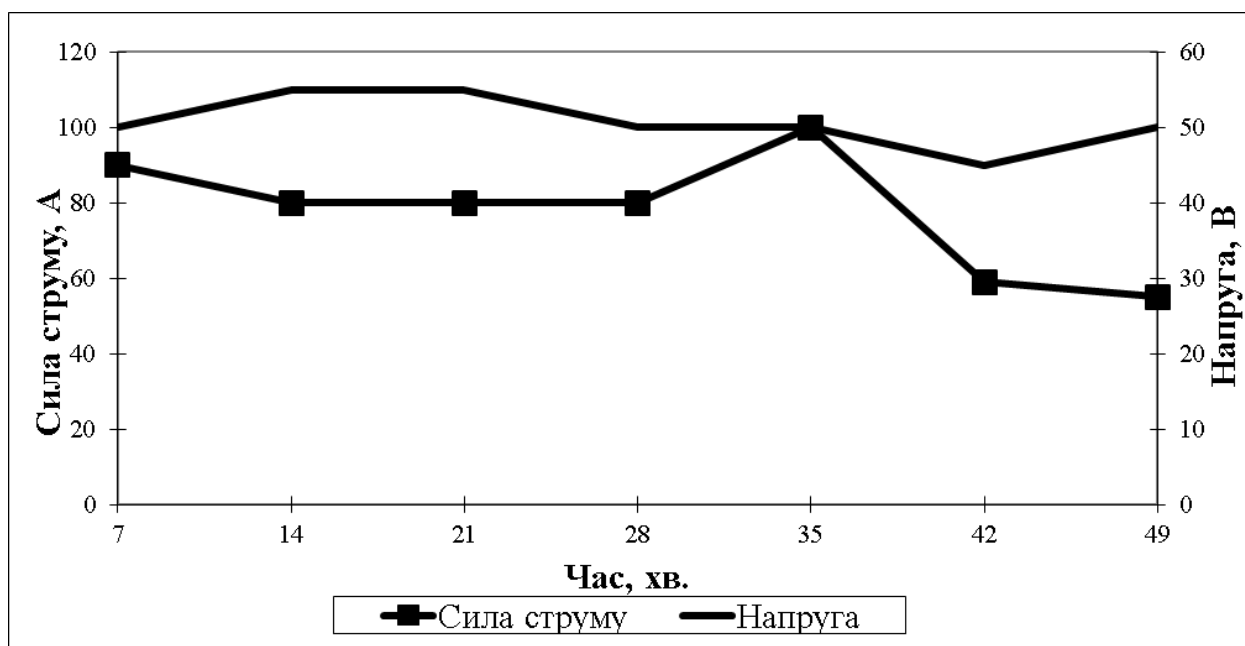
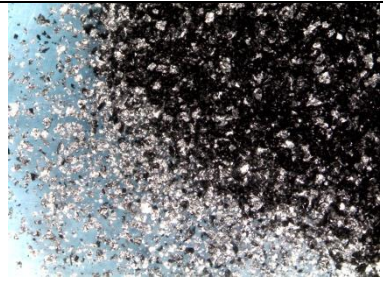
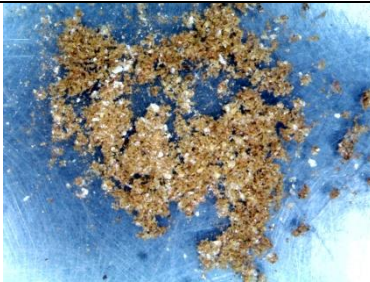
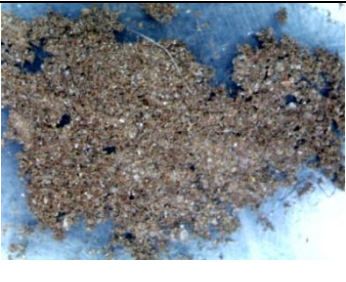
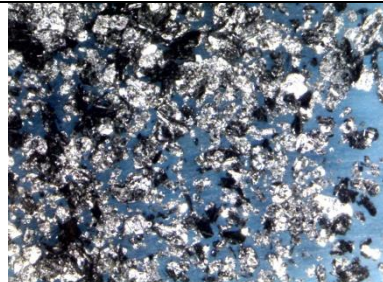
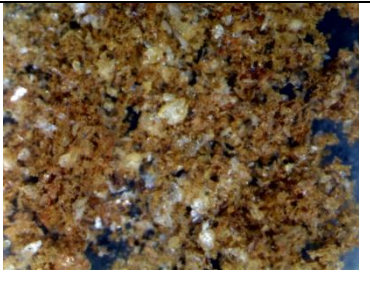
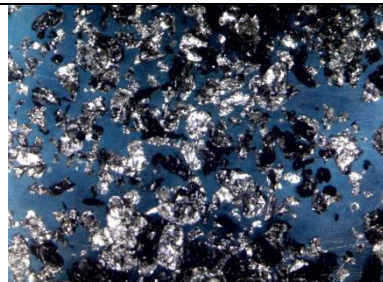
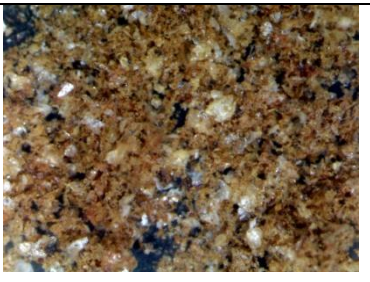
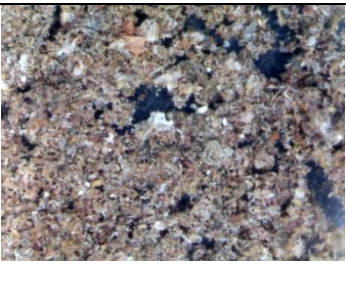


Рис. 5.4 Значення напруги і сили струму (графіт марки ГПМН-93).

Зольність обробленого графіту (ГПМН-93) досліджувалася за ГОСТ 17818.4-90, мікрофотографії вихідного матеріалу і його золи, а також золи обробленого матеріалу представлені в табл. 5.2

Таблиця 5.2

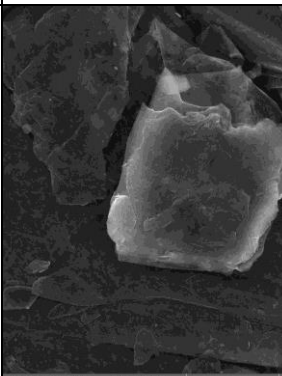
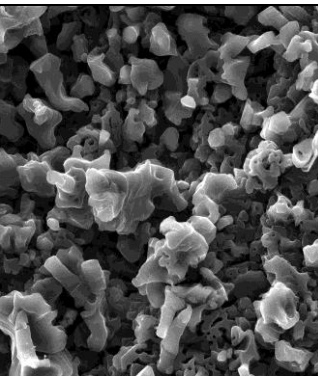
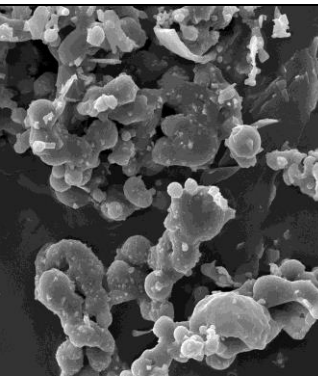
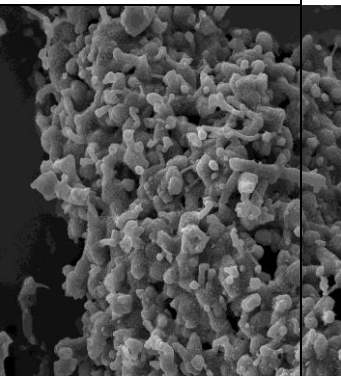
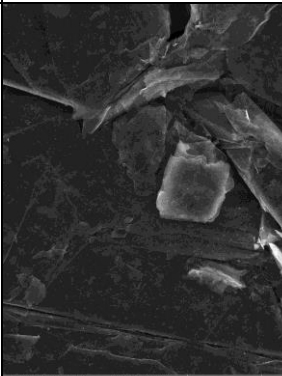
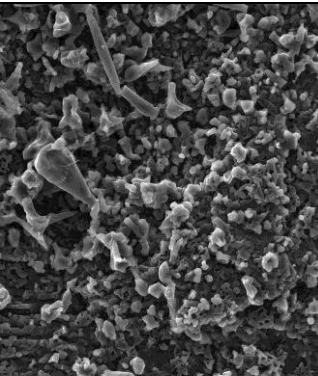
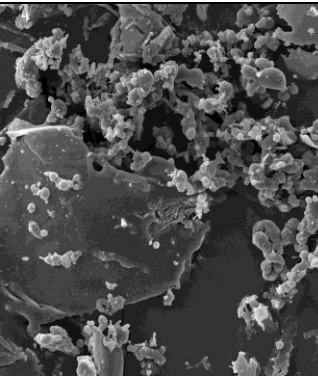
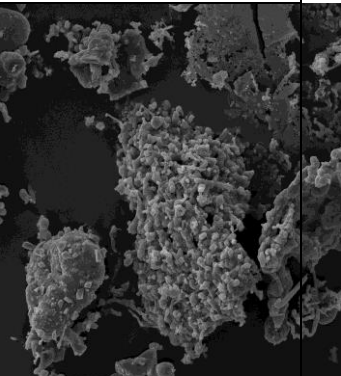
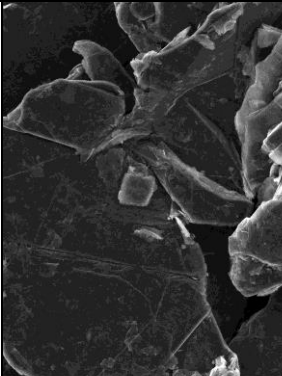
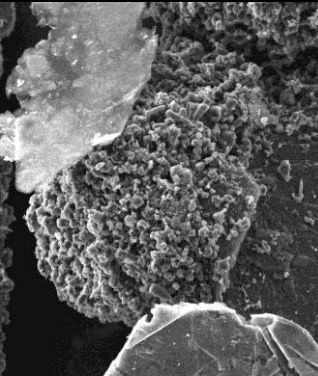
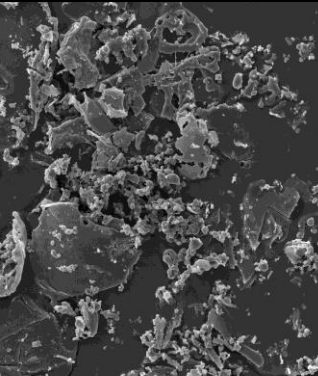
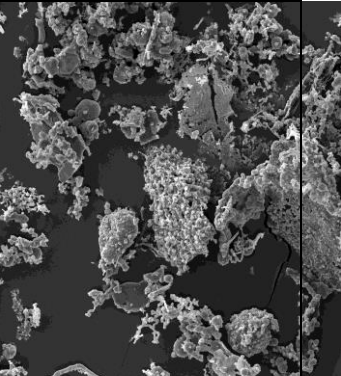
Мікрофотографії частинок графіту марки ГПМН-93 і золи до і після обробки

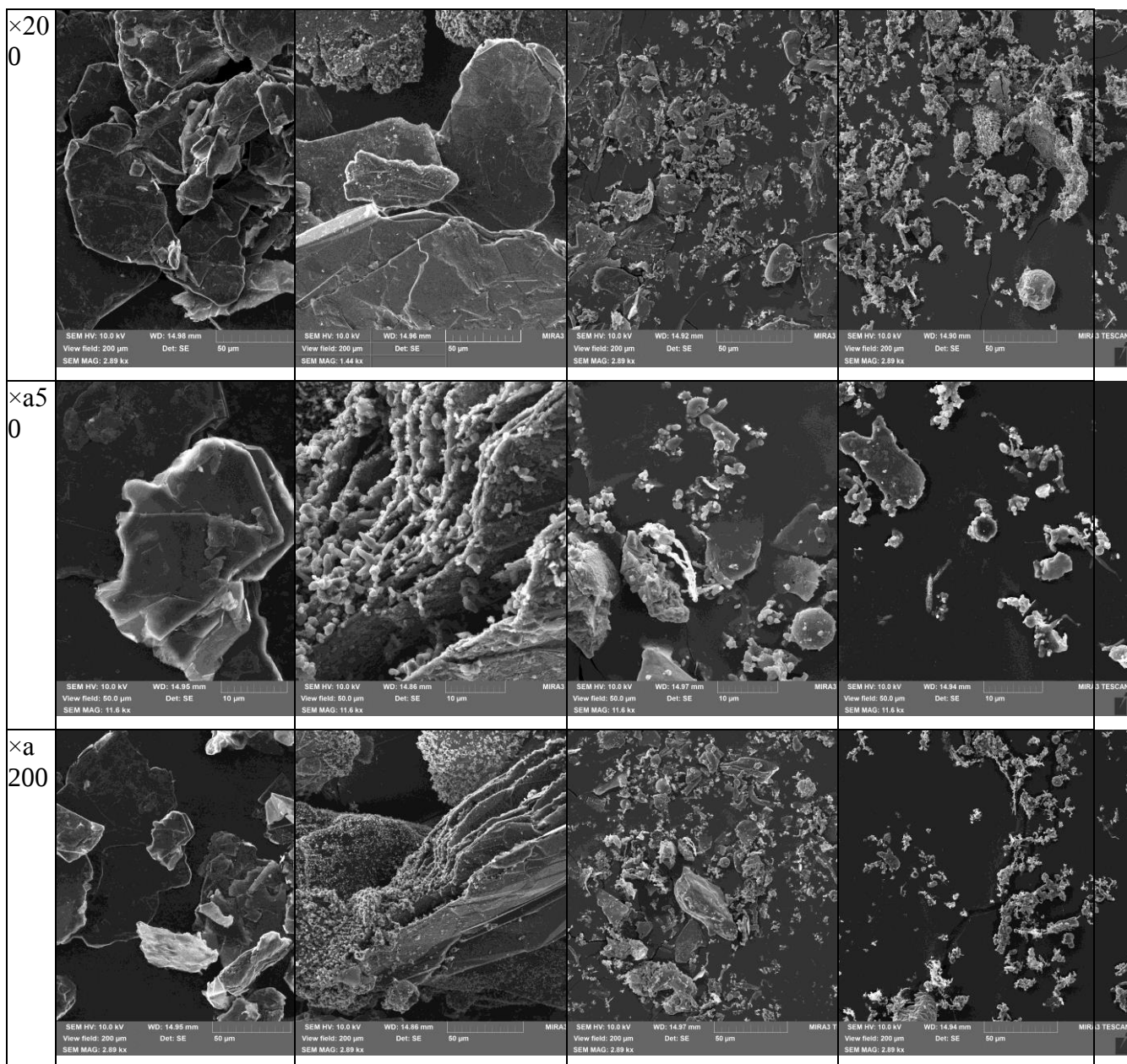
Збільшення	ГПМН-93, вихідний	ГПМН-93, зола вихідного графіту	ГПМН-93, зола після обробки
×60			
×200			
×200			

Як видно з табл. 5.2 вихідна зола має більш рудий відтінок, ніж зола після обробки, що мабуть свідчить про зміну складу графіту.

Мікрофотографії з більш високим ступенем збільшення наведені в табл. 5.3.

Мікрофотографії частинок графіту марки ГПМН-93 і золи до і після обробки

Збі ль ше ння	ГПМН-92, вихідний	ГПМН-93 після обробки	ГПМН-92, зола	ГПМН-92, після обробки зола
×20				
×50				
×100				



Я показують рисунки у Табл. 5.3 при високому збільшенні частинок золи графіту після високотемпературної обробки його зола має менше білих включень, які на думку автора є домішками.

У процесі проведення серії дослідів можна зазначити наступні результати:

- вміст вуглецю у вихідному графіті – 93,6 %мас.;
- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 95,4 %мас..

5.3.2. Природний графіт марки ГЕО-92.

Під час проведення експериментальних досліджень мало місце вигорання легколетючих домішок з утворенням диму; при цьому відзначалося слабке світіння матеріалу, після чого матеріал почав спекатися, у результаті чого повністю припинилося псевдозрідження. Спроби відновити кипіння матеріалу різким збільшенням і зниженням витрат азоту в робочу зону, а також пульсаційної подачі азоту не дали результату. При цьому температура в робочій зоні не підвищувалася.

5.3.3. Природний графіт марки ГЕ-3.

Даний матеріал продемонстрував інтенсивне псевдозрідження і швидкий вихід на температурний режим. Динаміка нагрівання представлена на рис 5.5, зміна значень напруги і сили струму представлено на рис. 5.6.

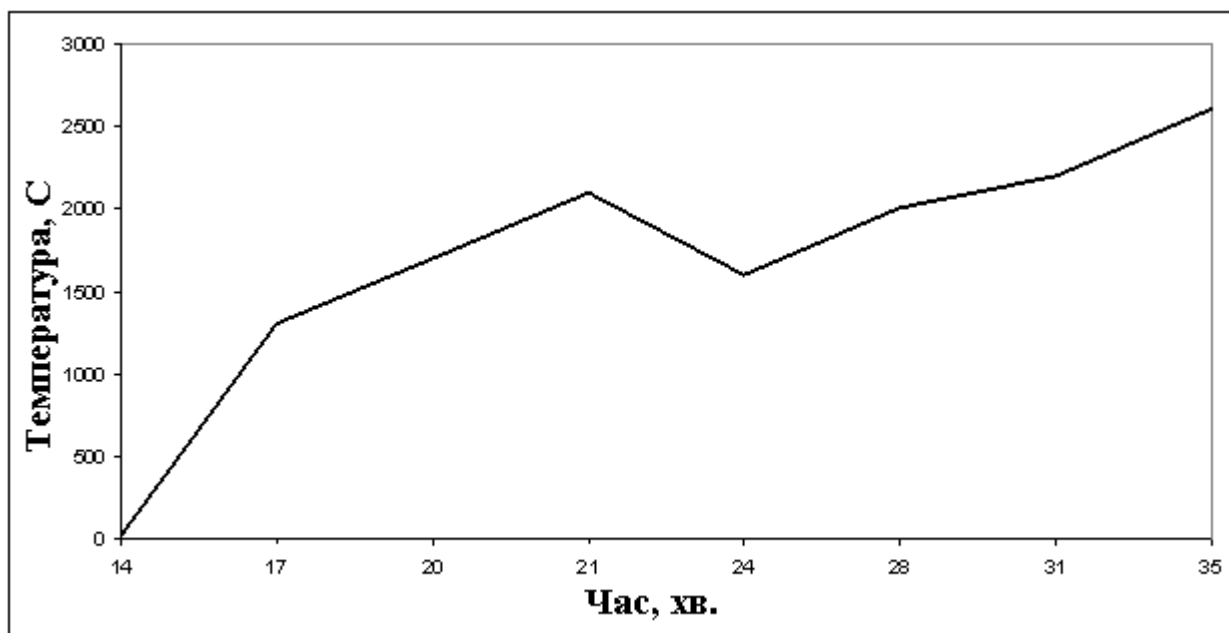


Рис. 5.5. Динаміка нагрівання частинок графіту марки ГЕ-3

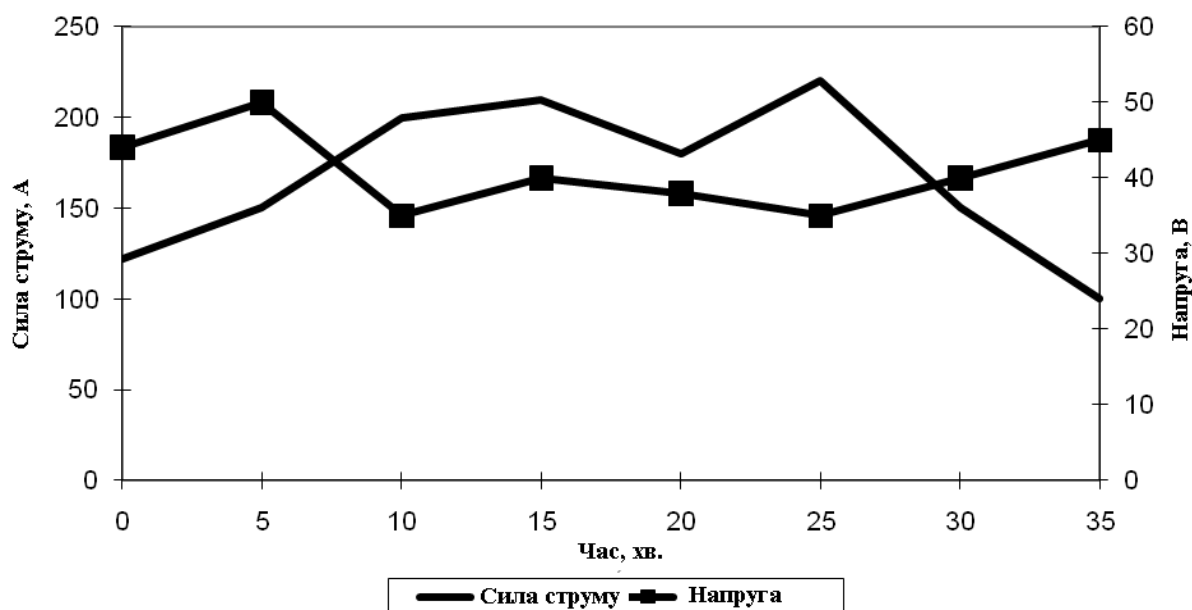


Рис. 5.6. Значення напруги і сили струму (графіт марки ГЕ-3).

- вміст вуглецю у вихідному графіті – 91,4 %мас.;
- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 96,7 %мас..

5.3.4. Природний графіт марки ГК-1.

На початку високотемпературної обробки графіт розігрівається до високої температури, при цьому утворюється дуга між електродом і шаром матеріалу. Опусканням і підняттям електроду проводилося регулювання температури. Динаміка нагрівання матеріалу, а також зміна сили струму і напруги представлені, відповідно, на рис. 5.7 і 5.8.

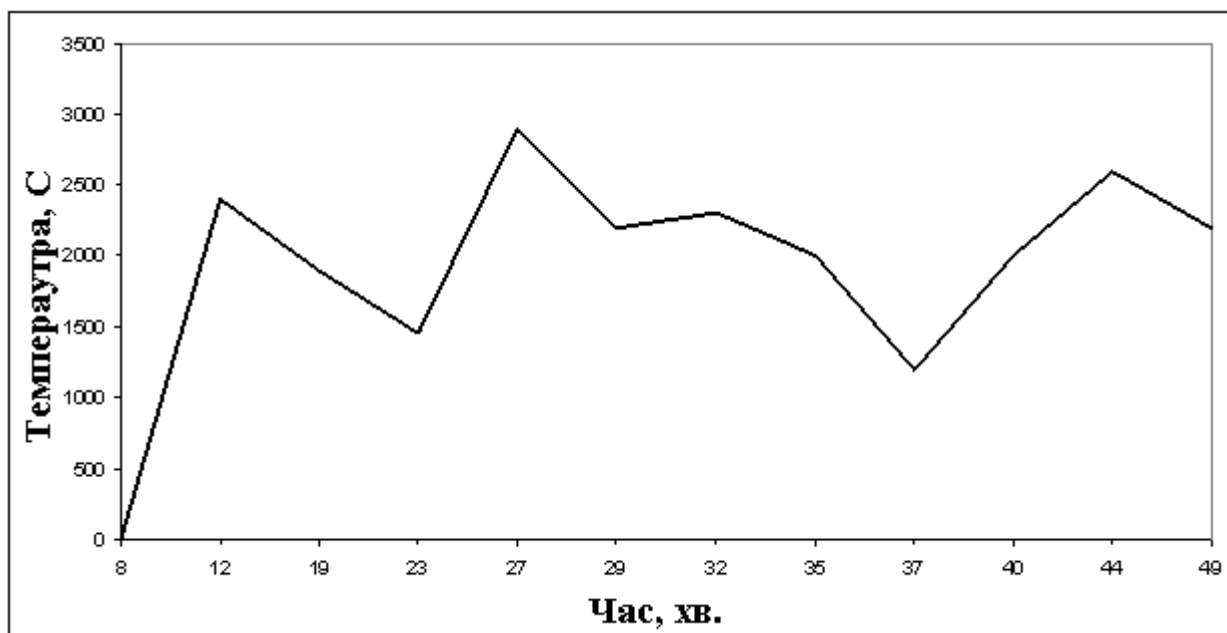


Рис. 5.7. Динаміка нагрівання частинок графіту марки ГК-1

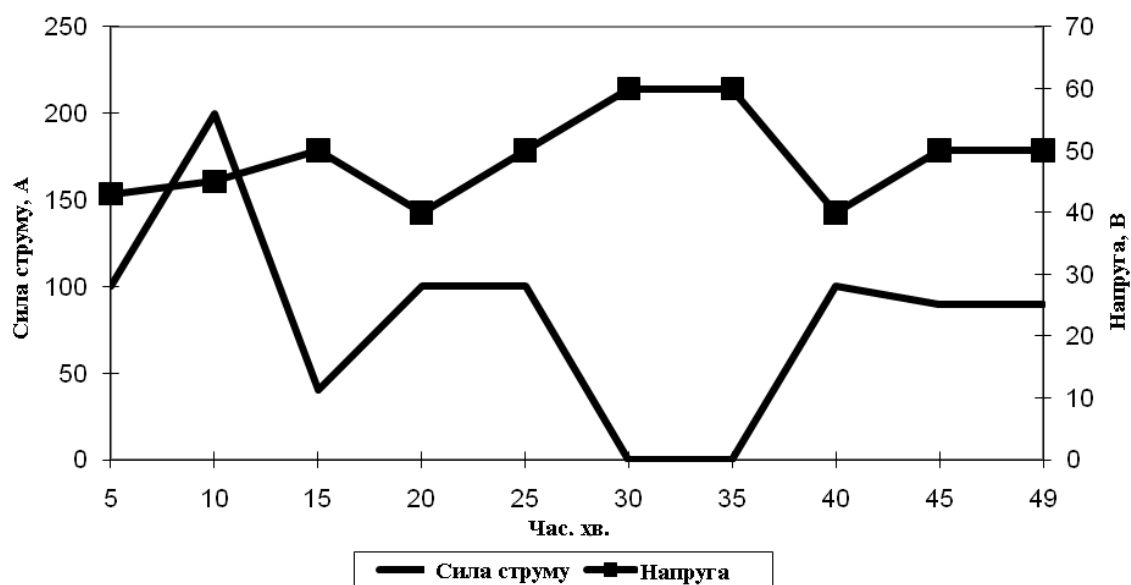


Рис. 5.8. Значення напруги і сили струму (графіт марки ГК-1)

- вміст вуглецю у вихідному графіті – 98,5 %мас.;
- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 99,9 %мас..

5.3.5. Природний графіт марки ГАК-2.

У результаті проведення серії експериментальних досліджень можна зазначити що графіт даної марки завдяки своїй геометричній формі частинок схильний до інтенсивного псевдозрідження. Однак також, місцями виникає

залипання матеріалу біля електроду, що спричиняє до дугового режиму, однак ці групи частинок можна зруйнувати збільшенням витрати азоту або підняттям електроду. Динаміка нагрівання матеріалу, а також зміна сили струму і напруга представлені, відповідно, на рис. 5.9 і 5.10.

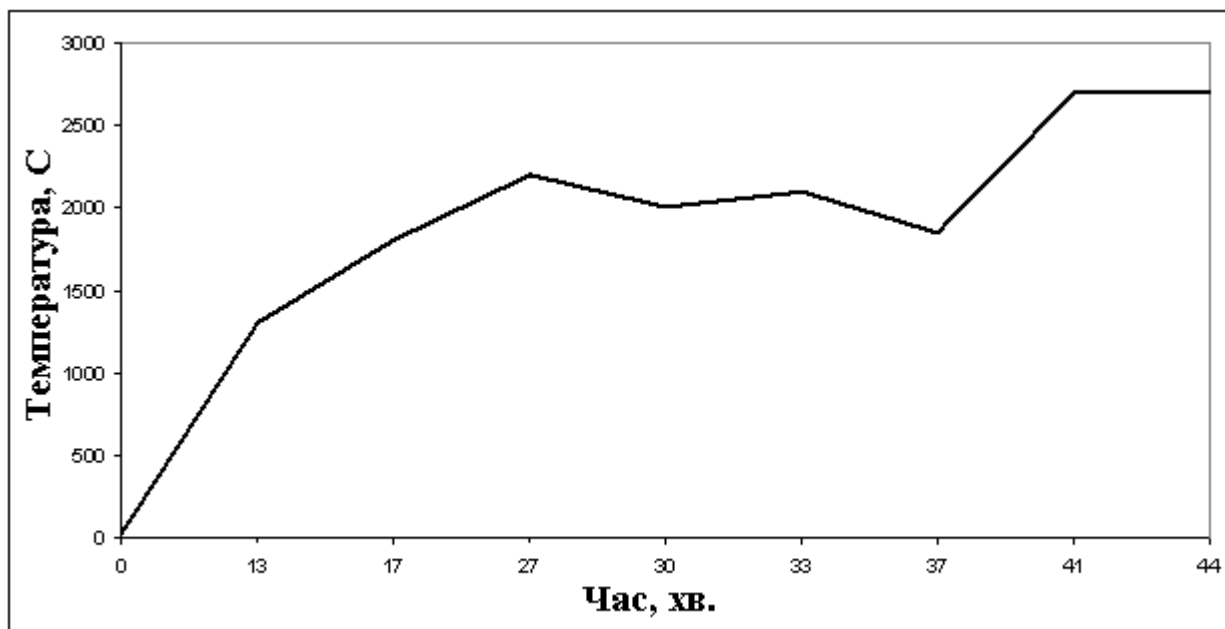


Рис. 5.9. Динаміка нагрівання частинок графіту марки ГАК-2

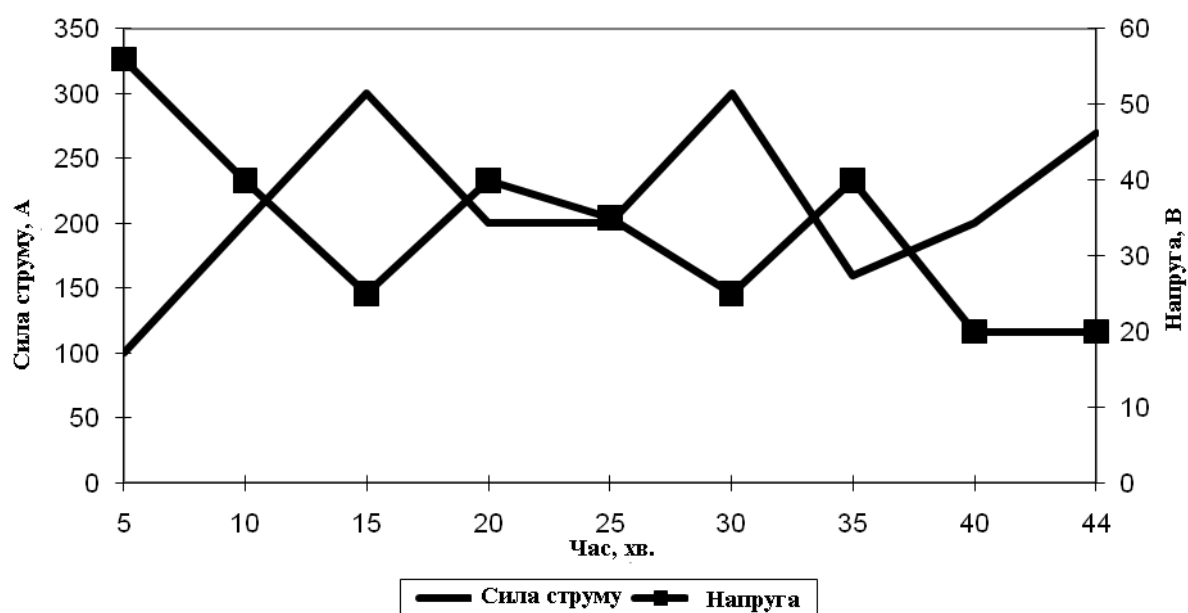


Рис. 5.10. Значення напруги і сили струму (графіт марки ГАК-2).

- вміст вуглецю у вихідному графіті – 99,3% %мас.;

- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 99,8 %мас..

5.3.6. Природний графіт марки ГПМ-92.

Графіт даної марки під час серії експериментальних досліджень показав властивості аналогічні до графіту марки ГАК-2, однак з менш інтенсивним псевдозрідженням.

Динаміка нагрівання матеріалу, представлена на рис. 5.11. Зміна сили струму і напруги аналогічна з графітом марки ГАК-2.

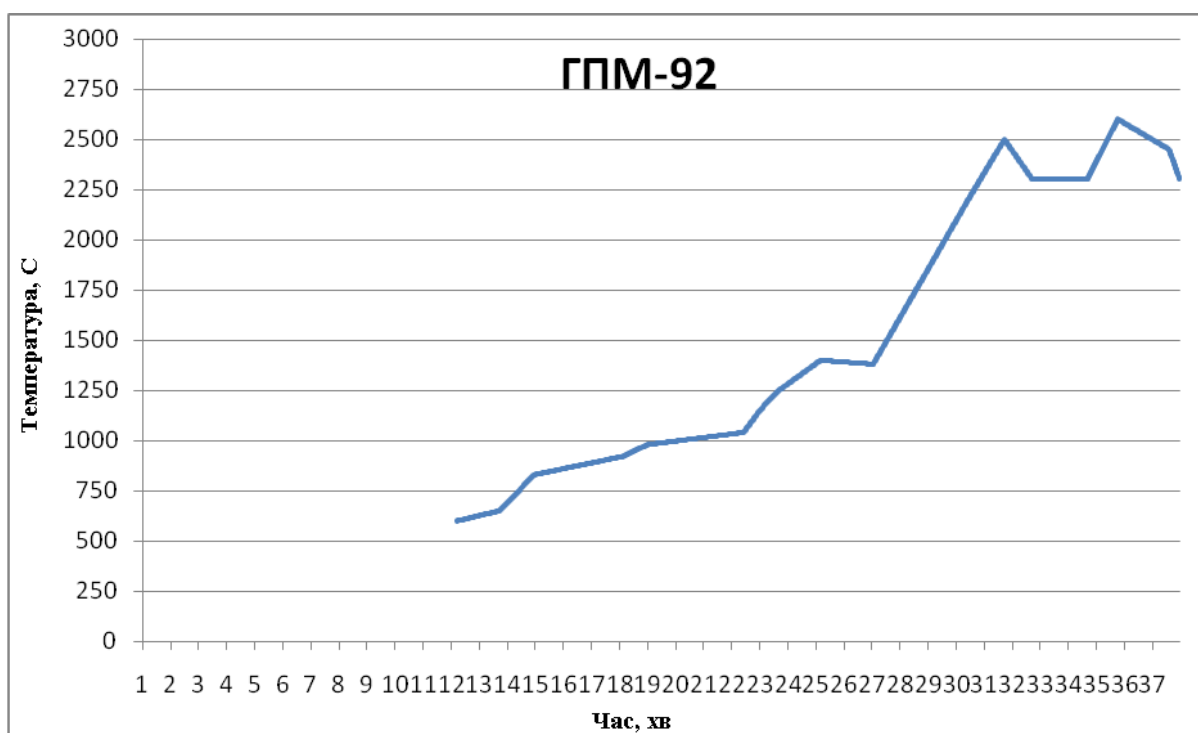


Рис. 5.11. Динаміка нагрівання частинок графіта марки ГПМ-92

- вміст вуглецю у вихідному графіті – 93,4 %мас.;

- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 99,9 %мас..

5.4. Дослідження електрофізичних характеристик зразків графіту при їх нагріванні до 2000 ...3000 °C.

Для більш глибокого вивчення електрофізичних процесів була розроблена і реалізована відслідковувана автоматизована система регулювання (АСР).

Для реалізації відслідковування АСР було застосовано апаратне забезпечення підвищеної точності з компенсацією електромагнітних, частотних і температурних збурень по каналу вимірювання.

У технологічному процесі вимірювали такі технологічні параметри: напруга, сила струму, температура.

Для вимірювання напруги ми використовували нормалізатор (перетворювач) сигналів WAD-A-MAX: $0-250V \div 0-1V$.

Для вимірювання сили струму використовувався шунт струмовий зовнішній 75ШСМ 500А і нормалізатор сигналів WAD-A-MAX: $0.75mV \div 0.1V$.

Сигнали з нормалізаторов надходили на входи аналого-цифрового перетворювача (АЦП) WAD-AIK-4-24-1.1. АЦП перетворював аналогові сигнали 0.1В в цифровий код і за допомогою конвертора інтерфейсу передавав інформацію комп'ютерного програмного забезпечення, розробленого спеціально для реалізації стежить АСР даного технологічного процесу.

Значення фіксованих електричних параметрів з частотою 4 вимірювання в секунду відображалися і записувалися в реальному часі на екрані комп'ютера, як показано на рис. 5.12 – 5. 21.

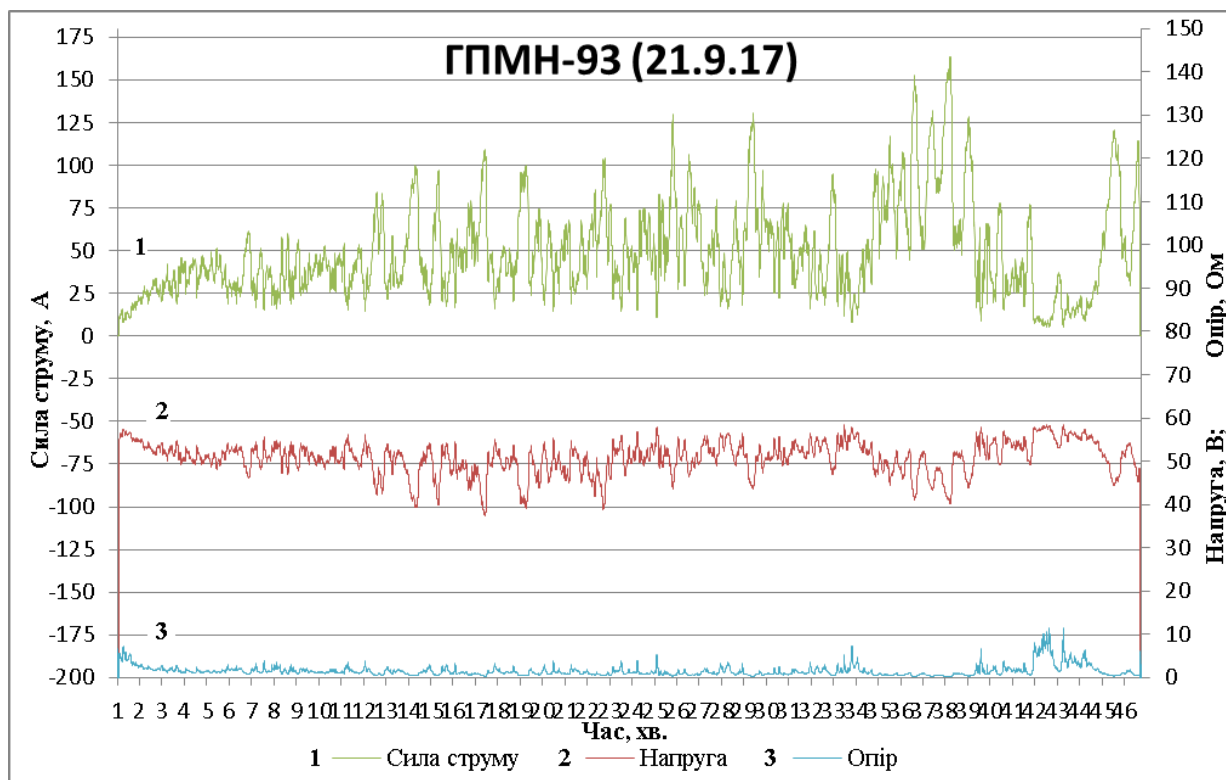


Рис. 5.12. Динаміка зміни електричних характеристик псевдозрідженого шару при обробці графіту марки ГПМН-93.

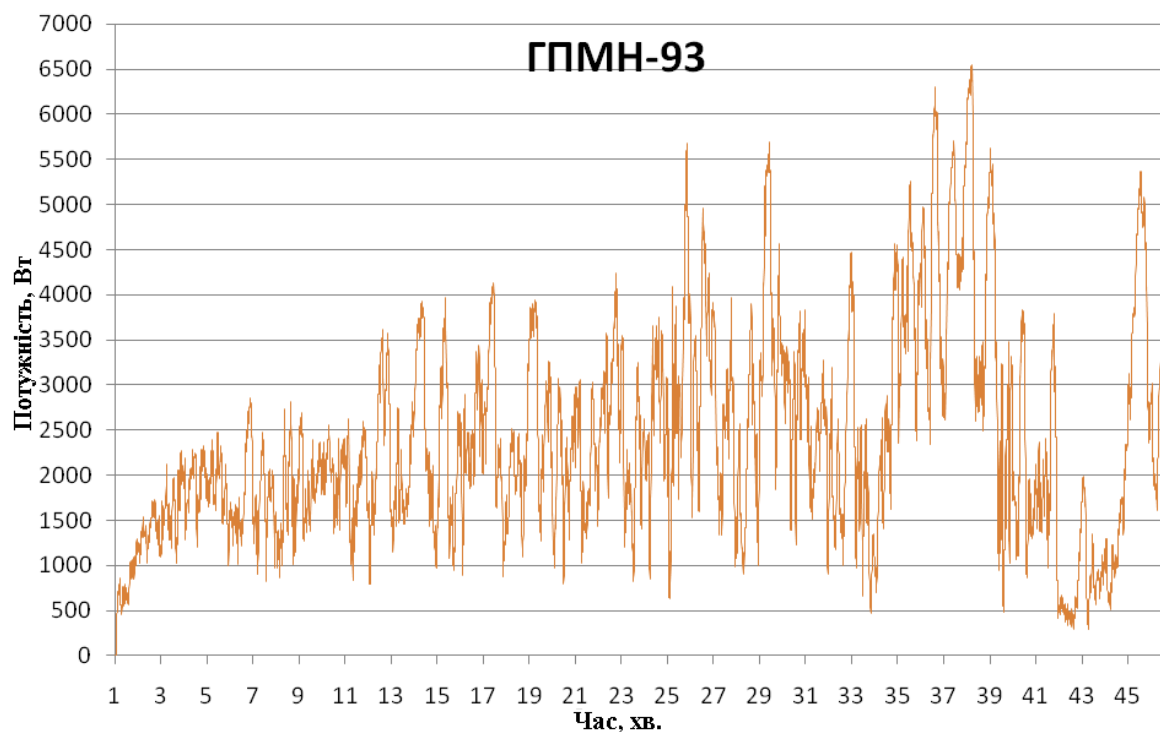


Рис. 5.13. Динаміка зміни потужності при нагрівання псевдозрідженого шару (графіт марки ГПМН-93).

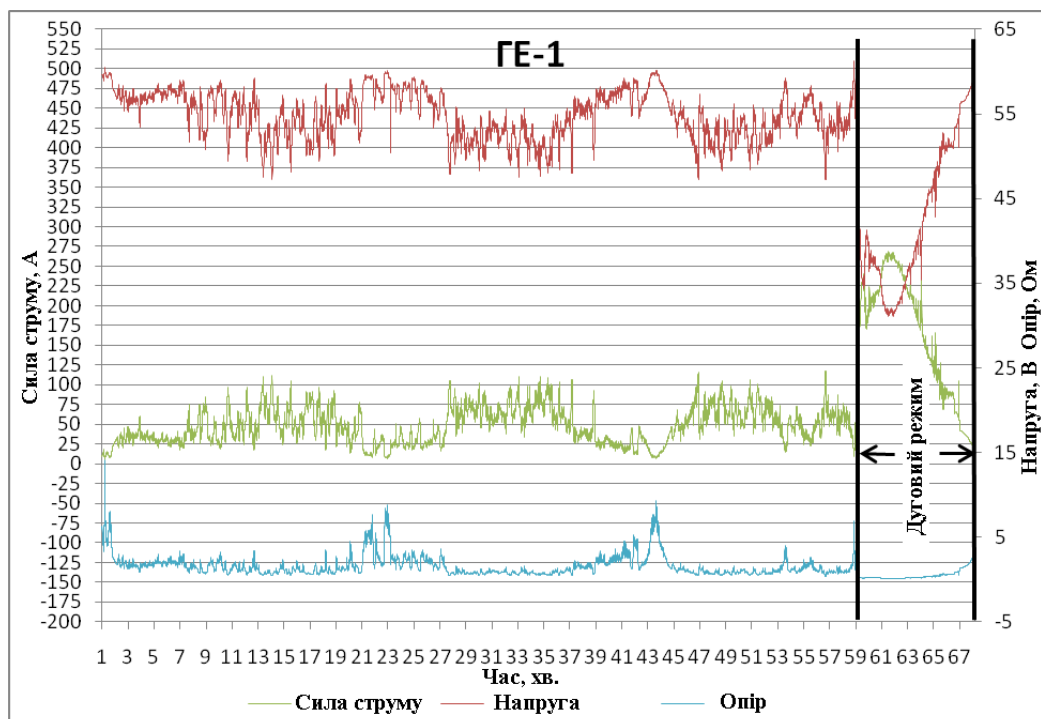


Рис. 5.14. Динаміка зміни електричних характеристик псевдозрідженого шару при обробці графіту марки ГЕ-1.

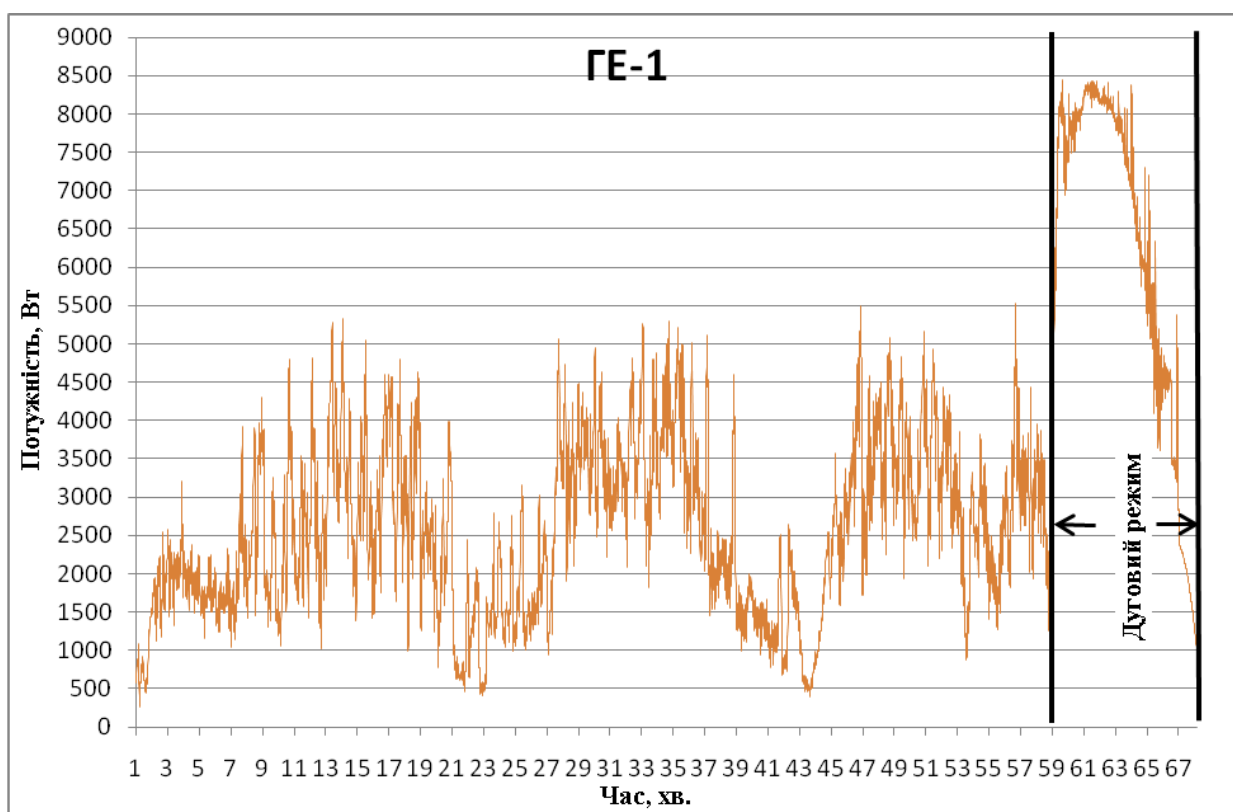


Рис. 5.15. Динаміка зміни потужності при нагрівання псевдозрідженого шару (графіт марки ГЕ-1).

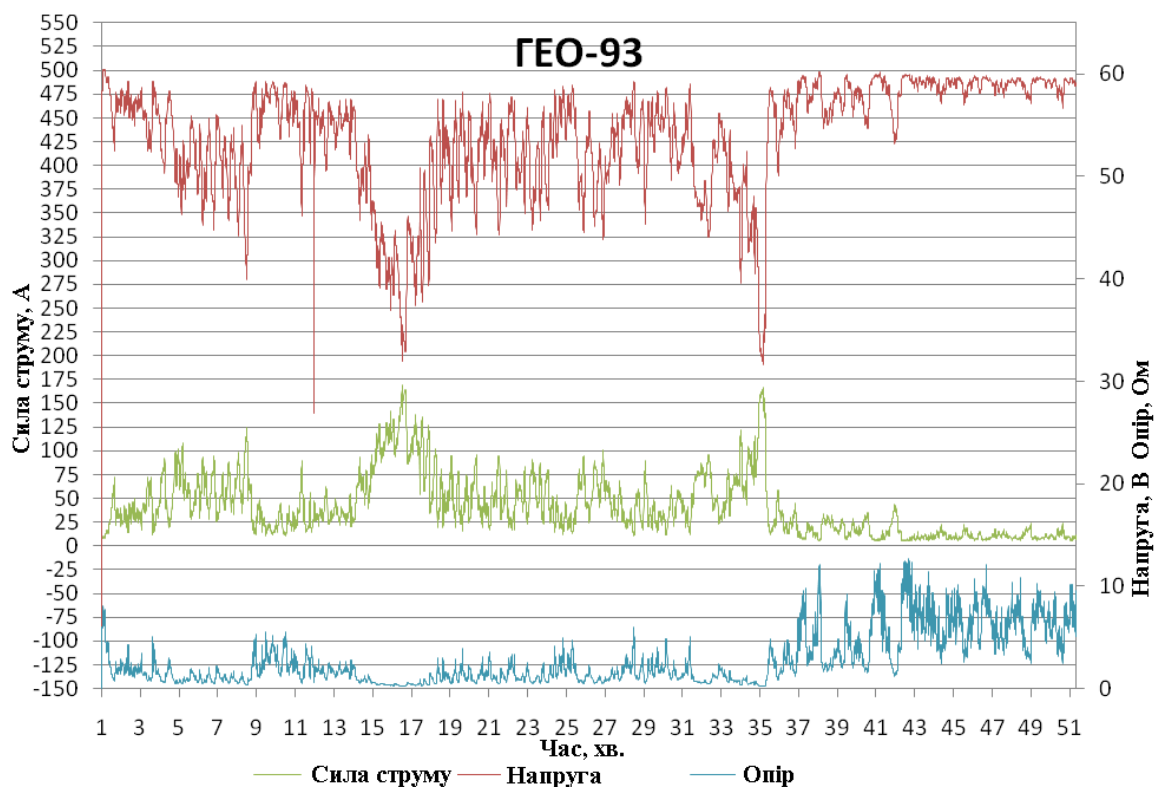


Рис. 5.16. Динаміка зміни електричних характеристик псевдорзідженого шару при обробці графіту марки ГЕО-93.

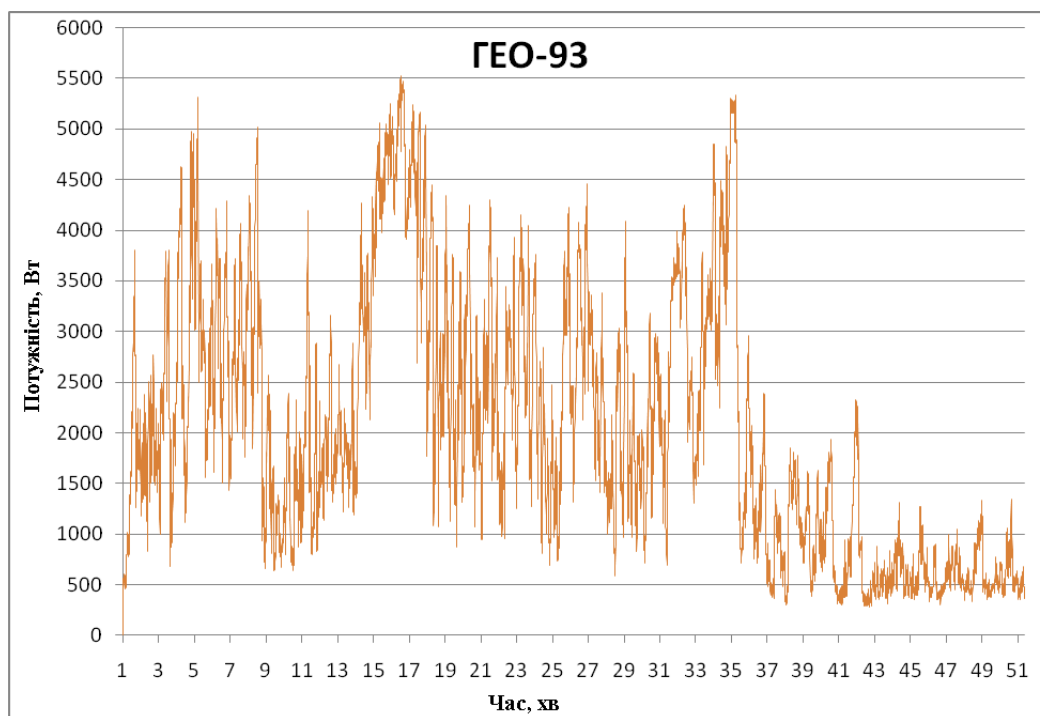


Рис. 5.17. Динаміка зміни потужності при нагріванні псевдорзідженого шару (графіт марки ГЕО-93).

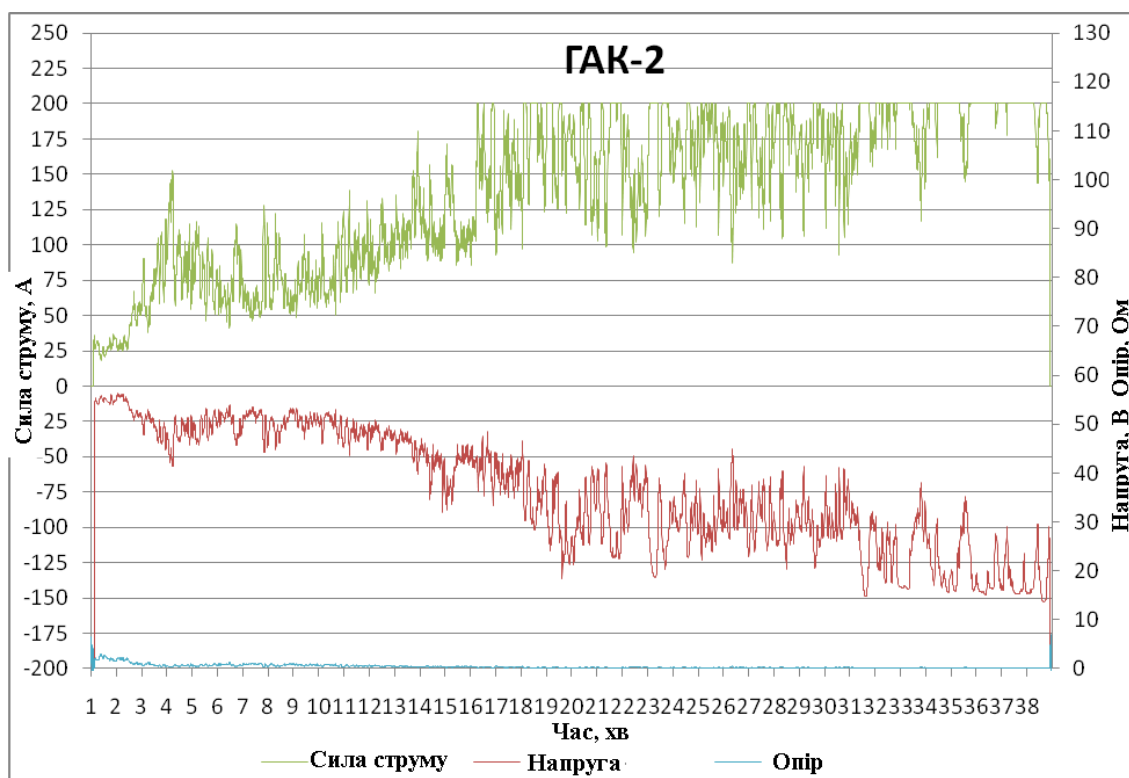


Рис. 5.18. Динаміка зміни електричних характеристик псевдо зрідженого шару при обробці графіту марки ГАК-2.

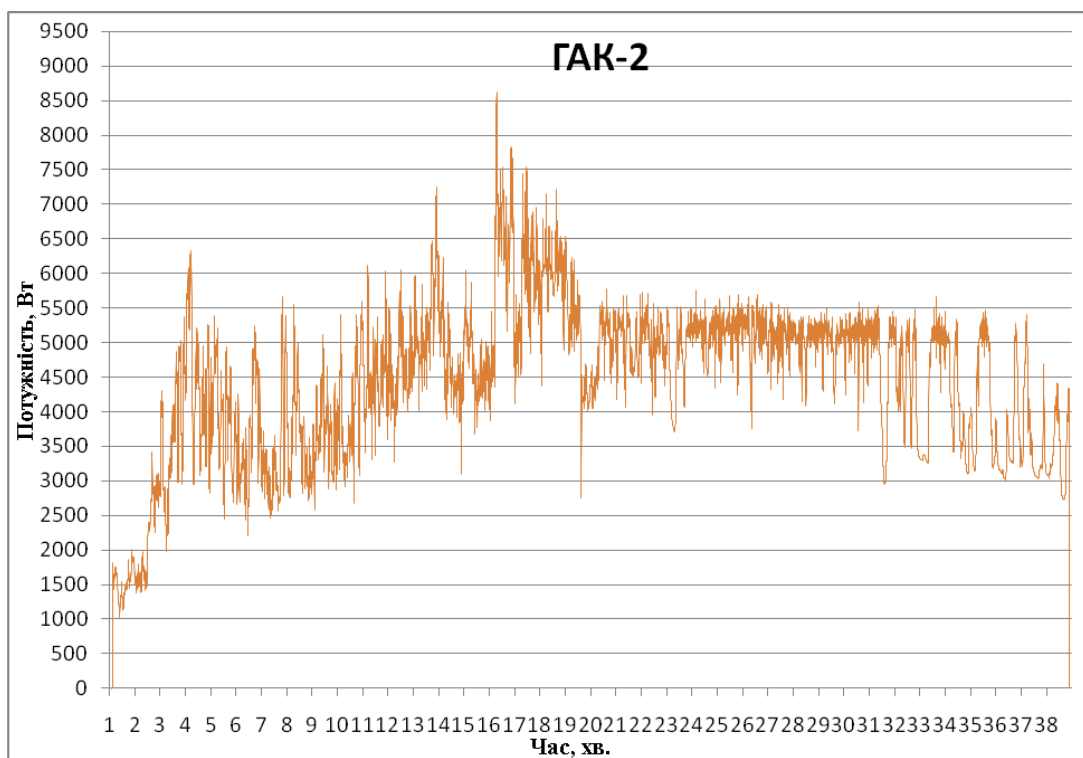


Рис. 5.19. Динаміка зміни потужності при нагріванні псевдозрідженого шару (графіт марки ГАК-2).

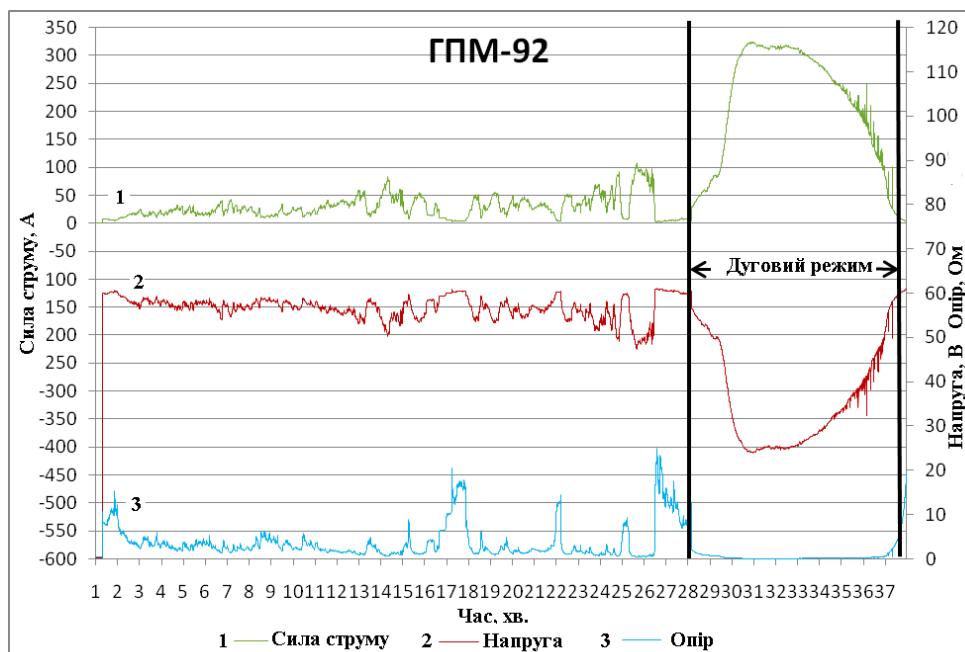


Рис. 5.20. Динаміка зміни електричних характеристик псевдозрідженого шару при обробці графіту марки ГПМ-92.

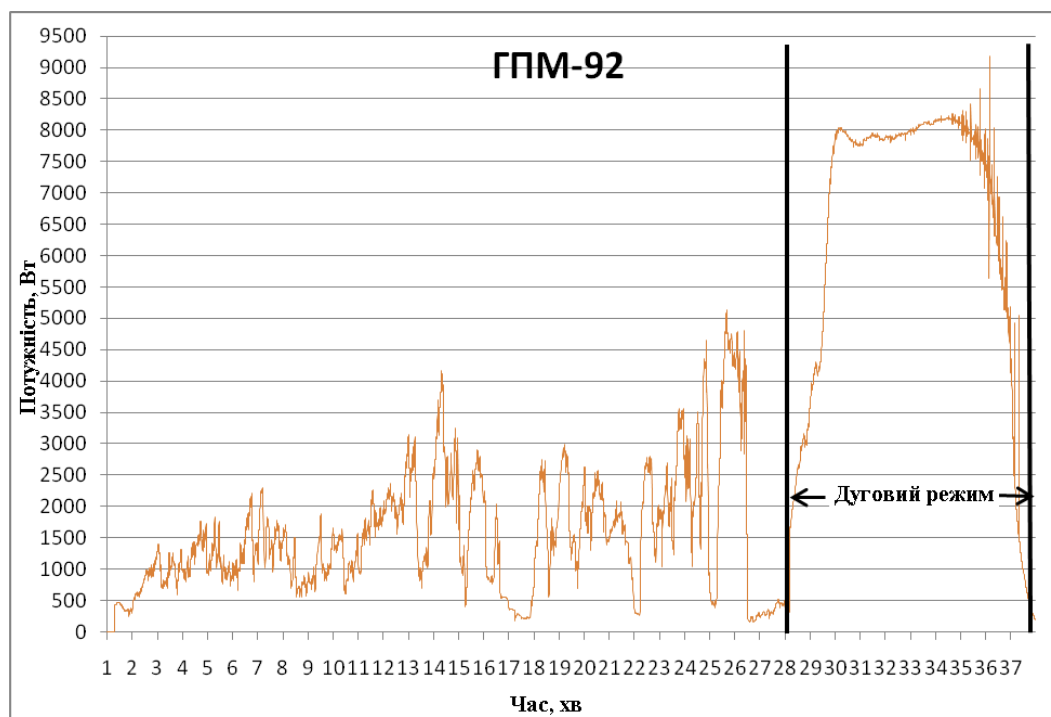


Рис. 5.21. Динаміка зміни потужності при нагріванні псевдозрідженого шару (графіт марки ГПМ-92).

Частинки графіту в установці нагріваються 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, при високих температурах, 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.

5.5. Теплофізичні характеристики процесу високотемпературної очистки природного графіту.

У діапазоні температур 2073... 3073 К вихідний природний графіт очищено до високих ступенів чистоти (95,0... 99,9 %мас. вуглецю), саме тому цей температурний діапазон обраний для визначення характеристик.

Тепловізорне вимірювання втрат теплоти реактору наведено на рис. 5.22.

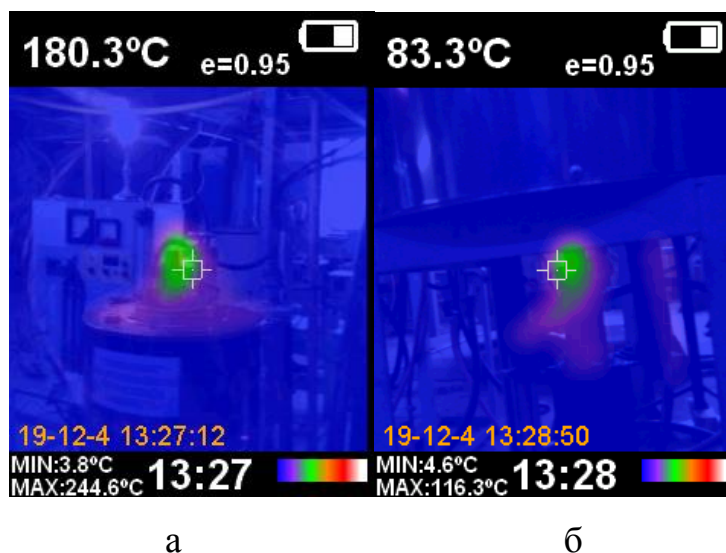


Рис. 5.22. Тепловізорне вимірювання втрат теплоти реактору під час проведення процесу високотемпературної очистки графіту: а- верхня частина реактору, б- нижня частина реактору.

Найбільше втрат теплоти через зовнішню частину верхнього (рис. 5.22 а) та нижнього електродів (рис. 5.22 б). Через теплоізоляцію реактору майже не відбувається втрат теплоти.

Формула розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення даного процесу виглядає наступним чином:

$$Q_{0T_{\text{прозр.}}} = \sum 2(G_A \cdot \rho_A \cdot C_A \cdot [T_z - T_{A0}]) \cdot k + \frac{m_{\text{нзф.}} \cdot C_{\text{нзф.}} \cdot (T_z - T_{\text{нзф.0}})}{\tau} \cdot k +$$

$$+ \frac{T_z - T_{\text{н.с.}}}{\frac{L_1}{\lambda_{\text{зф.}} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{\text{с.}} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{\text{мс.}} \cdot F_3}} + G_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot (T_{\text{в1}} - T_{\text{в0}}) \cdot k, \quad (5.1)$$

де T_z – температура процесу; $Q_{0T_{\text{прозр.}}}$ – кількість теплоти необхідної для проведення процесу при T_z ; G_A – прогнозована витрата азоту, яка подається у реактор; ρ_A – густина азоту; C_A – теплоємність азоту; T_{A0} – вихідна температура азоту; $m_{\text{нзф.}}$ – маса наважки природного графіту, яку планується завантажувати в реактор; $C_{\text{нзф.}}$ – теплоємність природного графіту; $T_{\text{нзф.0}}$ – вихідна температура природного графіту; τ – плануємий час витримки природного в реакційній зоні; $T_{\text{н.с.}}$ – температура навколишнього середовища, К; L_1, F_1 – довжина та площа внутрішніх конструкційних матеріалів, які виконані з штучного графіту, відповідно м та м²; $\lambda_{\text{зф.}}$ – теплопровідність штучного графіту; L_2, F_2 – довжина та площа першого шару теплоізоляції виконаної з технічного вуглецю (сажі), відповідно м та м²; $\lambda_{\text{с.}}$ – теплопровідність технічного вуглецю; L_3, F_3 – довжина та площа другого шару теплоізоляції виконаної з термостійкої вати, відповідно м та м²; $\lambda_{\text{мс.}}$ – теплопровідність термостійкої вати; $G_{\text{в}}$ – прогнозована витрата води для охолодження реактору; $\rho_{\text{в}}$ – густина води; $C_{\text{в}}$ – теплоємність води; $T_{\text{в0}}$ – вихідна температура води; $T_{\text{в1}}$ – прогнозована температура води для охолодження на виході з реактору, k – коефіцієнт переведення кДж/год у Вт.

Результати розрахунку будуть вказані пунктирною лінією у порівнянні з експериментальними значеннями кількості теплоти введеної у процес на рис. 5.23.

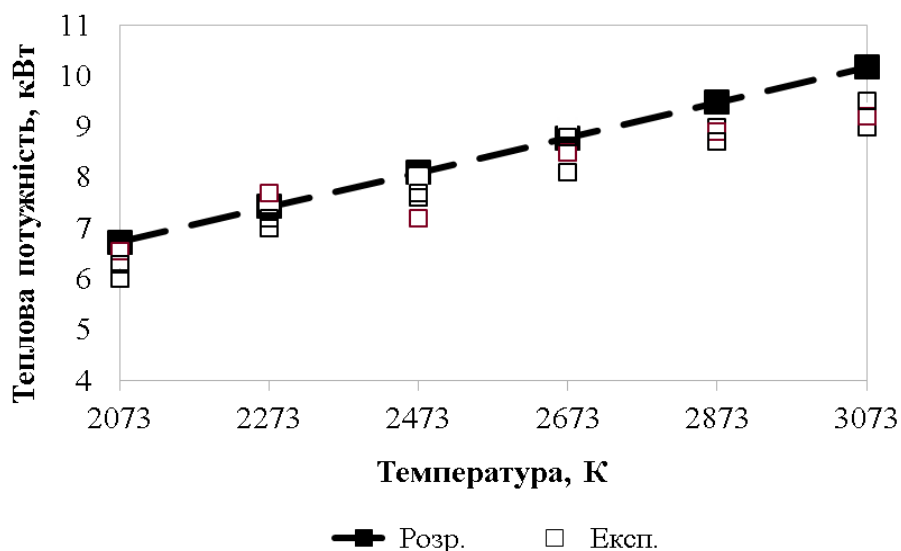


Рис. 5.23. Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу високотемпературної обробки вуглецевого матеріалу з експериментальними показниками

Відповідно до рис. 5.20 відслідковується динаміка співпадіння розрахункових та експериментальних даних. Максимальне відхилення: до 12 %, середнє відхилення: 5 ...7 %.

Для експериментальних значень тепловий ККД ($\eta_{m.Tzekc.}$) у реакторах ЕТПШ для процесу високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів розраховується наступним чином:

$$\eta_{m.Tzekc.} = \frac{2G_A' \cdot \rho_A \cdot C_A \cdot (T_z' - T_{A0}) + P_{nz\phi}' \cdot C_{nz\phi} \cdot (T_z' - T_{nz\phi 0})}{Q_{0Tzreal.}} \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

де G_A' – реальна витрата азоту, м³/год; $P_{nz\phi}'$ – реальна швидкість завантаження природнього графіту, кг/год; G_e' – реальна витрата води для охолодження, м³/год; T_z' – температура процесу у реакційній зоні реактору, К.

Залежність теплового ККД від температури процесу наведена на рис. 5.24.

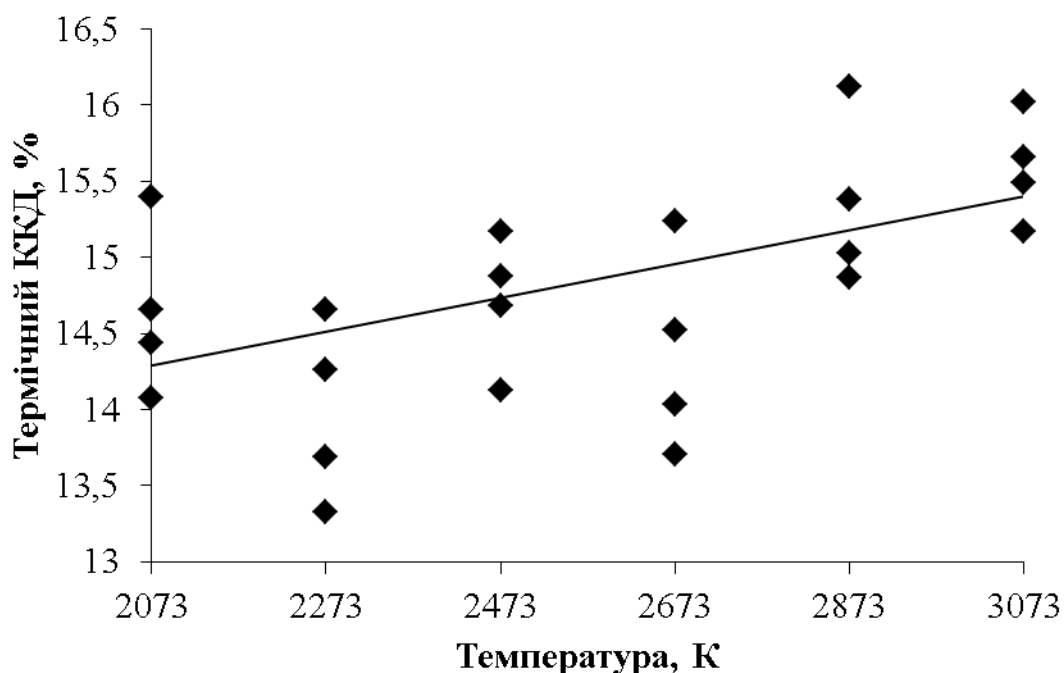


Рис. 5.24. Залежність експериментальних значень теплового ККД від температури процесу

Як видно з рис. 5.24 при температурах вище 2873 К експериментальні значення теплоти введеної у реактор менше розрахункових. З рис. 2 можна відзначити динаміку зростання середнього значення термічного ККД зі збільшенням температури процесу. Ці спостереження можна пояснити зміною електропровідності та фізичних властивостей частинок псевдозрідженого шару, а також прогріванням внутрішніх частин реактору та теплоізоляції установки.

Відповідно до [270] (джерело обрано на основі найбільш близького типу процесу та конструкції реактору) критерій Нуссельта (Nu) для псевдозрідженого шару можна визначити за наступним чином:

$$Nu = 1,66 \cdot Re^{0,45}, \quad (4.3)$$

де Re – критерій Рейнольдса:

$$Re = \frac{w_{кр.} \cdot d_{нзф}}{\nu_{ATz}}, \quad (4.4)$$

де ν_{ATz} – в'язкість азоту при T_z , Па·с; $d_{нзф}$ – діаметр частинок природнього графіту, м. $w_{кр.}$ – швидкість початку псевдозрідження, м/с:

$$w_{кр.} = \frac{G_A'}{3600 \cdot F}, \quad (4.5)$$

де F – площа перерізу реакційної зони, m^2 .

Тепловий критерій Стентона (St) можна розрахувати наступним чином:

$$St = 0,6 \cdot Re^{-0,7}, \quad (4.6)$$

Відповідно до [271] через критерій Стентона та критерій Нуссельта можна визначити число Пекле:

$$Pe = Nu/St \quad (4.7)$$

Результати проведених розрахунків наведені у таблиці 5.3

Таблиця 5.3

Залежність критеріїв подібності від температури

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

Значення числа Рейнольдса вказує, що при збільшенні температури потік газу переходить у бік ламінарного 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.

Дане явище, підтверджується загальновідомим фактом, що зі збільшенням температури збільшується частка променевого теплообміну у реакційній зоні ЕТПШ [283].

Висновки з розділу 5:

У результаті експериментів проведених на лабораторній установці з ЕТПШ з використанням представлених ТОВ «Заваліївський графітовий

комбінат» марок природного графіту можна констатувати, що, практично, для всіх марок графіту не вдавалося забезпечити формування стійкого за характером перемішування ТФПШ. При цьому при експериментах на холодній моделі і у деяких випадках характер і інтенсивність кипіння були стабільні, до температур понад 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 при цій температурі протягом заданого часу обробки. Це обумовлено двома причинами:

- у наслідок своєї пластинчастої (чешуйчастої) структури природний графіт характеризується схильністю до злежування і, практично, не піддається однорідному псевдозрідженню, тому навіть при експериментах на холодній моделі не вдалося досягти бажаного результату за характером і стабільності кипіння матеріалу;

- 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 сприяє злипанню частинок і формування згаданих вище відкладень на центральному електроді і спеченого «коржа».

Сила споживаного струму, а отже і потужність можуть змінюватися стрибкоподібно і неконтрольовано, що викликано перерахованими вище причинами. Через це матеріал або взагалі не прогрівався, через високий електро-опору між електродами, або між електродами виникала електрична дуга, і температура в зоні дуги досягала 3000-3500° С. Крім того, вищезгаданий ефект утворення відкладень на центральному електроді і спеченого «коржа» в реакційній зоні не дає можливості матеріалу після закінчення досвіду самостійно під дією сили тяжіння вивантажитися в приймальний бункер. І хоча ці конгломерати мають низьку механічну міцність, необхідно було в кожному досвіді після охолодження реактора

знімати верхню кришку і механічним шляхом руйнувати їх, щоб забезпечити зсипання матеріалу в бункер.

Незважаючи на відносно незадовільні результати по організації стабільних процесів псевдозрідження і нагрівання матеріалу в ЕТПШ, вдалося отримати певні результати по мірі очищення досліджених марок графіту в залежності від температури обробки (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Ступінь очищення різних марок природного графіту в залежності від температури обробки

Марка природного графіту	Максимальна температура, °C	Вміст вуглецю, %мас. (Визначається як різниця дослідної наважки та маси золи відповідно до ГОСТ 17818.4-90)		
		Вихідний графіт	З відкладенн на центральному електроді	З ділянки шару (матеріал, що не вивантажувався) найбільш близький до електроду
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

З наведених у табл. 5.4 випливає, що проведена при зазначених температурах обробка природного графіту забезпечує певне підвищення ступеня чистоти вихідного матеріалу.

Зі збільшенням температури проведення процесу збільшується термічний ККД, що свідчить про підвищення термічної ефективності процесу при високих температурах. Підтверджена адекватність математичної моделі теплового балансу: середнє відхилення: 5-7 %, максимальне відхилення: 12 %. Розраховані значення критеріїв подібності вказують про ламінарний потік газу та температурний режим. Для інтенсифікації теплообміну можливо застосовувати інший газорозподільний пристрій у конструкції реактору з ЕТПШ. Тепловізорне вимірювання **вказує**, що найбільші втрати теплоти відбувається через верхній електрод та нижній електроди. Через теплоізоляцію реактору майже не відбувається втрат теплоти.

Одним з важливих технологічних аспектів при створенні технології очищення природного графіту у ЕТПШ є недоцільність створення реактору з реакційною зоною більше $0,003 \text{ м}^3$ це обумовлено тим, що перехід у канальний режим кипіння буде викликати зони перегріву.

Відповідно до проведених досліджень можна зробити наступний загальний висновок: теоретично і експериментально доведена можливість високотемпературного очищення природного графіту до високих ступеней чистоти в ЕТПШ. Результати передані ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат» (Додаток Г).

Робота у цьому розділі проводилася спільно з М.А. Сидоренко, к.т.н. О.П. Кожаном, к.т.н. В.М. Дмитрієвим, В.С. Рябчуком та О.А. Снігурем, за що здобувач висловлює щиру подяку.

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСАД ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВОДНЕВМІСНИХ ГАЗІВ У ЕТПШ

У якості досліджень направлених на одержання цільової ГФПШ були обрані процеси повітряної конверсії та піролізу вуглеводневих газів.

6.1. Повітряна конверсія вуглеводневих газів у ЕТПШ.

Традиційно конверсію вуглеводневих газів (зокрема, метану) проводять у трубчастих печах, ендотермічних та екзотермічних реакторах з нерухомою каталітичною насадкою.

Такі особливості ЕТПШ, як висока та рівномірна температура всього його об'єму та можливість підведення до шару великої кількості теплоти роблять його придатним для проведення багатьох високотемпературних технологічних процесів, а також процесів, заснованих на ендотермічних реакціях.

До таких процесів можна віднести і ті види хімічної переробки вуглеводневих газів, які проходять при високій температурі та зі значним теплопоглинанням. Конверсія вуглеводневих газів повітрям може бути проведена при температурі 1100 ...1500 °С, що дозволяє відмовитися від застосування каталізаторів.

Метою проведених досліджень, описаних у даному розділі, є повітряна конверсія вуглеводневих газів з подальшим використанням синтез-газу для одержання вуглецевих нанотрубок та дослідження осадження вуглецевих наноматеріалів у реакційному об'ємі реакторів з ЕТПШ.

Особливістю реакцій повітряної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ є наявність у реакційному об'ємі вуглецевого псевдозрідженого шару, який при високих температурах може активно взаємодіяти з окисниками.

6.1.1. Визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів у реакторі з ЕТПШ.

Для визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів використовувався реактор ЕТПШ для очищення природного графіту (п. 4.5). Даний реактор було модернізовано шляхом додавання каналів для підведення повітря та вуглеводневих газів, а також додана система відбору проб на аналіз газу на виході з реактору (п. 4.6).

Після виходу на режим 1300 °С азот замінювали на суміш з пропан-бутану та кисню у співвідношеннях пропан-бутан: повітря відповідно – 5:60, 10:60, 15:60, 20:60, 25:60, 30:60. Після проходження реактору з ЕТПШ скидний газ аналізували хроматографією. Під час дослідження фіксувались значення температури, сили струму, напруги, витрати повітря, азоту та пропан-бутанової суміші. Візуальне спостереження за характером кипіння матеріалу в робочій зоні проводилося через оглядове вікно у верхній кришці установки.

Загальний аналіз пропан-бутанової суміші та скидного газу після проходження реактору з ЕТПШ дає наступні результати:

Таблиця 6.1

Результати повітряної конверсії пропан-бутанової суміші

	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ O	CO	N ₂
Вихідний пропан-бутан, % об.	2,76	0,23	38,06	47,21	3,83	6,64	0,18	1,09	0	0
Скидний газ (1310 °С, 3:6), % об.	0	0,77	0	0	0	0	0,66	1,68	24,59	72,3

Як видно з табл. 5.1, у реакторі з ЕТПШ під час процесу повітряної конверсії, вуглеводневі гази реагують з киснем з повітря з утворенням CO, у наслідок чого залишається 72 %об. азоту. Водень реагує з киснем з повітря з утворення води, а також у деякій мірі утворюється у вигляді H₂.

Для визначення пропорційної залежності виходу СО від пропорцій повітря : вуглеводневий газ збільшували частку пропан-бутанової суміші в пропорцій з киснем. Результати залежності наведено на рис. 6.1.

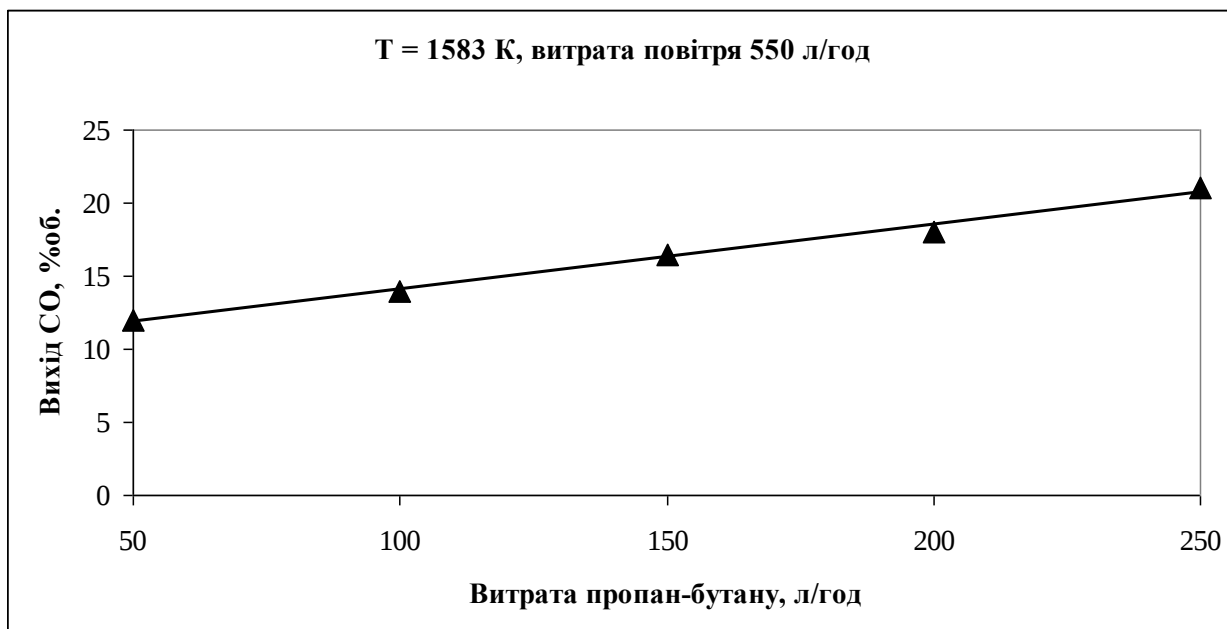


Рис. 6.1. Експериментальна залежність виходу СО від витрати пропан-бутану при 1583 К

Графік на рис. 6.1 показує що при збільшенні частки пропан-бутану в суміші з повітрям яка подається у реактор – вихід СО буде збільшуватись.

Формула розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для даного процесу у зазначеній вище установці виглядає наступним чином:

$$\begin{aligned}
 Q_{0T_{\text{прогр.}}} = & \left(\sum G_0 \cdot \rho_n \cdot b_n \cdot C_n \cdot [T_z - T_0] + \sum G_0 \cdot \rho_n \cdot b_n \cdot C_n \cdot T_z + \sum \frac{G_{C_3H_8+C_4H_{10}} \cdot b_n \cdot \rho_n}{\times \Delta U(T)_n} + \right. \\
 & \left. + \frac{m_{\text{зф.}} \cdot C_{\text{зф.}} \cdot (T_z - T_{\text{зф.0}})}{\tau} \right) \cdot k + \frac{T_z - T_{\text{н.с.}}}{\frac{L_1}{\lambda_{\text{зф.}} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{\text{мех.в.}} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{\text{мв.}} \cdot F_3}} + \\
 & G_{\text{с}} \cdot \rho_{\text{с}} \cdot C_{\text{с}} \cdot (T_{\text{с1}} - T_{\text{с0}}) \cdot k - \frac{V_{C_nH_m+O_2} \cdot \Delta U_{C_nH_m+O_2}}{\tau} \cdot k,
 \end{aligned} \quad (6.1)$$

де T_z – температура процесу; $Q_{0T_{\text{прогр.}}}$ – кількість теплоти, яку необхідно ввести для проведення процесу при T_z ; G_0 – загальна витрата суміші вуглеводневих газів і повітря, яка подається у реактор; $G_{C_3H_8+C_4H_{10}}$ – витрата

пропан-бутанової суміші; ρ_n – густина компонента суміші вуглеводневих газів з повітрям; C_n – теплоємність компонента суміші вуглеводневих газів з повітрям; b_n – частка компонента у суміші вуглеводневих газів з повітрям), %_{об.} (визначається за даними газової хроматографії та ротаметром); індекс n – назва компонента суміші вуглеводневого газу (повітря; C_2H_6 ; C_3H_8 ; C_4H_{10}); T_0 – вихідна температура суміші вуглеводневого газу, яка подається в реактор; ΔU – тепловий ефект реакції; $m_{зф.}$ – маса завантаженого штучного графіту; $C_{зф.}$ – теплоємність штучного графіту; $T_{зф0}$ – початкова температура штучного графіту, $T_{н.с.}$ – температура навколишнього середовища; L_1, F_1 – довжина та площа внутрішніх конструкційних елементів реактору вироблених зі штучного графіту, м та м² відповідно; $\lambda_{зф.}$ – теплопровідність штучного графіту; L_2, F_2 – довжина та площа першого шару теплоізоляції виконаного з технічного вуглецю, м и м² відповідно; $\lambda_{техн.в.}$ – теплопровідність технічного вуглецю; L_3, F_3 – довжина та площа третього шару теплоізоляції виконаної з термостійкої вати; $\lambda_{тв.}$ – теплопровідність термостійкої вати; $G_в$ – витрати води для охолодження; $\rho_в$ – густина води; $C_в$ – теплоємність води, ккал/кг·К; $T_{в0}$ – вихідна температура води; $T_{в1}$ – прогнозована температура води після охолодження (визначається за результатами попередніх досліджень); $\nu_{C_nH_m+O_2}$ – кількість моль компонентів суміші при екзотермічній реакції; $\Delta U_{C_nH_m+O_2}$ – тепловий ефект екзотермічних реакцій, τ – час проходження процесу, k – коефіцієнт переведення кДж/год у Вт.

На рис.6.2 наведена залежність кількості введеної теплоти в реактор від температури у реакційній зоні, результати розрахунку визначені пунктирною лінією.

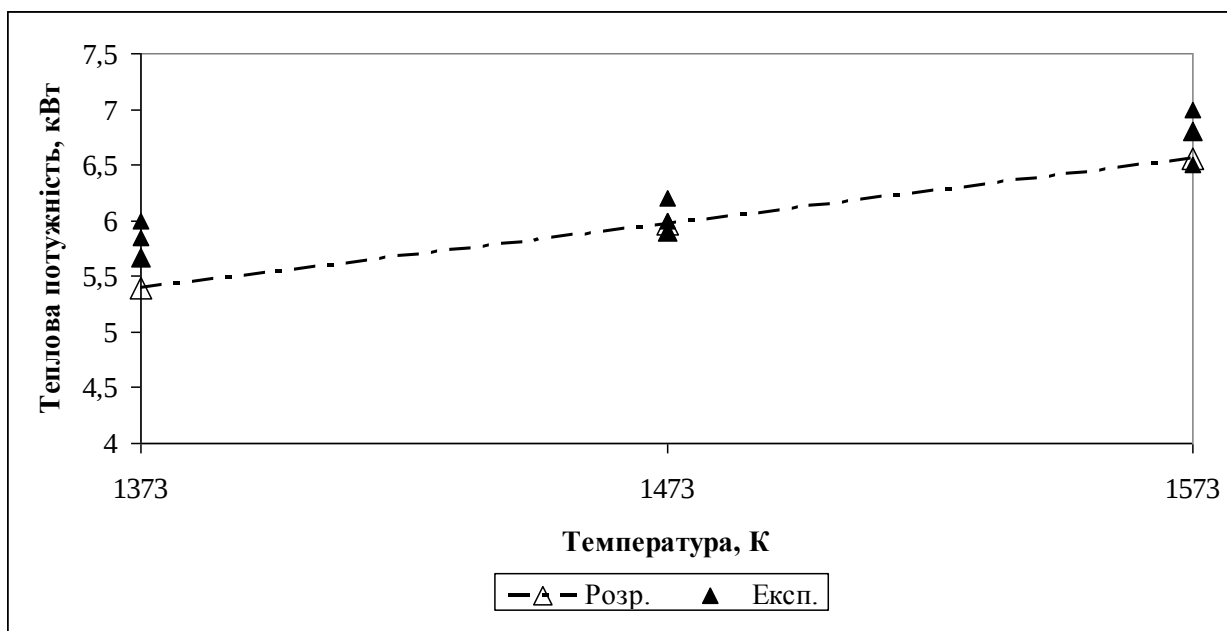


Рис. 6.2. Співставлення розрахункових значень необхідної кількості теплоти для проведення процесу повітряної конверсії пропан-бутанової суміші з експериментальними показниками

Відповідно до рис. 6.2 відслідковується динаміка співпадіння розрахункових та експериментальних даних. Максимальне відхилення становить 12%, середнє відхилення – 5%.

Одержані експериментальні дані показують, що при проведенні процесу повітряної конверсії в реакторах з ЕТПШ практично весь вуглеводень реагує з киснем з повітря з утворенням CO .

6.1.2. Експериментальні дослідження процесу повітряної конверсії метану у ЕТПШ.

Для проведення експериментального дослідження використовувалась спеціально створена лабораторна установка з ЕТПШ (п. 4.1).

Після виходу на режим 900 ...1300 °C азот замінювали на природний газ та повітря. Суміш з природного газу та кисню була задана при коефіцієнті витрати повітря 0,25. Після проходження реактору з ЕТПШ скидний газ аналізували хроматографом «Газохром 3101» (експрес-аналіз). Під час дослідження фіксувались значення температури, сили струму, напруги, витрати повітря, азоту, природного газу.

При проведенні експериментальних досліджень при коефіцієнті витрати повітря 0,25 одержано наступний склад скидного газу:

Таблиця 6.2.

Результати повітряної конверсії метану у ЕТПШ

Температура, К	H ₂ %об.	CO %об.	CH ₄ %об.
Вихідний газ	0	0	94
1173	38	12	31
1273	44	15	21
1373	51	17	12
1473	60	19	10
1573	68	19	7

Склад конвертованого газу при різних температурах та співставлення з термодинамічними розрахунками наведений на рис. 6.3.

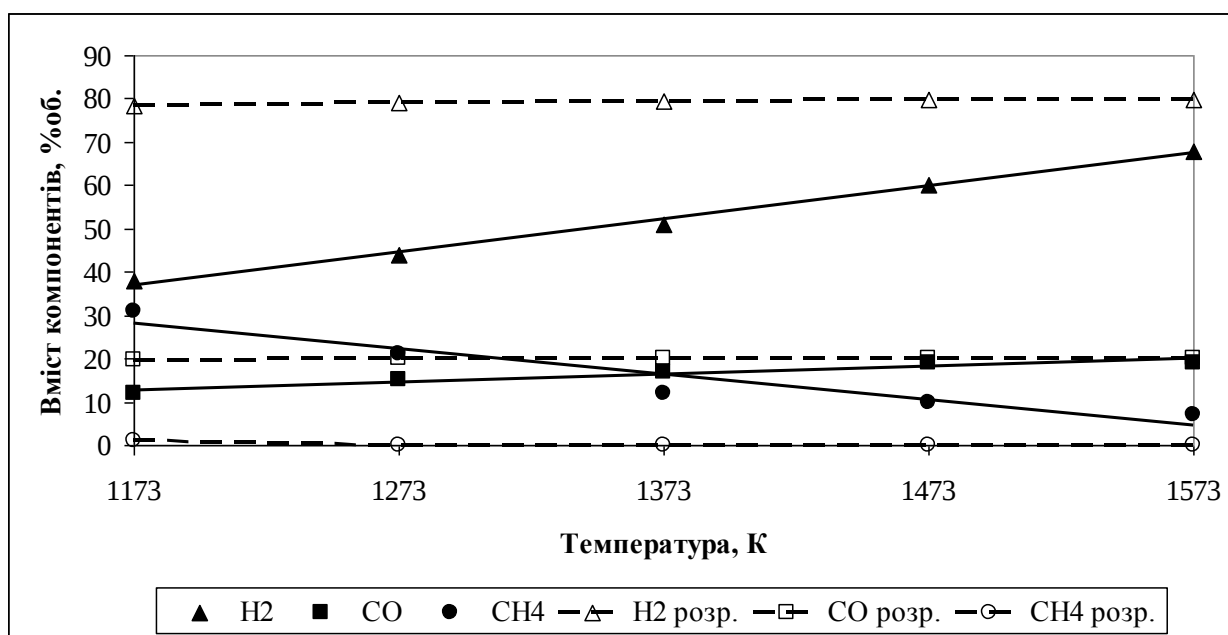


Рис. 6.3. Співставлення експериментальних результатів повітряної конверсії природного газу у ЕТПШ з розрахунковими

Як показує рис. 6.3 при температурах 1173–1573 у реакторі з ЕТПШ проходить процес конверсії природного газу з утворенням водню та CO.

Формула розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для даного процесу у зазначеній вище установці виглядає наступним чином:

$$Q_{0Tзрозр.} = (\sum G_0 \cdot \rho_n \cdot b_n \cdot C_n \cdot [T_z - T_0] + \sum G_0 \cdot \rho_n \cdot b_n \cdot C_n \cdot T_z + \sum G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot \Delta U(T)_{CH_4} + \frac{m_{зф.} \cdot C_{зф.} \cdot (T_y - T_{зф.0})}{\tau}) \cdot k + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{те.}} \cdot F_1} - (\frac{\nu_{CH_4+O_2} \cdot \Delta U(T)_{CH_4+O_2}}{\tau}) \cdot k, \quad (6.2)$$

де G_{CH_4} – витрата метану; ρ_n – густина компонента суміші повітря з метаном; C_n – теплоємність компонента суміші повітря з метаном; b_n – частка компонента у суміші повітря з метаном; індекс n – назва компонента суміші повітря з метаном (повітря; CH_4); T_0 – вихідна температура суміші метану, яка подається в реактор, К; ΔU_{CH_4} – тепловий ефект піролізу метану; ρ_{CH_4} – густина метану, L_1 , F_1 – довжина та площа шару теплоізоляції виконаної з термостійкої вати; $\lambda_{те.}$ – теплопровідність термостійкої вати, ккал/м·год·К, $\nu_{CH_4+O_2}$ – кількість моль компонентів суміші при екзотермічній реакції; $\Delta U_{CH_4+O_2}$ – тепловий ефект екзотермічних реакцій, k – коефіцієнт переведення кДж/год у Вт.

Результати розрахунку будуть вказані пунктирної лінією у порівнянні з експериментальними значеннями кількості введеної у процес теплоти на рис. 6.4

На рис.6.4 наведена залежність кількості введеної теплоти в реактор від температури у реакційній зоні.

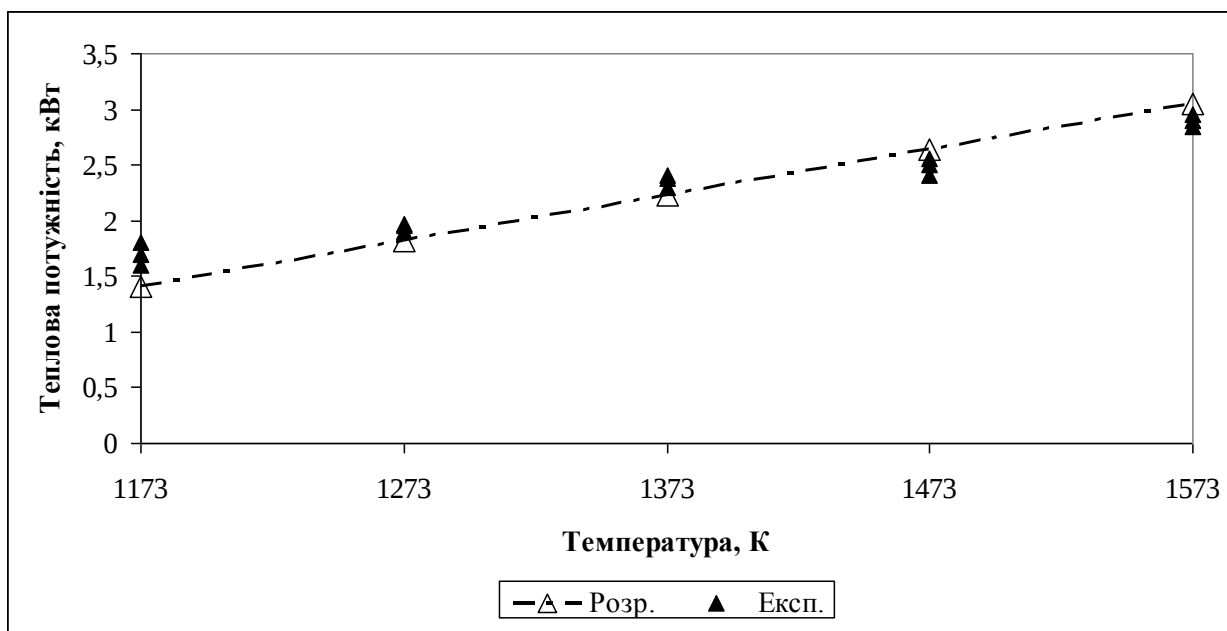


Рис. 6.4. Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу повітряної конверсії метану з експериментальними показниками

З рис. 6.4 можна зазначити, що при температурі вище 1373 К експериментальні значення теплоти введеної у реактор менше розрахункових, що можна пояснити зміною електропровідності та фізичних властивостей частинок псевдозрідженого шару, а також прогріванням внутрішніх частин реактору та теплоізоляції установки.

Як видно з рис. 6.3, відстежується тенденція утворення продуктів реакції повітряної конверсії, у порівнянні з результатами термодинамічних розрахунків. Неповний розклад метану та невисокий вихід водню при температурах 1173 ...1373 К пояснюється неможливістю досягнення термодинамічної рівноваги та невисоким часом контакту газової суміші з високотемпературної зоною у реакторі з ЕТПШ. При температурах вище 1373 К експериментальний вихід водню наближається до розрахункових значень. Дане явище можна пояснити тим, при низьких температурах ЕТПШ (до 1273 К) можливе виникнення плазми мікророзряду у вигляді іскрових розрядів в обмеженому об'ємі шару завдяки процесу електронної емісії. При даних температурах окрім «холодної» автоелектронної емісії на перенесення

струму в газі помітний вплив робить електрона емісія, що викликає збільшення густини струму в газовому розряді. Перехід мікроіскрових розрядів в мікродугові не викликає суттєвого падіння напруги на електродах, але, швидкість розігріву шару зростає, питомий електроопір псевдозрідженого шару зменшується за рахунок часткової іонізації газу. В даному випадку в плазмі мікророзряду температура може сягати навіть 4273 К чи 4773 К.

Якщо для виникнення іскрового розряду в газі вирішальним є напруженість електричного поля між електродом і частинками, то для утворення та підтримки дугового розряду окрім напруженості електричного поля важливу роль грає температура електрода, частинок і газу, зростання якої збільшує ступінь іонізації газу під дією термо- і фотоелектронної емісії. Тому під час хімічної реакції у такому високотемпературному середовищі ($T \geq 1273$ К) молекули, які мають більшу енергію, можуть перетворитися в кінцеві продукти швидше, ніж у результаті нагрівання іншими способами при досягненні такої ж загальної температури шару.

6.2. Дослідження процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ.

Метою даних досліджень є визначення найбільш оптимального способу нагрівання ЕТПШ, визначення теплофізичних характеристик та параметрів проведення процесу. Для дослідження даного процесу використовувались лабораторні (п.п. 4.6) та пілотна (п.п. 4.7) установка з реактором ЕТПШ. Дана кількість установок обґрунтована визначенням найбільш оптимальної конструкції реактору.

Одержання водню здійснюють наступним чином: вуглецевмісний матеріал завантажують у реактор з ПШ у який для створення псевдозрідженого шару та для проведення термічного розкладу подають газоподібний вуглеводень. Після цього через ПШ подають струм. При температурах 800 ...1600 °С (відповідно до проведених попередніх

розрахунків) проводять термічний розклад газоподібного вуглеводню з утворенням водню та піровуглецю. Після 2х годин витримки при заданій температурі матеріал капсульований піровуглецем вивантажують, а на його місце завантажують нову порцію вуглецевмісного матеріалу. Одержаний водень, який утворюється при температурі 800 ...1600 °С готовий для реалізації [284].

6.2.1. Експериментальні дослідження процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ.

Після виходу на режим 800 ...1600 °С у лабораторних установках азот замінювали на вуглеводневий газ, у пілотній установці одразу подавали метан. Після проходження реактору з ЕТПШ скидний газ аналізували хроматографам. Під час дослідження фіксувались значення температури, сили струму, напруги, витрати повітря, азоту, природного газу. 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 кварцевий пісок марки ООВС-0151 виробництва ЗАТ «Новосілківський гірнично-збагачувальний комбінат». Хімічний склад піску відповідно до паспорту продукту: SiO_2 – 99,65 %мас., Fe_2O_3 – 0,263 %мас., Al_2O_3 – 0,087 %мас.

Експериментальні дані систематизовані на рис. 6.5.

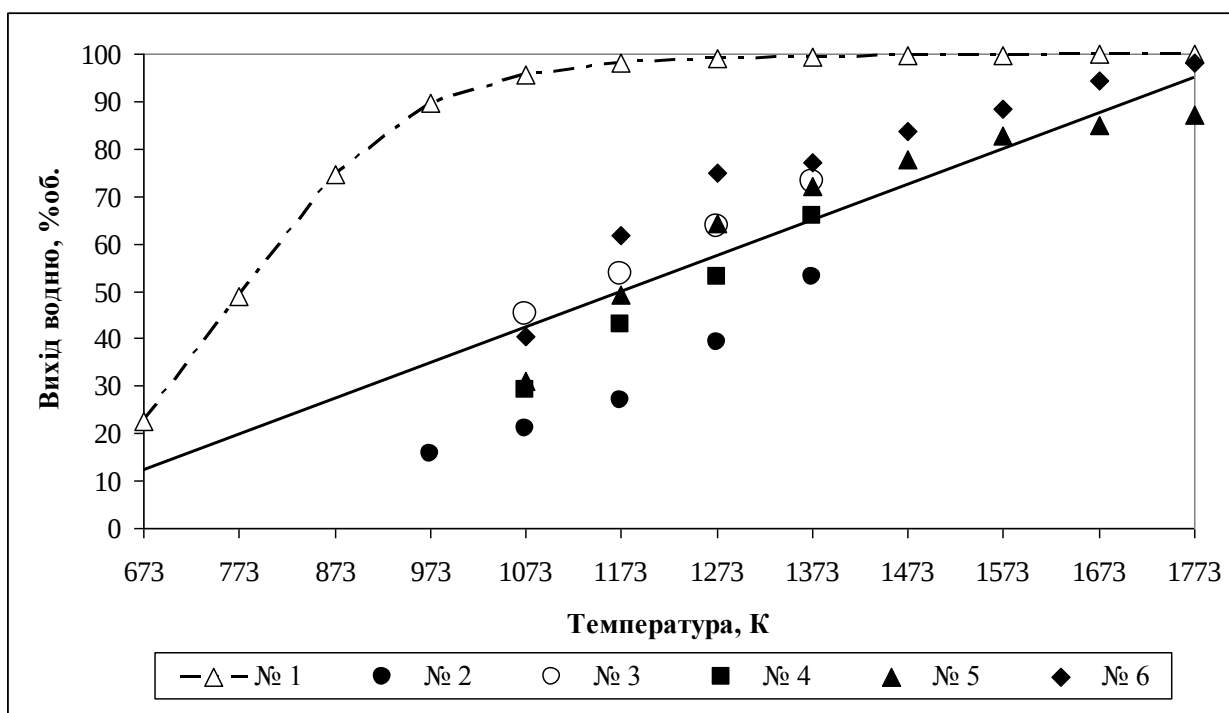


Рис. 6.5. Залежність виходу водню від параметрів піролізу вуглеводневих газів у ЕТПШ

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.

Відповідно до показників виходу водню з рис. 6.5 можна зазначити, що найменш ефективним є зовнішнє нагрівання метану (2). Вищий вихід водню при використанні пропан-бутанової суміші можна пояснити його більшим вмістом у молекулах вихідної суміші [285]. Як визначено попередніми дослідженнями здобувача нагрівання за рахунок ПМР більш ефективніше ніж зовнішнім нагріванням, це ще раз підтверджується експериментально. Слід зазначити, що завдяки більшій електропровідності використання графіту у якості ТФПШ є більш ефективнішим ніж використання кварцевого піску.

Нижчий вихід водню при використанні графіту фракції 0.14-0.25 мм пояснюється меншою поверхнею контакту, а також меншим часом реакції у цьому випадку. Вуглець, який відкладається під час піролізу, при 1400 ...1500° С майже весь відкладається на частинах шару і електродах у вигляді срібно-сірого щільного пірографіту. Інша його частина виноситься газом із шару у вигляді дрібнодисперсної сажи [286].

Температура водневмісного газу на виході з реактору на 100 ...150 °С менша ніж температура реакційної зони, це відкриває перспективу використання утвореного водневмісного газу у інших високотемпературних процесах.

6.2.2. Теплофізичні характеристики процесу високотемпературного піролізу вуглеводневих газів у реакторі пілотної установки з ЕТПШ.

У даній установці проходить процес піролізу метану (ГФПШ) з осадженням піровуглецю на частинки кварцевого піску (ТФПШ). Під час проведення процесу вивантаження матеріалу не проводиться. Для даного реактору формулу розрахунку необхідної кількості теплоти можна записати у вигляді:

$$Q_{0T_{\text{прогр.}}} = [(G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot C_{CH_4} \cdot [T_z - T_{CH40}]) \cdot (G_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot [T_z - T_{CH40}]) + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \times \\ \times \Delta U(T)_{CH_4} + \frac{m_{КП} \cdot C_{КП} \cdot (T_z - T_{КП0})}{\tau}] \cdot k + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{эф} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{тв2} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{ви} \cdot F_3}} + [G_{\epsilon} \cdot \rho_{\epsilon} \cdot C_{\epsilon} \cdot (T_{\epsilon1} - T_{\epsilon0})] \cdot k, \quad (6.1)$$

де $Q_{T_{\text{прогр.}}}$ – розрахункова кількість введеної теплоти, G_{CH_4} – прогнозована витрата метану, ρ_{CH_4} – густина метану, кг/м^3 , C_{CH_4} – теплоємність метану, ΔU_{CH_4} – тепловий ефект реакції піролізу метану, G_{H_2} – прогнозована кількість утвореного водню, C_{H_2} – теплоємність водню, ρ_{H_2} – густина водню, $m_{КП}$ – маса кварцевого піску завантаженого у реактор, τ – час витримки завантаженого піску; $C_{КП}$ – теплоємність кварцевого піску, T_{CH40} – початкова температура метану, $T_{КП0}$ – початкова температура кварцевого піску, L_1, F_1 – довжина та площа першого шару теплоізоляції (графітові елементи реактору), L_2, F_2 – довжина та площа другого шару теплоізоляції (технічний

вуглець), L_3 , F_3 – довжина та площа третього шару теплоізоляції (подрібнена вогнетривка цегла), $\lambda_{зф}$, $\lambda_{тв}$, $\lambda_{ви}$ – теплопровідність відповідно графіту, технічного вуглецю, вогнетривкої цегли; k – коефіцієнт переводу кДж/год в Вт.

Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу піролізу з реальними показниками на пілотній установці наведено на рис. 6.6:

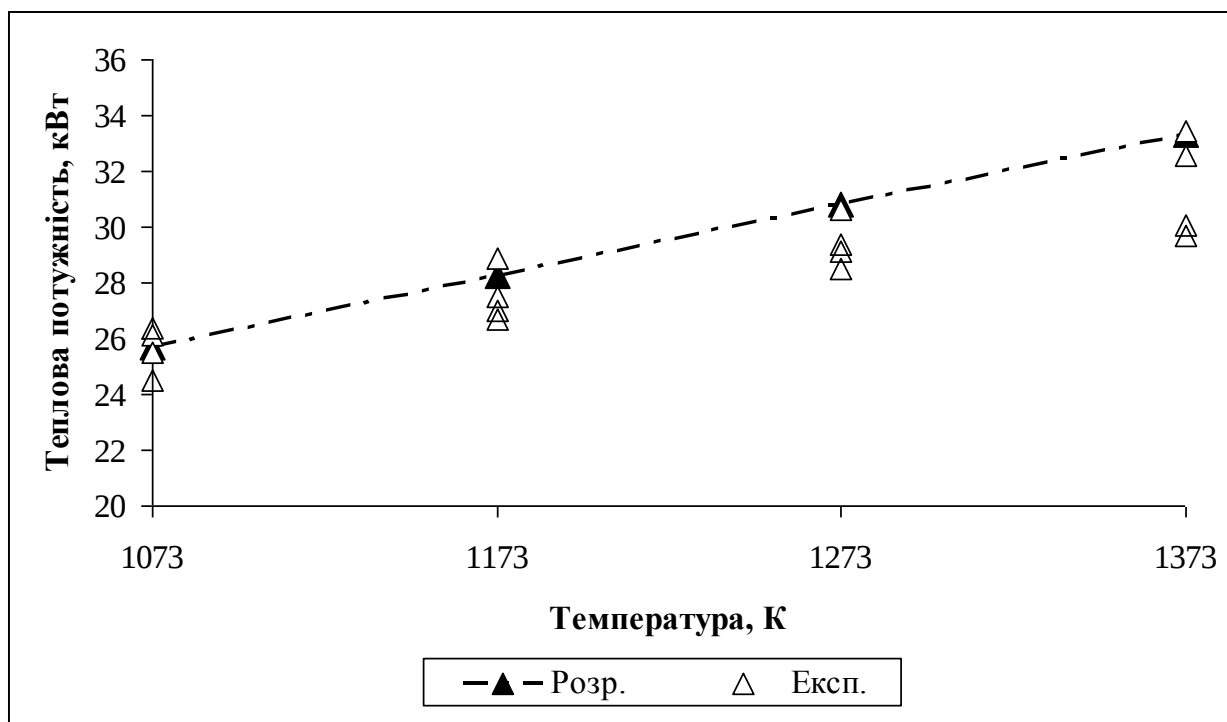


Рис. 6.6. Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу піролізу з експериментальними показниками.

Відповідно до рис. 6.6 відслідковується динаміка співпадіння \ розрахункових та експериментальних даних. Максимальне відхилення: 10,89 %, середнє відхилення: 4 ...5 %.

Теоретичне значення теплового ККД для вищевказаного процесу розраховується наступним чином:

$$\eta_{m.розр.} = \frac{(G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot C_{CH_4} \cdot (T_z - T_{CH40}) + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \cdot \Delta U_{CH_4} + \frac{m_{KП} \cdot C_{KП} \cdot (T_z - T_{KП0})}{\tau}) \cdot k}{[G_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot (T_z - T_{H2})] \cdot k + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{зр.} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{ме} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{вц} \cdot F_3}} + [G_{\epsilon} \cdot C_{\epsilon} \cdot (T_{\epsilon1} - T_{\epsilon0})] \cdot k} \cdot 100\%, \quad (6.2)$$

Для експериментальних значень тепловий ККД розраховується наступним чином:

$$\eta_{m.експ.} = \frac{[G_{CH_4}' \cdot \rho_{CH_4} \cdot C_{CH_4} \cdot (T_z' - T_{CH40}) + G_{CH_4}' \cdot \rho_{CH_4} \cdot \Delta U_{CH_4} + P_{KП}' \cdot C_{KП} \cdot (T_z' - T_{KП0})] \cdot k}{Q_{Tззек.}} \cdot 100\%, \quad (6.3)$$

де G_{CH_4}' – реальна витрата метану, $P_{KП}'$ – реальна швидкість завантаження кварцевого піску, G_{ϵ}' – реальна витрата води, T_z' – температура процесу у реакційній зоні реактору, $T_{\epsilon1}'$ – температура води на виході.

Відповідно до проведених розрахунків $\eta_{m.розр.} = 57,27 \%$, $\eta_{m.експ.} = 50-60 \%$, розбіжність складає 7-10 %.

Критерій Нуссельта для реакторів даного типу визначається наступним чином [271]:

$$Nu = 0,461 \cdot Re^{0,82} \cdot \left(\frac{w}{w_{кр.}}\right)^{-1}, \quad (6.4)$$

$$Re = \frac{w_{кр.} \cdot d}{\nu_{CH_4}}, \quad (6.5)$$

$$w_{кр.} = \frac{G_{CH_4}}{3600 \cdot F}, \quad (6.6)$$

$$w = \frac{G_{CH_4}}{F}, \quad (6.7)$$

Результати розрахунку наведені у порівняльній таблиці 6.1. Даний розрахунок є умовним, адже не враховується вплив плазми мікророзряду на нагрівання частинок кварцевого піску.

Порівняння показників ефективності процесу піролізу метану в реакторах з ЕТПШ наведено у Табл.6.1.

Таблиця 6.1

Порівняльна характеристика реакторів з ЕТПШ

Реактор/показник	Nu	Тепловий ККД	Вихід на режим 1073 К, хв.	Утворення водню при 1373 К, %об.	Утворення твердого вуглецю при 1373 К, мольні частки	Ефективність утворення твердого вуглецю (ef_C)
Лабораторна установка з зовнішнім ЕТПШ	39,5	30-35	40	53,11	0,20	0,40 [199]
Лабораторна установка з класичним ЕТПШ	45,0	55-65	30	72,00 ... 75,00	-	-
Пілотна установка з класичним ЕТПШ	12,0	50-60	≈150	65,75	0,28	0,49 [199]

Як показує табл. 6.1 ефективніше проводити процес піролізу метану у реакторі з класичним ЕТПШ [287-289].

Слід зазначити, що використання реактору з ЕТПШ середнього розміру є енергетично та технологічно вигідніше ніж створення реакторів великого розміру.

6.3. Визначення можливих шляхів підвищення ефективності процесу одержання чистого водню.

Для забезпечення очищення та максимального використання сировинного вуглеводневого газу відповідно до одержаний експериментальних та розрахункових даних доцільно проводити нагрівання реакційної зони до температури 1400 ...1500 °С. На виході в залежності від кількості переданих

Якщо дана температура утвореного водню є занадто великою, або виникають складнощі у конструюванні реакторів (теплові навантаження на реакційну зону реактору) чи економічно невиправданими енергозатратами

необхідно розглянути варіанти підвищення ефективності використання вуглеводневого газу.

Одним з перших варіантів максимального використання вуглеводневого газу є рецикл (рис. 6.7).

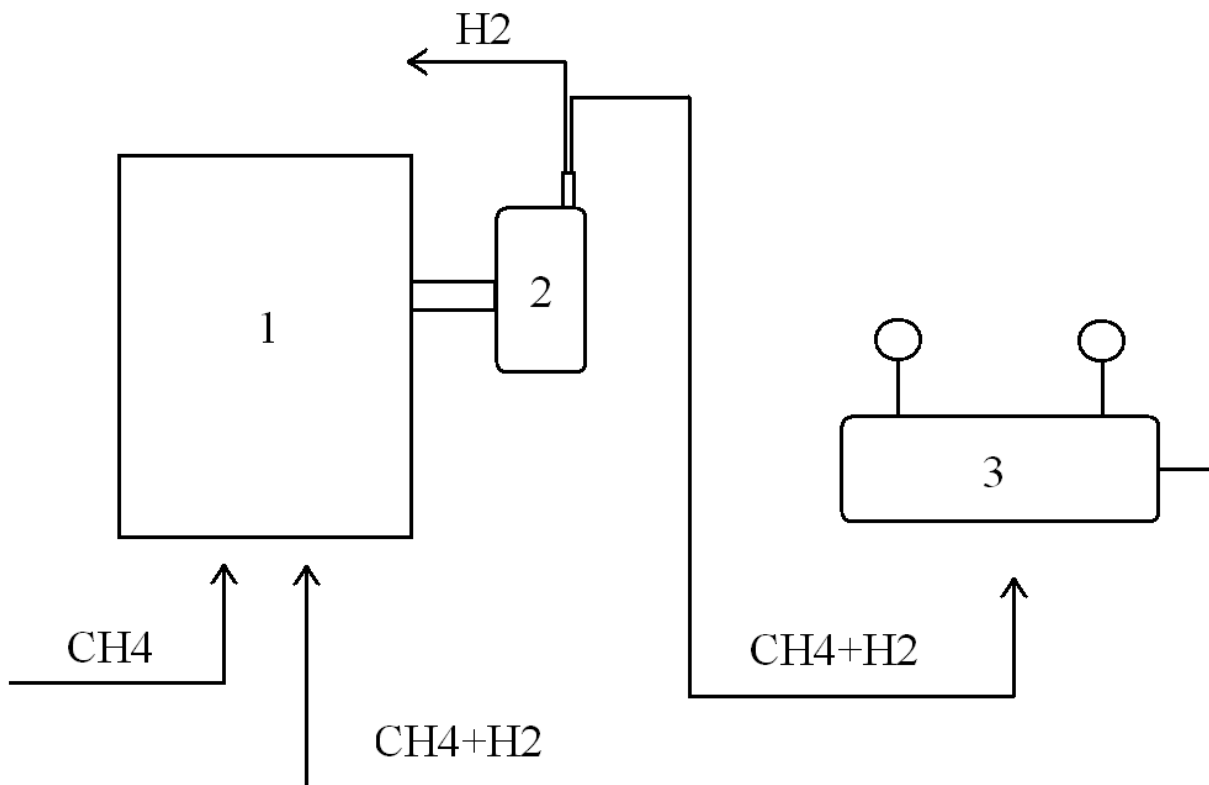


Рис. 6.7. Принципово-технологічна схема одержання водню з рециклом у ЕТПШ: 1- реактор ЕТПШ; 2- циклонний очисник; 3- компресор.

При використанні даного варіанту підвищення ефективності процесу піролізу вуглеводневих газів може виникнути багато складнощів, зокрема відділення водню від непрореагованого вуглеводневого газу, вибір термостійкого компресорного обладнання, питання гідродинаміки ТФПШ.

Ще одним з варіантів є використання у якості ТФПШ каталізаторів. Зокрема на основі Ni, Mg, Pd, Co. Це дозволить зменшити температурау процесу до 500-600 °С. Серед недоліків даного варіанту є науглецьовування каталізатору, через це виникає необхідність його перезавантаження та проведення цілого ряду досліджень його каталітичної активності.

Ще одним з варіантів є використання технологічної лінії реакторів з ЕТПШ (рис. 6.8).

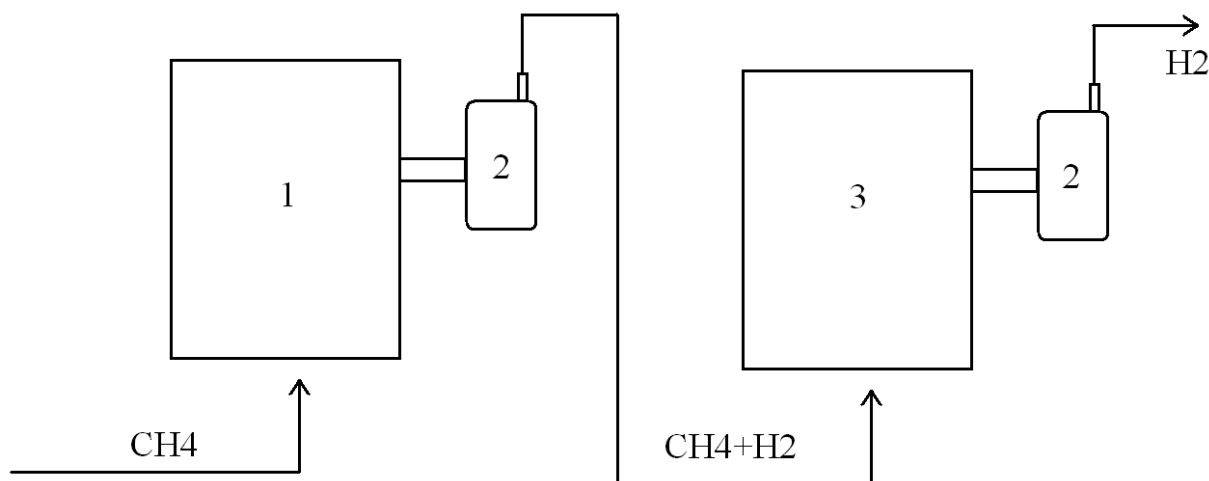


Рис. 6.8. Технологічна лінія послідовних реакторів з ЕТПШ для одержання високотемпературного водню:

1- реактор з ЕТПШ для проведення первинного піролізу; 2- циклонні очисники; 3- реактор з ЕТПШ для проведення вторинного піролізу.

У даному випадку непрореагований вуглеводневий газ остаточно прореагує у наступному реакторі з ЕТПШ. Кількість послідовно з'єднаних реакторів з ЕТПШ встановлюється у залежності від потреб замовника.

6.4. Сепарація водню шляхом розділення скидного воденьвмісного газу.

На сьогоднішній день адсорбційна очистка водню широко застосовується у світі. Як приклад можна взяти технологію водневої короткоциклової адсорбції (КЦА) Air Liquide Engineering & Construction, яка використовується для виділення і очищення водню з різних багатих воднем газових потоків. Технологія дозволяє розділяти гази під тиском за рахунок відмінностей їх адсорбційних властивостей і є ефективним способом отримання водню.

Сировинним газом для водневої КЦА може бути водень з самих різних джерел, включаючи парову конверсію метану, неповне окислення, криогенне

очищення, продувні гази установки для виробництва метанолу, що відходить газ етилену виробництва, що відходить газ стирольного виробництва, установки для газифікації та виробництва аміаку.

В ході процесу короткоциклової адсорбції водень виділяється і очищається під тиском, близьким до тиску сировини, а адсорбовані домішки видаляються за рахунок зниження тиску. Скидний газ, що містить домішки можна потім повернути в паливну систему навіть без компресора відпрацьованих газів. Процес цілком автоматизований [288].

Одним з перспективних способів очистки водню у випадку з піролізом є винахід [290-291].3 водень-метанової суміші, отриманої при піролізі метану, на стадії адсорбції при тиску 0,5-2,0 МПа витягують чистий водень. На стадії десорбції тиск знижують спочатку до 0,1 МПа і виділяють некондиційну фракцію водню, яку повертають на вхід адсорбера, а потім для завершення стадії десорбції тиск знижують до нижнього рівня 0,1-0,005 МПа і виділяють фракцію, яка містить переважно метан, яку повертають на стадію піролізу метану.

6.5. Аналіз можливостей практичного використання одержаного високотемпературного воденьвмісного газу.

Попередній досвід досліджень процесу піролізу вуглеводневих газів в ЕТПС дозволяє створити напівпромислову і, в перспективі, промислову технологію одержання високотемпературного (від 500 до 1300 °С) водню і цінних вуглецевих матеріалів. Пряма генерація теплоти в реакційній зоні дозволить знизити тепловтрати, тим самим істотно зменшуватися енерговитрати на проведення процесу в порівнянні з традиційними технологіями.

Розвиток даної технології може здійснюватися в кількох напрямках, які можуть здійснюватися як окремо, так і комбіновано.

1. Отримання високотемпературного водню чистотою до 100% об. Отриманий водень на виході з реактора буде мати температуру ≥ 1400 ° С,

що відкриває перспективи його використання в якості відновника кольорових і чорних металів, процесах спікання тугоплавких матеріалів, створенні високотемпературних технологічних атмосфер.

2. Отримання водневмісного газу. При цьому температура процесу становитиме 900 ...1200 °С, отриманий водень відбирається шляхом адсорбційної очистки, а залишився вуглеводневий газ повторно використовується в процесі.

3. Отримання високочистих вуглецевих порошків.

Якщо у якості частинок ПШ буде використаний високочистий подрібнений графіт він буде покриватися піровуглецем або пірографітом (у залежності від температури процесу) з подальшим дробленням і використанням в наступних завантаженнях до повного витіснення вихідного графіту піровуглецем або пірографітом. Для отримання пірографіту необхідною умовою є температура процесу вище 2000 °С, в цьому випадку процес буде раціонально об'єднати з пунктом 1.

Висновки з розділу 6:

1. Експериментально встановлено, що при збільшенні частки пропан-бутану в суміші з повітрям яка подається у реактор – вихід СО буде збільшуватись.

2. Експериментально визначено, що при температурах 1173–1373 К експериментальний вихід водню та СО набагато нижчий розрахункових значень, що пояснюється неможливістю досягнення термодинамічної рівноваги та невисоким часом контакту газової суміші з високотемпературною зоною. При температурах вище 1373 К експериментальний вихід водню наближається до розрахункових значень. Це можна пояснити переходом мікроіскрових плазмових розрядів в мікродугу.

3. Експериментально встановлено, що найбільший вихід водню (98 %об.) під час піролізу метану досягається при температурі 1500 °С. Це майже збігається з даними термодинамічних розрахунків, що можна пояснити

компенсуванням недостатнього часу контакту вуглеводневого газу у реакційній зоні високою температурою процесу.

6. Підтверджена адекватність методики розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення процесів конверсії та піролізу вуглеводневих газів.

7. Одним з перспективних методів для підвищення ресурсозбереження технології одержання водню є встановлення лінії послідовних реакторів з ЕТПШ для максимального використання вихідного вуглеводневого газу.

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕТПШ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ

Дана тематика є напрямом розвитку науки, яка започаткована науковим консультантом здобувача академіком НАН України Б.І. Бондаренко. Здобувач вважає приємним обов'язком продовжувати дослідження та розвивати даний напрям.

7.1. Дослідження залежності властивостей та характеристик піровуглецевих матеріалів від теплофізичних параметрів процесу піролізу.

7.1.1. Дослідження залежності структури піровуглецю від умов проведення процесу піролізу вуглеводневих газів.

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

Експеримент заснований на процесі нанесенні піровуглецевого покриття в установці з комбінованим способом нагрівання (опис установки у п.п. 4.2). Одна серія дослідів проводилася з електродом встановленим у ПШ, інша серія дослідів проводилася з зовнішнім нагріванням ПШ. ПШ спочатку подавали азот. Після виходу на режим 800 ...1600 °C азот замінювали на вуглеводневий газ. Після проходження реактору з ЕТПШ скидний газ спалювався у атмосфері. Під час дослідження фіксувались значення температури, сили струму, напруги, витрати повітря, азоту, природного газу. У якості ТФПШ використовувався кварцевий пісок марки ООВС-0151 виробництва ЗАТ «Новосілівський гірнично-збагачувальний комбінат». Хімічний склад піску відповідно до паспорту продукту: SiO_2 – 99,65 %мас., Fe_2O_3 – 0,263 %мас., Al_2O_3 – 0,087 %мас. Час витримки ТФПШ у ЕТПШ – 1 година. Кварцевий пісок покритий піровуглецем у подальшому досліджували

методом електронної мікроскопії. Густина піровуглецевого покриття визначали за методикою описану у 2.3.5.

У результаті проведених експериментів були напрацьовані партії кварцевого піску капсульованого піровуглем з вмістом піровуглецю від 1,5 до 15 %мас.

При температурах $t = 800 \dots 1000$ °С одержано зразки капсульованого піровуглем кварцевого піску з наступним вмістом піровуглецю та густиною:

- для ЗН: $\omega_{\text{Pyc}} = 2 \dots 3$ %мас., $\rho_{\text{Pyc}} = 0,493$ кг/м³ (рис. 7.1а, 7.1б). Критерії похибки: $\beta = 1,319$; $Q_{\text{II}} = 0,833$ (тут і далі розрахунок критеріїв похибки наведено у Додатку 3).

- при температурному впливі ПМР: $= 3 \dots 7$ %мас., $\rho_{\text{Pyc}} = 0,521$ кг/м³ (рис. 6.1в, 6.1г). Критерії похибки: $\beta = 1,525$; $Q_{\text{II}} = 1,000$.

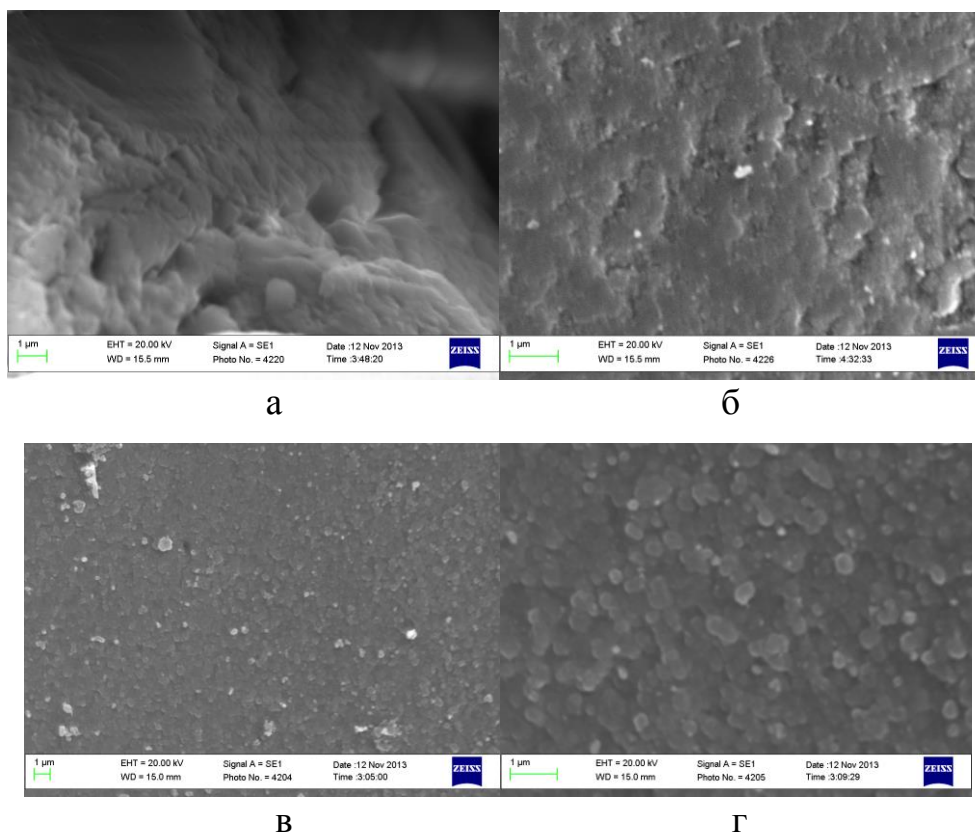
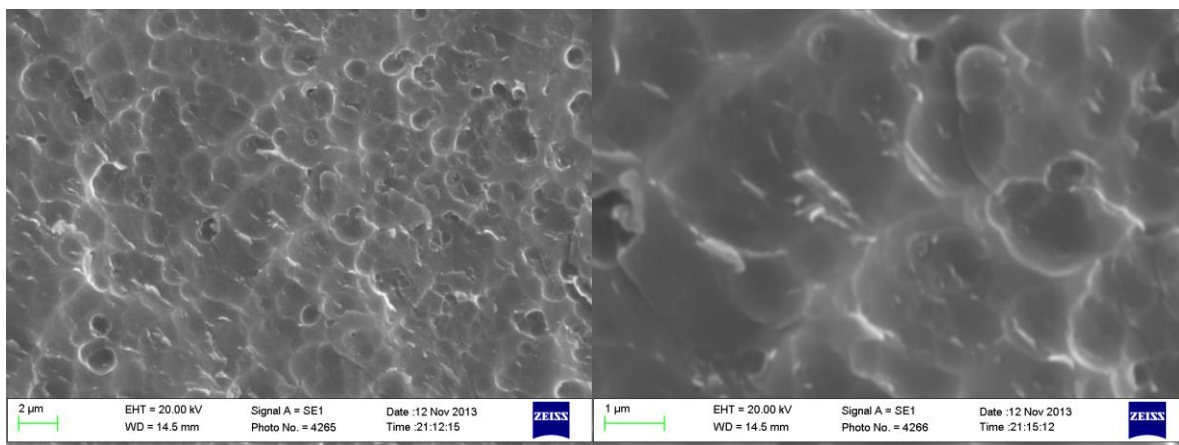


Рис. 7.1 Піровуглецеве покриття частинок кварцевого піску при 900–1100 °С: без впливу ПМР: а- $\times 18000$, б- $\times 30000$; з впливом ПМР: в- $\times 10000$, г- $\times 30000$.

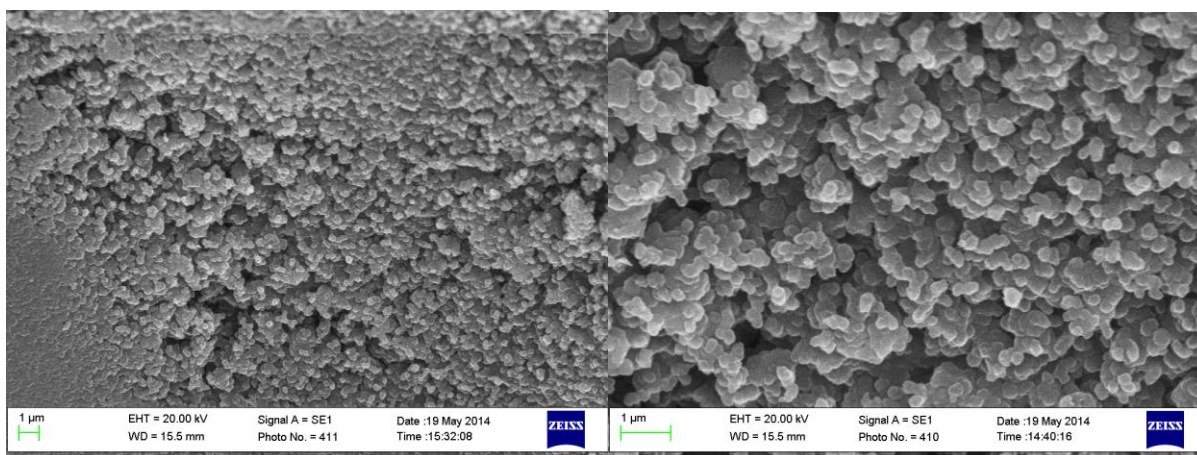
При температурах $t = 1000 \dots 1200$ °С одержано зразки капсульованого піровуглецем кварцевого піску з наступним вмістом піровуглецю та густиною:

- для ЗН: $\omega_{PyC} = 3 \dots 5$ %мас., $\rho_{PyC} = 0,583$ кг/м³ (рис. 7.2а, 7.2б). Критерії похибки: $\beta = 1,419$; $Q_{II} = 0,200$.
- при температурному впливі ПМР: $\omega_{PyC} = 10 \dots 12$ %мас., $\rho_{PyC} = 0,758$ кг/м³ (рис. 7.2в, 7.2г). Критерії похибки: $\beta = 1,512$; $Q_{II} = 0,333$.



а

б



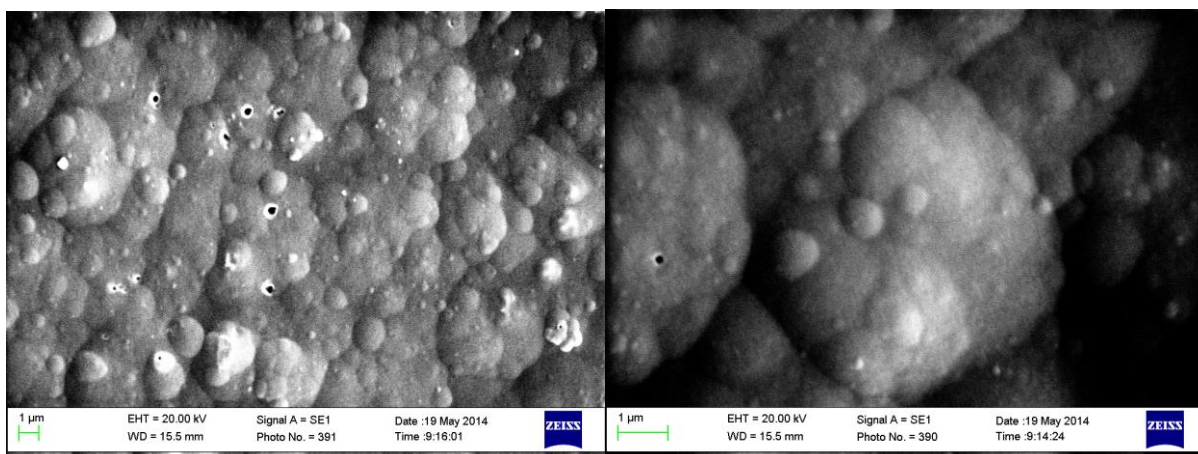
в

г

Рис. 7.2. Піровуглецеве покриття частинок кварцевого піску при 1100 ...1300 °С: без впливу ПМР: а- $\times 10000$, б- $\times 30000$; з впливом ПМР: в- $\times 10000$, г- $\times 25000$;

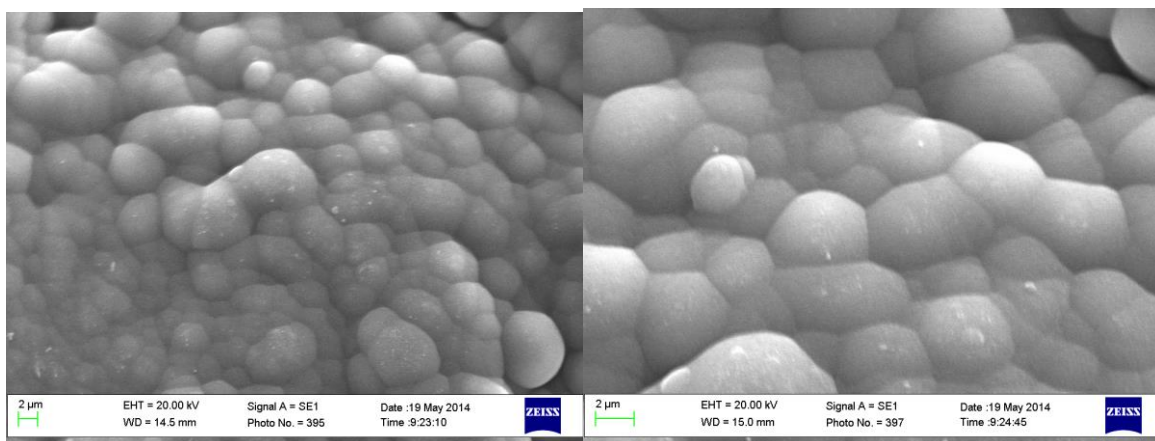
При температурах $t \geq 1200$ °С одержано зразки капсульованого піровуглецем кварцевого піску з наступним вмістом піровуглецю та густиною:

- для ЗН: $\omega_{PyC} = 6 \dots 7$ %мас., $\rho_{PyC} = 0,635$ кг/м³ (рис. 6.2а, 6.2б). Критерії похибки: $\beta = 1,765$; $Q_{II} = 0,222$.
- при температурному впливі ПМР: $\omega_{PyC} = 13 \dots 15$ %мас., $\rho_{PyC} = 0,871$ кг/м³ (рис. 6.3в, 6.3г). Критерії похибки: $\beta = 1,779$; $Q_{II} = 0,400$.



а

б



в

г

Рис. 7.3. Піровуглецеве покриття з зернистою (крапельною) структурою: без впливу ПМР: а- $\times 10000$, б- $\times 25000$; з впливом ПМР: в- $\times 5000$, г- $\times 10000$.

Співствалляючи одержані експериментальні дані з літературними [161] в залежності від температури та впливу ПМР структуру піровуглецю, який був

осаджений у електротермічному псевдозрідженому шарі можна розділити на три види: ламінарну, ізотропну та зернисту (крапельну):

1.) Область відносно низької температури. Там формується піровуглець з щільною ламінарною структурою (рис. 7.1).

2.) Проміжна область, де формується поверхня осадження з низькою густиною та ізотропною структурою (рис.7.2).

3.) Область високої температури, низької концентрації вуглеводню, де утворюється поверхня осадження з щільною зернистою (крапельною) структурою (рис. 7.3), це у деякій мірі можна пояснити крапельною теорією утворення піровуглецю [161].

Співставивши результати мікроскопії з температурними режимами можна припустити наступну залежність: рис.7.4.

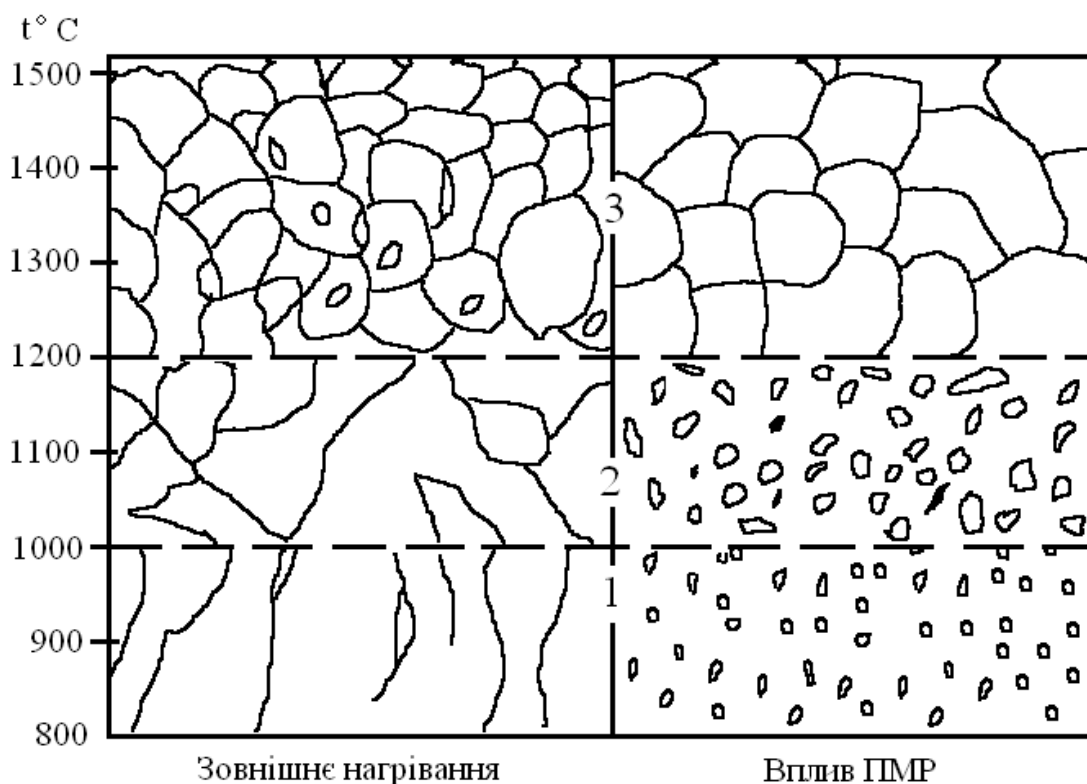


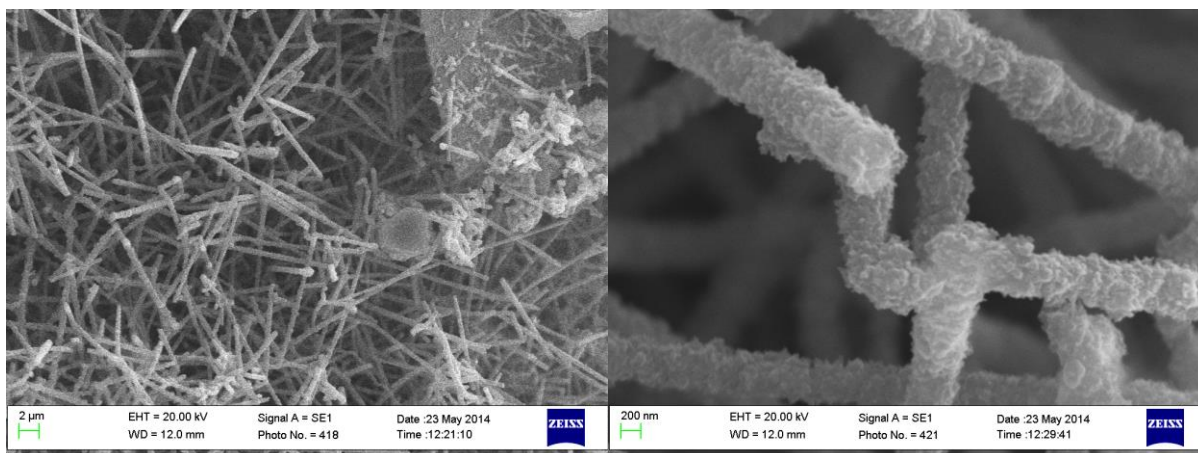
Рис. 7.4. Схематичне зображення залежності між структурою піровуглецю та умовами осадження: 1- ламінарна, 2- ізотропна, 3- зерниста (крапельна).

Дана залежність запропонована здобувачем на основі експериментальних та деяких літературних даних, однак не враховує перехідних структур, різного часу витримки, різних концентрацій вихідного вуглеводневого газу, тому у деякому сенсі її можна вважати умовною.

7.1.2. Деякі закономірності одержання вуглецевих наноматеріалів у реакційній зоні реактору ЕТПШ.

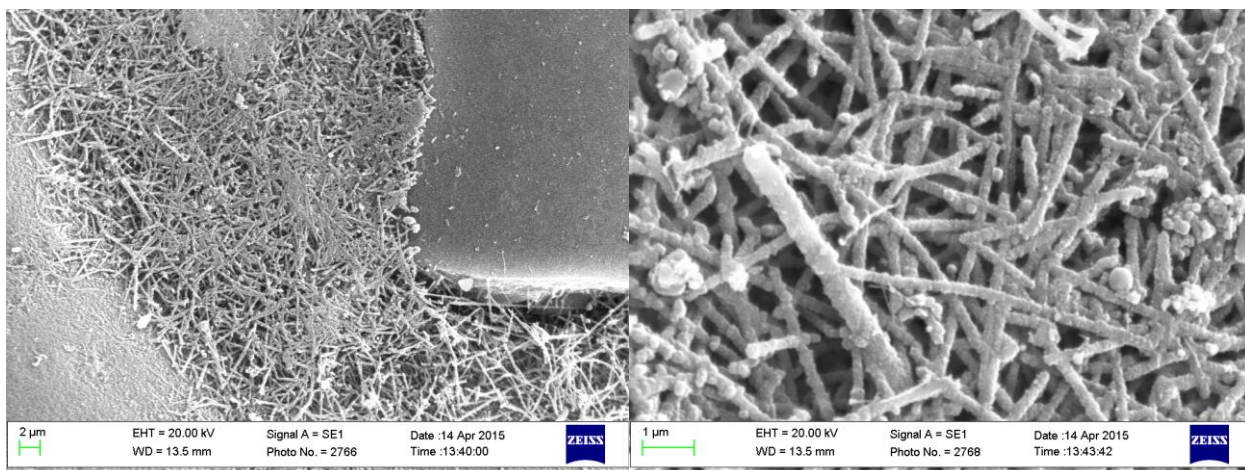
У данному пункті аналізувався вуглецевий матеріал, який зібраний з електроду, деяких частин обробленого матеріалу та утворених агломератів лабораторної установки (п. 4.2) та електроду пілотної установки для одержання водню (п. 4.7).

Домішки можуть виступати як каталізатор, який прискорює процес утворення нанотрубок рис.7.5.



а

б



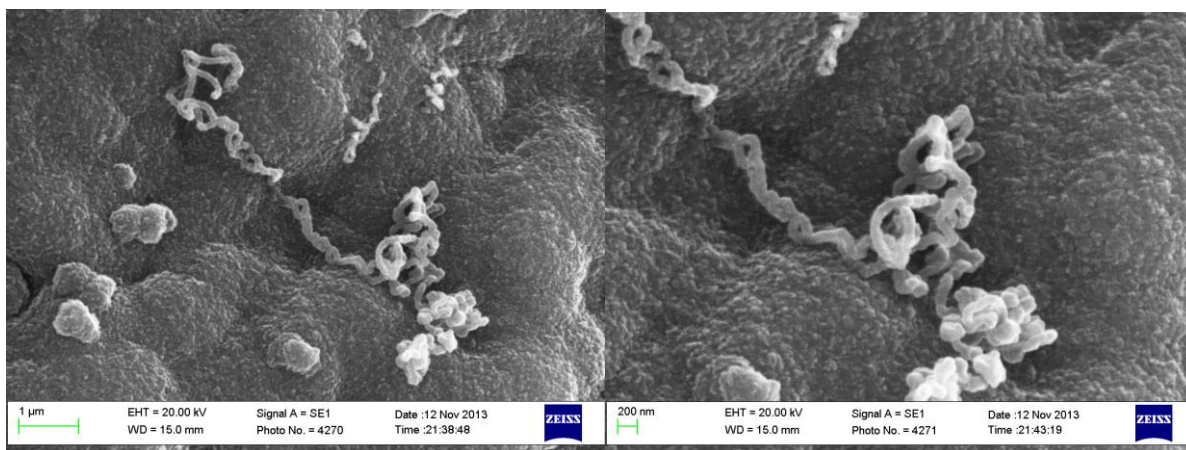
В

Г

Рис. 7.5. Утворення вуглецевих нанотрубок на піровуглецевому покритті: а- $\times 5000$, б- $\times 50\,000$, в- $\times 5000$ г- $\times 25000$.

Вуглецеві нанотрубки можуть утворюватись як на електроді (рис.7.5. а, б), так і поверхні оброблюваного матеріалу (рис. 7.5 в, г), ≈ 200 нм.

Ще однією модифікацією вуглецю яка може утворюватись в процесі точкового перегріву та впливу домішок є нановолокна (рис. 7.6):



а

б

Рис. 7.6. Утворення вуглецевих нановолокон на піровуглецевому покритті: а- $\times 30000$, б- $\times 50\,000$.

Діаметр нановолокон ≈ 100 нм. Зазвичай нановолокна утворюють на електроді реактору з ЕТПШ, на якому за даними спектрографічного аналізу

попередніх досліджень здобувача [115] є більше домішок ніж у ТФПШ. Серед цих домішок найбільша частка заліза та плюмбуму.

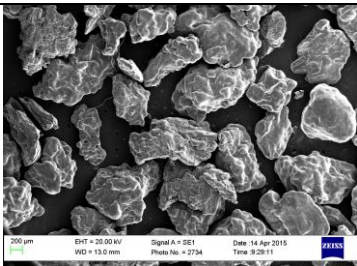
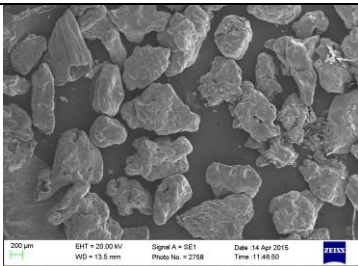
Одним з факторів, який впливає на процес осадження вуглецю є вміст домішок та точкове перегрівання (катодні плями). Каталізатором для прискорення процесу утворення вуглецевих нанотрубок може бути залізо та його сполуки [292-294], а також Ni, Co, Mn, W, Si які присутні у незначній кількості вихідному матеріалі та у більшій концентрації на електроді.

7.1.3. Визначення корозійної стійкості піровуглецю у високотемпературній парі.

Для оцінки можливості застосування піровуглецю у якості захисного покриття мікротвелу для ядерних реакторах з водним теплоносієм визначалася оцінка корозійної стійкості піровуглецю. Для даного процесу була створена лабораторна установка з ЕТПШ (опис установки у п. 4.4).

Дослідження засновано на порівнянні кварцового піску капсульованого піровуглецем до і після витримки в перегрітій парі. Для визначення корозійної стійкості піровуглецевого покриття капсульований кварцовий пісок з вмістом піровуглецю 97 %мас. ($\rho_{\text{PyC}} = 0,987 \text{ кг/м}^3$) витримували годину в перегрітому парі при температурі 900° С. Дана методика розроблена здобувачем.

Після проведення заданої витримки за візуальним спостереженням піровуглецевий матеріал не змінив своє забарвлення. Результати мікроскопії наведено на рис. 7.7.

Збільшення	Вихідний матеріал	При витримці у парі $\tau = 1 \text{ год}, t = 900^\circ \text{C}$
×50		

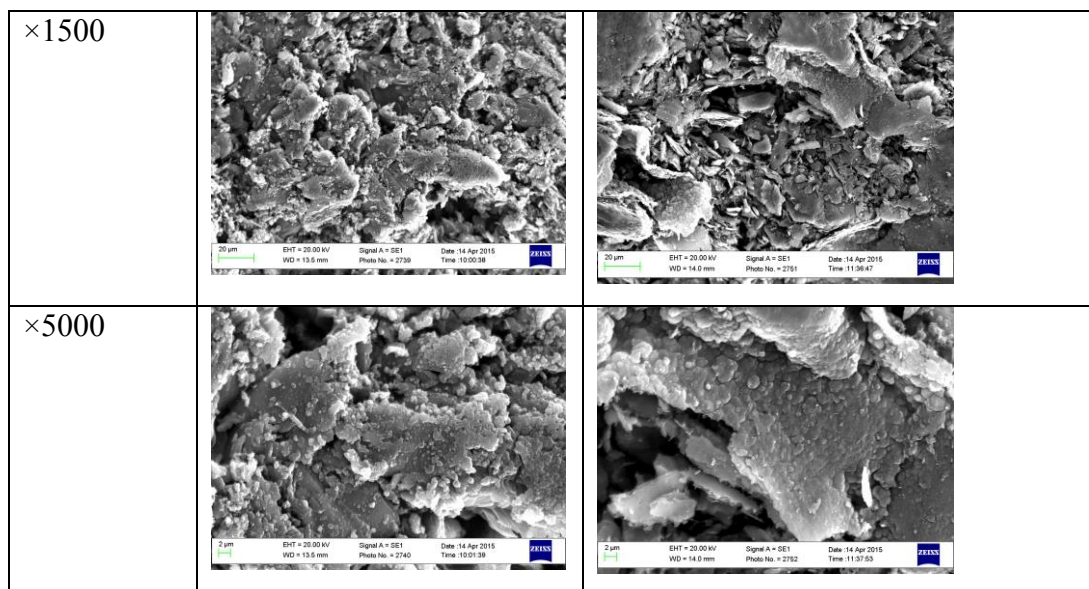


Рис. 7.7. Порівняння кварцового піску капсульованої піровуглецем (вміст P_{yC} - 97%_{мас.}) до і після витримки в перегрітій парі.

Як видно з рис. 7.7 структура піровуглецевого покриття практично не змінилася. Подальша витримка у 2 та 3 години показала аналогічний результат, що свідчить про корозійну стійкість піровуглецевого покриття.

7.1.4. Визначення мікрорельєфу поверхні піровуглецю.

Для виділення чистого піровуглецю, кварцовий пісок капсульований піровуглецем (вміст піровуглецю – 97 %_{мас.}) обробляли плавиковою кислотою (HF), після чого дану суміш нейтралізували 55 % розчином КОН. Наступним етапом було відділення осаду від рідкої фази методом центрифугування (3000 об./хв.). У результаті чого одержано 3 фази. Нижня – осад домішок, середня - рідина, верхня - піровуглець, який був відібраний, висушений і залитий толуолом. Виділений піровуглець проаналізований на атомно-силовому мікроскопі (рис. 7.8 – 7.9).

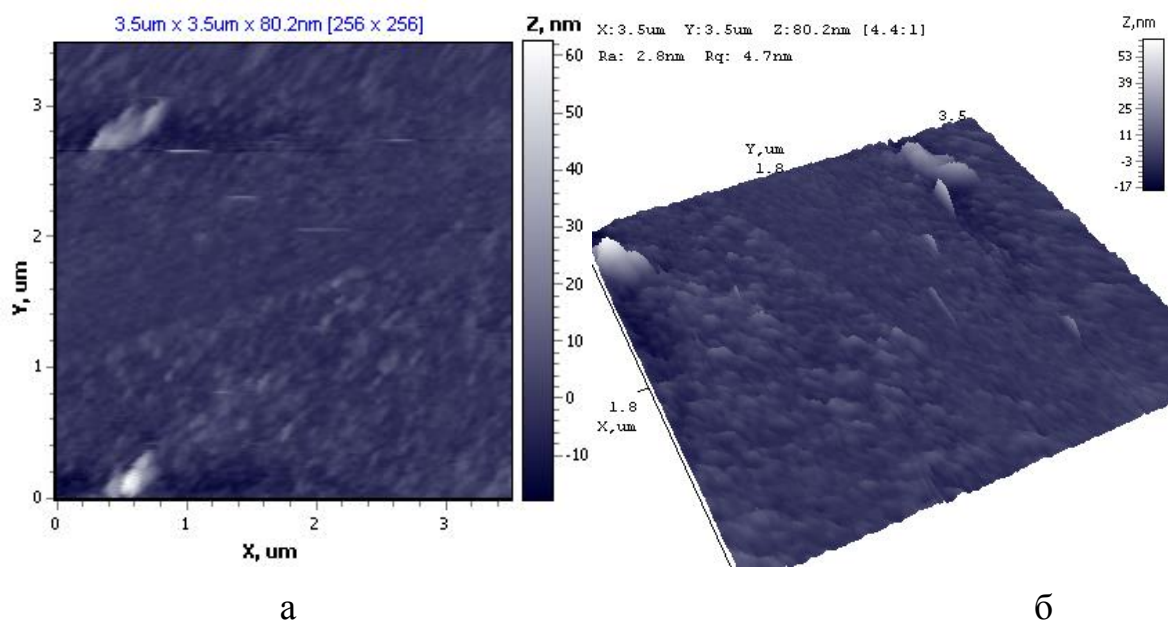
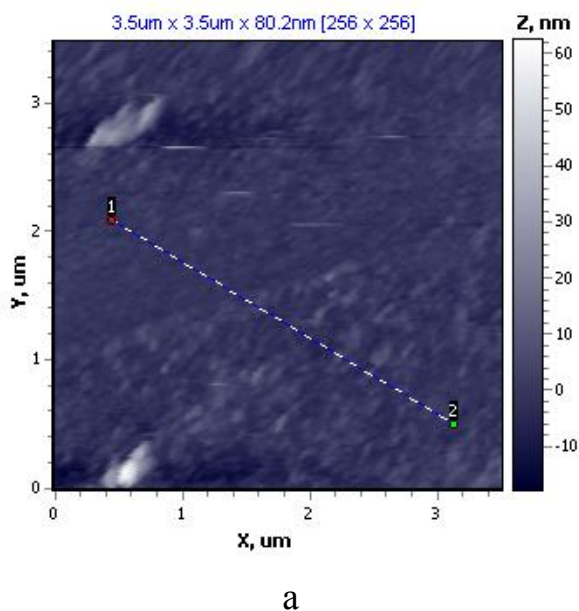
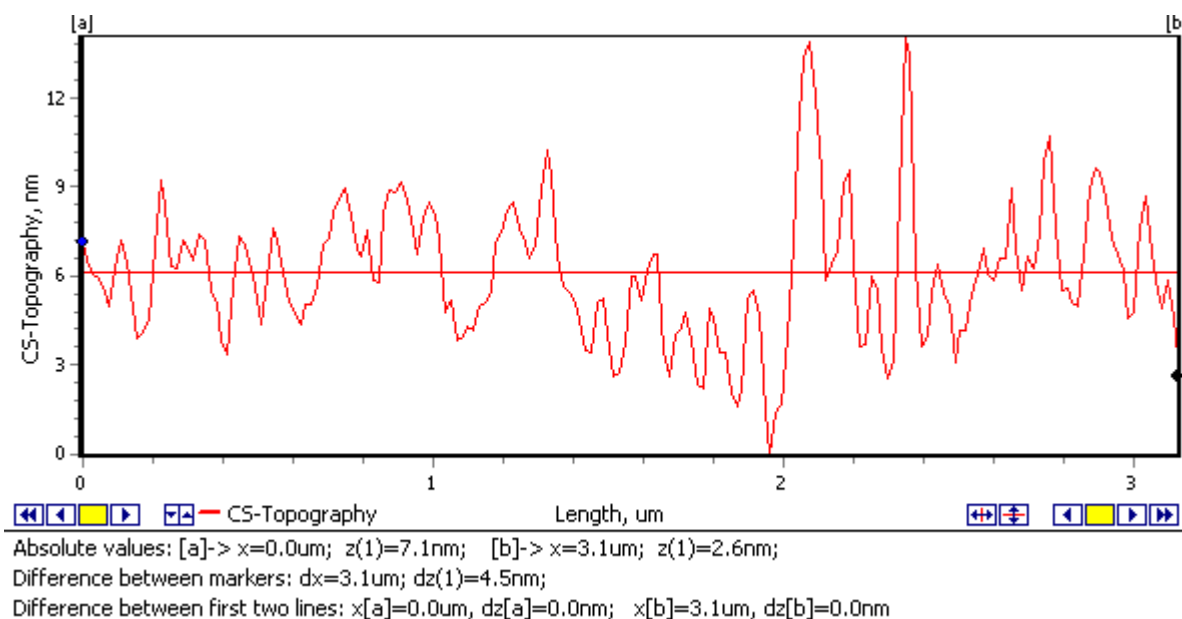


Рис. 7.8. Топографії поверхні виділеного пировуглецю (область сканування 3×3 мкм): а - зображення 2D; б - зображення 3D.

Рис. 7.8 показує, що в даному зразку присутні наночастинки вуглецю, їх розмір в діапазоні від 1 до 100 нм.





б

Рис. 7.9. Перерізна лінія на топографії поверхні виділеного піровуглецю: а - лінія на зображенні 2D; б - візуалізація рельєфного профілю виділеної лінії.

Рис. 7.9 показує, що в виділеному піровуглеці окремих гранул не визначено, також він має листкоподібні форму [295]. Дане щільне покриття піровуглецю відкриває перспективу його застосування у мікротвелах ВТГР оскільки гладка поверхня забезпечує рівномірний розподіл теплоти від матеріалу, що ділиться, а це у свою чергу не дає підстав для виникнення зон локального перегріву. Можливо також його використання у ливарній індустрії [296].

7.2. Розробка та дослідження технології одержання чистого карбиду кремнію у ЕТПШ.

7.2.1. Основні принципи технології.

В основу технології покладено ідею В.А. Богомолова та Н.П. Соколова щодо використання у якості відновника кварцевого піску піровуглецю утвореного піролізом вуглеводневих газів у ЕТПШ [248, 297].

Завдяки утворенню з газової фази він має високий ступінь чистоти, тому при використанні його у якості відновника зникає потреба додаткового очищення карбіду кремнію. Максимальний контакт фаз «вуглець-оксид» має спростити масообмін між реагуючими речовинами. У результаті попередніх досліджень визначено, що доцільно оптимізувати процес у дві стадії. Блок-схема організації процесу наведена на рис. 7.10.

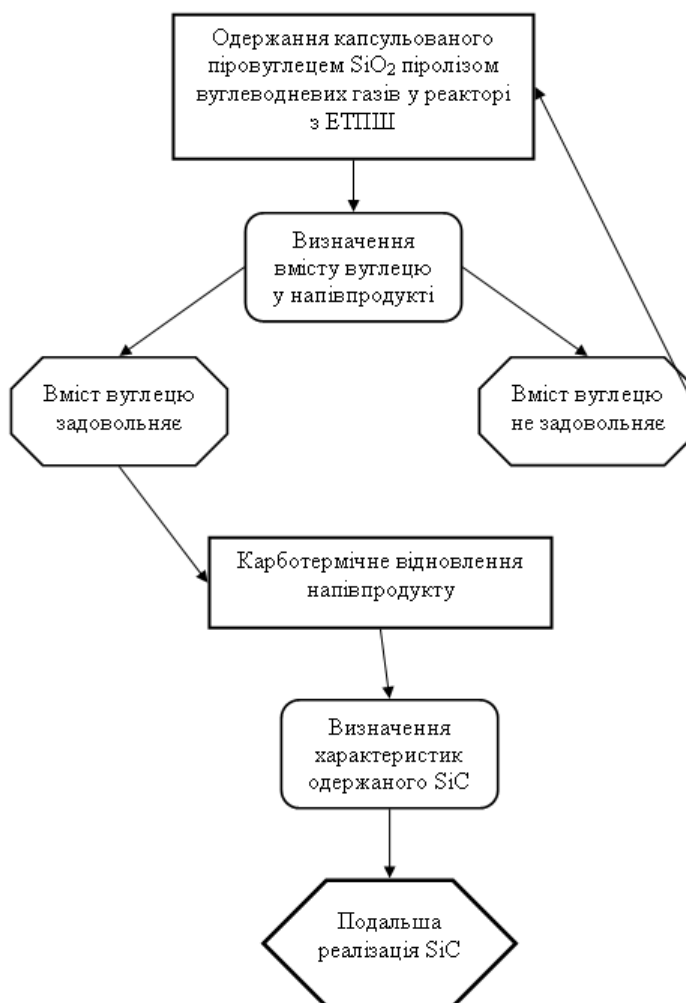


Рис. 7.10. Спрощена блок-схема двохстадійної організації процесу одержання чистого карбіду кремнію.

Слід зазначити, що у якості вихідної сировини має застосовуватись підготовлений чистий кварц.

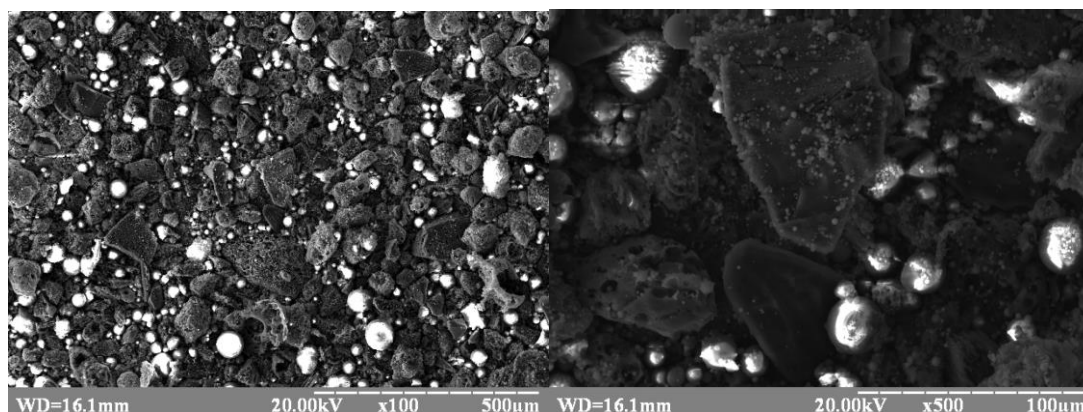
При експериментальних дослідженнях карботермічного відновлювання капсульованого піровуглецем кварцевого піску у печі з мікрохвильовим нагріванням [115] та у електро-дуговій печі у вакуумі були одержані зразки чистого кремнію [298]. Зменшивши температуру процесу та змінивши

зовнішні параметри (тиск) можна кварцевий пісок капсульований піровуглецем можна відновити до карбіду кремнію.

7.2.2. Експеримельне визначення принципової можливості одержання карбіду кремнію з кварцевого піску капсульованого піровуглецем.

Наважку капсульованого піровуглецем кварцевого піску (вміст піровуглецю: 6,1 %мас.; 30 %мас.; 70 %мас.; 75 %мас..) завантажили в реактор ЕТПШ, у якості псевдозріджуючого агенту використовувався азот. У дослідженні використовувався реактор з ЕТПШ для очищення природнього графіту (п. 4.5). Температура процесу 2073 ...2273 К. Одержаний матеріал досліджувався мікроскопією.

У результаті проведених досліджень капсульований піровуглецем кварцевий пісок вдалося нагріти до температур 2073 ...2273 К та витримати при даній температурі 60 хвилин. Після завершення процесу та охолодження у реакторі були виявлені агломерат біля електроду та грудки матеріалу. Зовнішній вигляд вказував на одержаний карбід кремнію (характерний зелений та у деяких місцях темно-синій колір). При невеликій фізичній взаємодії агломерат розсипався на порошок. Також одержаний матеріал залишає сліди на склі, що також підтверджує одержання карбіду кремнію. Після проведення обпалу у муфельній печі для очищення від надлишкового вуглецю вихід карбіду кремнію складає 60 ...70 %. На рис. 7.11 наведено мікрофотографії одержаного матеріалу.



а

б

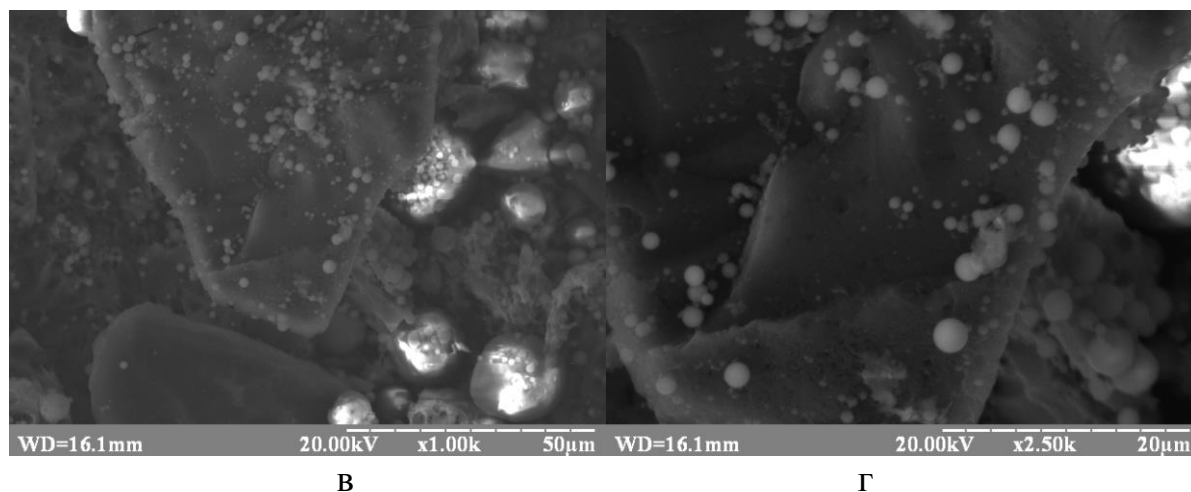


Рис. 7.11. Мікрофотографії кварцевого піску капсульованого піровуглецем після високотемпературної обробки у ЕТПШ: а- $\times 100$, б- $\times 500$, в- $\times 1000$, г- $\times 2500$.

На рис. 7.12 наведено мікрофотографії одержаного матеріалу у режимі просвічування.

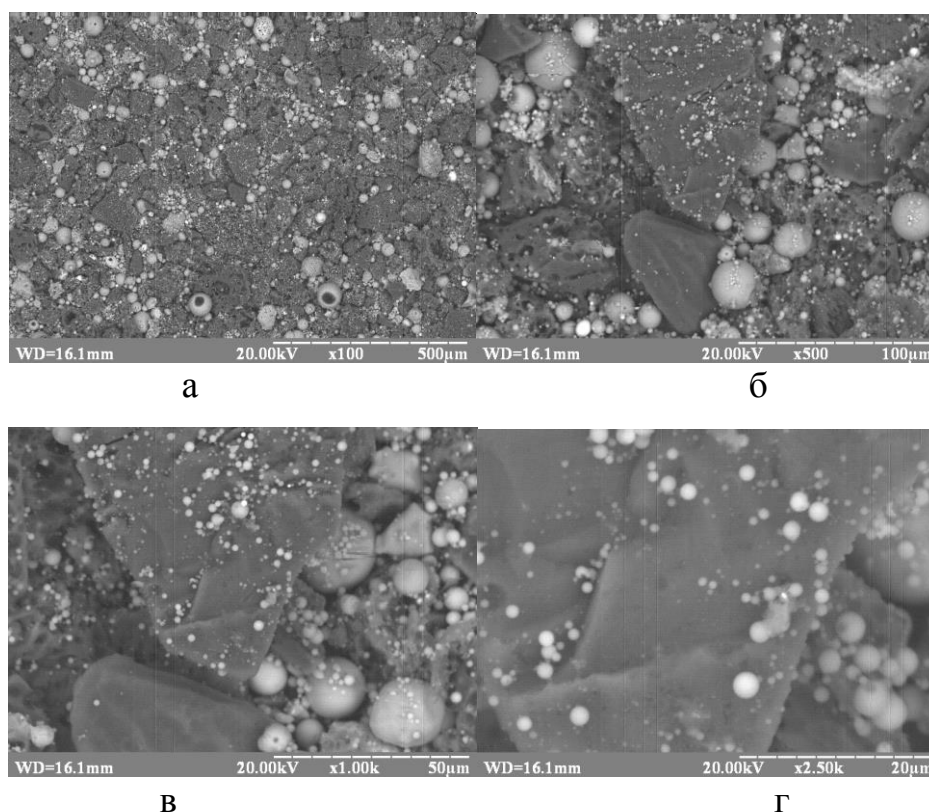


Рис. 7.12. Мікрофотографії кварцевого піску капсульованого піровуглецем після високотемпературної обробки у ЕТПШ (режим просвічування): а- $\times 100$, б- $\times 500$, в- $\times 1000$, г- $\times 2500$.

Загальний елементний склад одержаного матеріалу наведений у табл. 7.1.

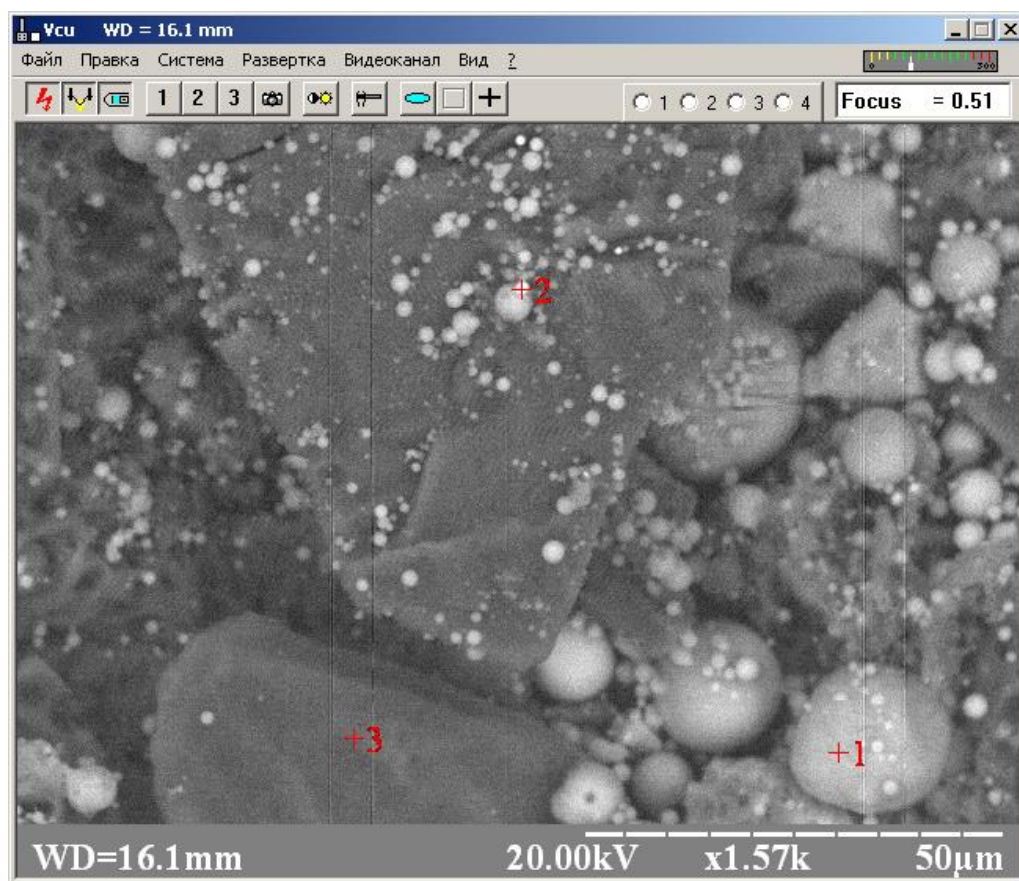
Таблиця 7.1.

**Загальний елементний склад кварцевого піску капсульованого
піровуглецем після високотемпературної обробки у ЕТПШ**

Елемент	Si*	S	Fe
Вміст, %мас.	99,798 ±0.040	0.141±0.040	0.061±0.004

*у зв'язку з технічними особливостями дослідного устаткування вуглець не можливо визначити.

Точковий хімічний склад одержаного матеріалу наведений на рис. 7.13.



a

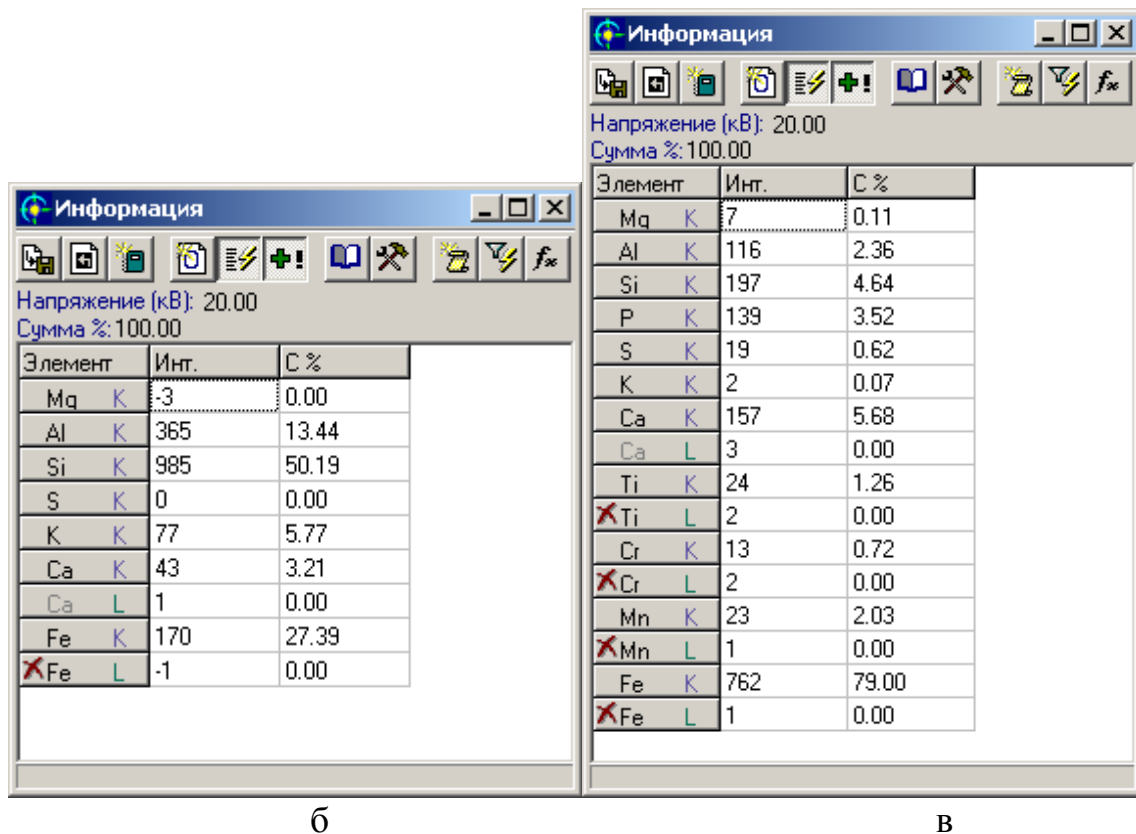


Рис. 7.13. Точковий хімічний склад кварцевого піску капсульованого піровуглецем після високотемпературної обробки у ЕТПШ: а- зона визначення складу, б- результати елементного складу у точці 1; в- результати елементного складу у точці 2.

З даних елементного аналізу та мікрофотографій можна припустити, що карбід кремнію утворюється у вигляді мікроскопічних кульок розміром від 5 до 20 мкм.

За допомогою дифрактометричного дослідження (рис.7.14) виявлено 2 політипні модифікації карбиду кремнію SiC-3C і SiC-6H. Інших фаз не виявлено. Основна фаза в зразку - кубічний карбід кремнію SiC-3C, ваговий вміст - 91,9 %мас., параметр решітки дорівнює $a = 4,359\text{\AA}$. Ваговий вміст карбиду кремнію SiC-6H в зразку - 8,1% мас., параметри решітки складають: $a = 3,082\text{\AA}$; $c = 15,115\text{\AA}$. Дифракційні лінії обох фаз мають малу напівширину, що свідчить про крупнокристалічного стані карбідів.

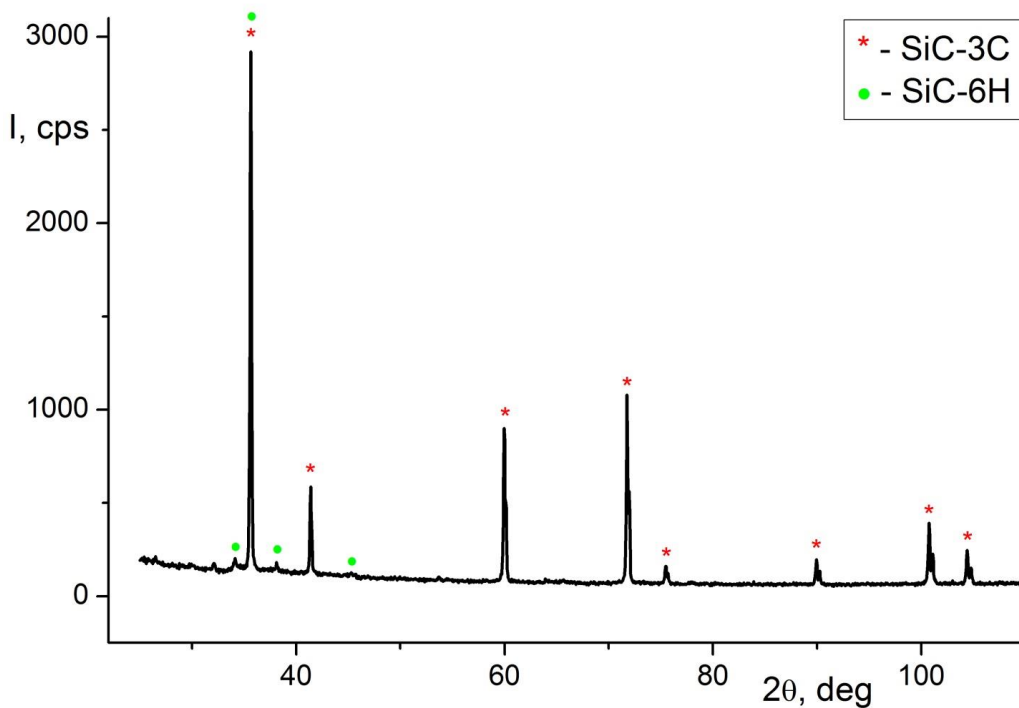
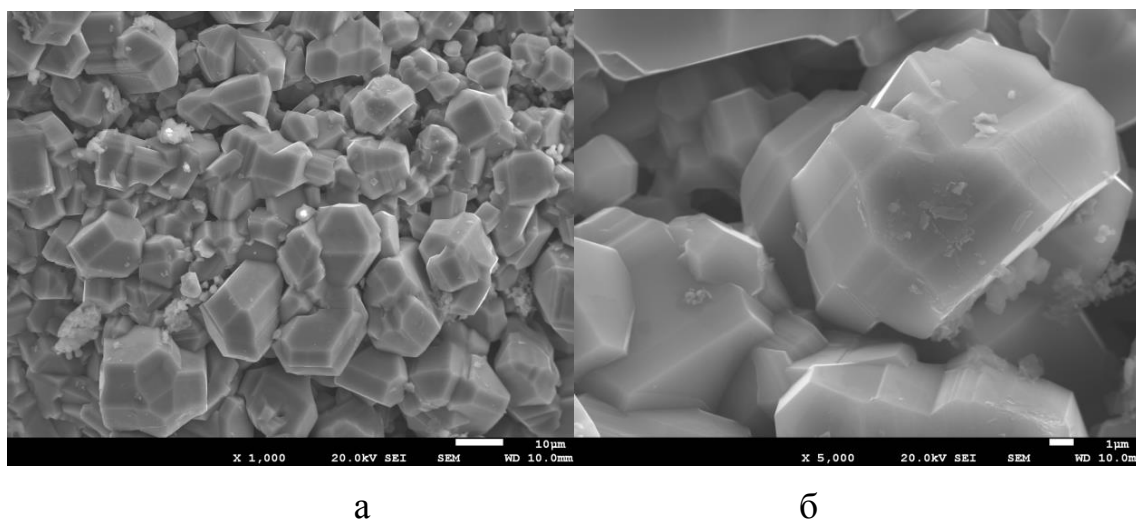


Рис. 7.14. Дифрактограма одержаного карбіду кремнію

На електронно-мікроскопічних зображеннях (рис. 7.15) видно, що частинки карбіду кремнію мають призматичну форму (чотирьох- та шестикутну).



а

б

Рис. 7.15 Мікрофотографії одержаного карбіду кремнію: а- $\times 1000$, б- $\times 5000$

Елементний аналіз (Рис. 7.16) вказує на наявність у більшому ступені кремнію та вуглецю в одержаному зразці.

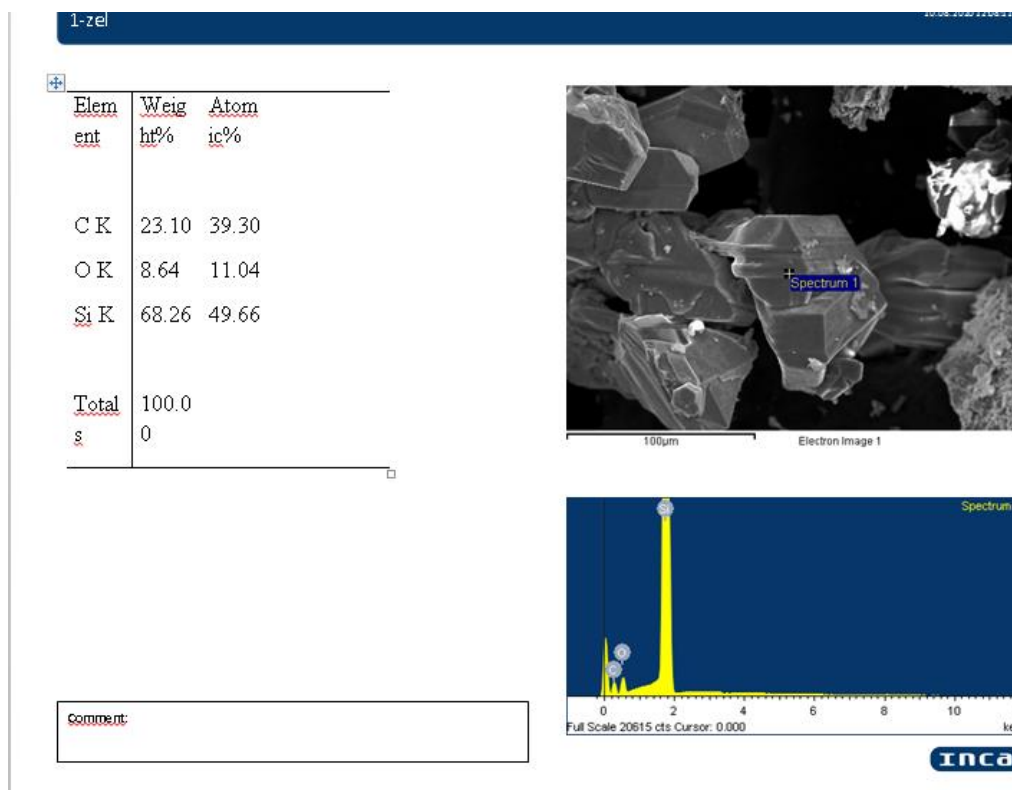


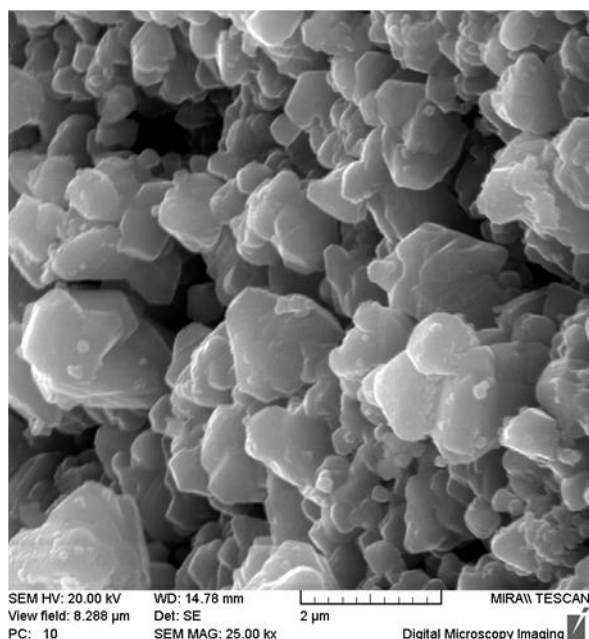
Рис. 7.16 Елементний аналіз одержаного карбіду кремнію

В Інституті тепло- і масообміну НАН Білорусі в рамках спільного проекту НАН України – НАН Білорусі були проведені експериментальні дослідження утворення карбіду кремнію у ЕТПШ з фракцією 0,25-0,4мм, що містить 8,3 %мас. піровуглецю. Після експерименту шихту, що містить утворений SiC, розсіяли на кілька фракцій і проби з кожної фракції додатково обпекли до вмісту чистого карбіду кремнію. Потім для фракції 0,16-0,25 мм був проведений аналіз елементного і фазового складу і дослідження мікроструктури в дослідницький центр Інституту порошкової металургії НАН Білорусі (Табл. 7.2, рис. 7.17).

Таблиця 7.2

Вміст SiC і SiO₂ за результатами рентгенофазного аналізу

Formula	Phase name	Content(%)
SiC	moissanite	59
SiO ₂ та мінеральні домішки	Silicon Oxide	41



**Рис. 7.17. Мікрофотографія карбіду кремнію одержаного у ІТМО ім.
А.В. Ликова НАН Білорусі**

Результати аналізу одержаного зразка, показують що при нагріванні в ЕТПШ капсульованого піровуглецем кремнезему до 1500 °С ...1600 °С проходить процес синтезу дрібнодисперсного SiC. При цьому частинки синтезованого карбіду кремнію мають розмір від 100 нм до 5 мкм або утворюються конгломерати таких частинок.

Однак значний вміст залишкового кремнезему (37,6%) в порошок показує, що вміст вуглецю (9,93%) у вихідному капсульованому матеріалі слід значно збільшити.

Таким чином, подальші експериментальні дослідження особливостей карботермічним відновлення в реакторі ЕТПШ капсульованого піровуглецем кремнезему з утворенням дрібнодисперсного карбіду кремнію доцільно проводити тільки при стехіометрическом співвідношенні вуглець-кремнезем в капсульованій частинці і оптимальному розмірі самих частинок.

У результаті проведених експериментальних досліджень принципово доведено, що з капсульованого піровуглецем кварцового піску при безкисневій високотемпературній обробці в діапазоні температур 1500 ... 1600 °С в ЕТПШ можливо одержати дрібнодисперсний SiC.

7.2.3. Технологічні та теплофізичні основи технології одержання чистого карбиду кремнію у реакторах ЕТПШ.

У більшості реакторів з ЕТПШ у яких розміщений електрод у середні реактору є необхідність використання додаткового електропровідного матеріалу, зокрема графіту, для нагрівання діелектричного матеріалу. Це обумовлює наявність домішок з графіту в матеріалі, що збільшує тривалість циклу та питомі матеріальні витрати на процес.

Для уникнення даної проблеми в Інституті газу НАН України була розроблена та запатентована конструкція реактору з ЕТПШ [299] (рис. 7.18). Завдяки введенню в циліндричний корпус нагрівальної камери з нагрівальним елементом і з'єднання газопровідних трубок з джерелом електроживлення забезпечується можливість проводити високотемпературні процеси, зокрема осадження піровуглецю на діелектричні матеріали піролізом вуглеводневих газів, без використання додаткового електропровідного матеріалу. За рахунок цього зменшується кількість домішок в матеріалі, що обробляється, від додаткового електропровідного матеріалу, зменшується тривалість циклу та знижуються питомі матеріальні витрати на процес.

Даний реактор включає зовнішній циліндричний корпус з теплоізоляцією, в якому встановлено реакційну камеру з псевдозрідженим шаром, у верхній частині якої співвісно встановлений рухомий електрод, а у нижній – повітряна камера з газопровідними трубками та газорозподільними ковпачками оснащений нагрівальною камерою з нагрівним елементом, розміщеним всередині внутрішньої теплоізоляції корпусу, а газопровідні трубки з газорозподільними ковпачками з'єднані з джерелом живлення.

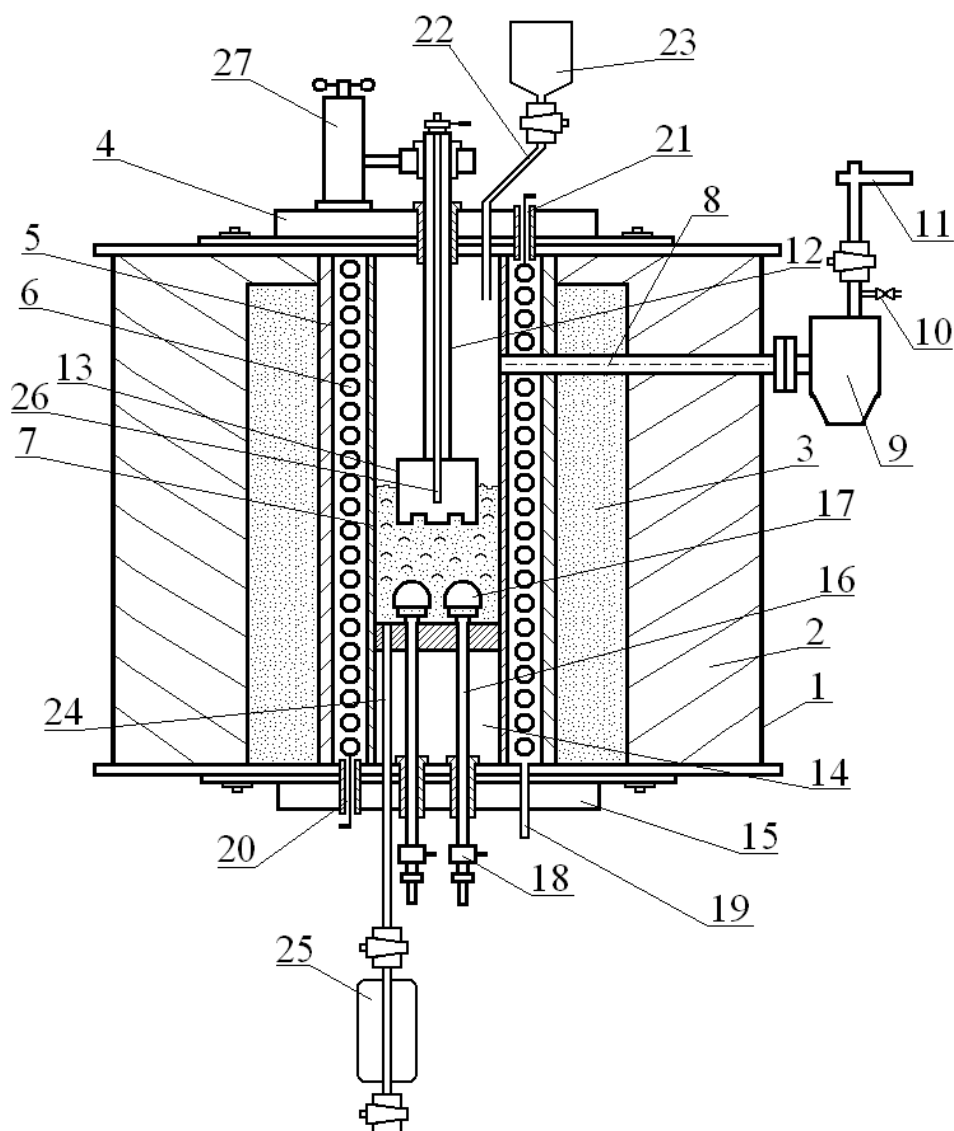


Рис. 7.18. Схема можливого реактору з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання для процесу нанесення піровуглецевого покриття:
 1- циліндричний корпус, 2- зовнішня теплоізоляція, 3- внутрішня теплоізоляція, 4- верхня водоохолоджувальна кришка, 5- нагрівальна камера, 6- нагрівальний елемент, 7- реакційна камера, 8- патрубок для виходу газу, 9- очисник циклонного типу, 10- кран для відбору проб газу на аналіз, 11- патрубок для виходу газу на спалювання, 12- електрод, 13- графітова корона, 14- повітряна камера, 15- нижня водоохолоджувальна кришка, 16- газопровідні трубки, 17- газопровідні ковпачки, 18- клеми, 19- штуцер для подачі інертного газу, 20, 21 – клеми для подачі струму на нагрівальний елемент, 22- труба для завантаження матеріалу, 23- бункер, 24- труба для

вивантаження матеріалу, 25- холодильник, 26- термopара, 27- механізм регулювання висоти електрода.

Реактор при термічній обробці діелектричних матеріалів працює таким чином: через штуцер 19 у нагрівальну камеру 5 подають інертний газ для захисту від окиснення нагрівального елемента 6. Через газопровідні трубки 16 та газорозподільні ковпачки 17 для створення псевдозрідженого шару подають інертний або реакційний газ (в залежності від процесу), після цього реакційний газ подають через патрубок 8 в очисник 9 та у патрубок для виходу газу в зовнішнє середовище 11, після чого його спалюють або просто виводять в атмосферу. Через бункер 23 та трубу 22 завантажують матеріал, що оброблюється. Через клему 21 подають струм на нагрівальний елемент 6, де за рахунок електроопору його нагрівають, при цьому нагрівають і реакційну камеру 7, а струм відводять через клему 20. Матеріал вивантажують через трубу 24 та холодильник 25. Температуру вимірюють за допомогою термopари 26. Пробу на аналіз реакційного або інертного газу беруть через кран 10. Воду охолоджують: верхню 4 та нижню 15 кришки, холодильник 25, у разі необхідності очисник 9. Якщо в процесі нагрівання діелектричні матеріали змінюють свої властивості на електропровідні, то через рухомий електрод 12 шар матеріалу у реакційній камері 7, газорозподільні ковпачки 17, газопровідні трубки 16, клеми 18 подають струм. Висоту електрода 12 регулюють механізмом 27.

У випадку термічної обробки електропровідного матеріалу запропонований реактор працює наступним чином: через штуцер 19 у нагрівальну камеру 5 подають інертний газ. Через газопровідні трубки 16 та газорозподільні ковпачки 17 для створення псевдозрідженого шару подають інертний або реакційний газ (в залежності від процесу), після цього реакційний газ подають через патрубок 8 в очисник 9 та у патрубок для виходу газу в зовнішнє середовище 11, після чого його спалюють або просто виводять в атмосферу. Через бункер 23 та трубу 22 завантажують матеріал, що оброблюється. Через рухомий електрод 12, шар матеріалу у реакційній

камері 7, газорозподільні ковпачки 16, газопровідні трубки 17 подають струм. Матеріал вивантажують через трубу 24 та холодильник 25. Температуру вимірюють за допомогою термopар 26. Пробу на аналіз реакційного або інертного газу беруть через кран 10. Водою охолоджують: верхню 4 та нижню 15 кришки, холодильник 25, у разі необхідності очисник 9. Висоту електрода 12 регулюють механізмом 27.

Принципова технологічна схема роботи установки наведена на рис.7.19.

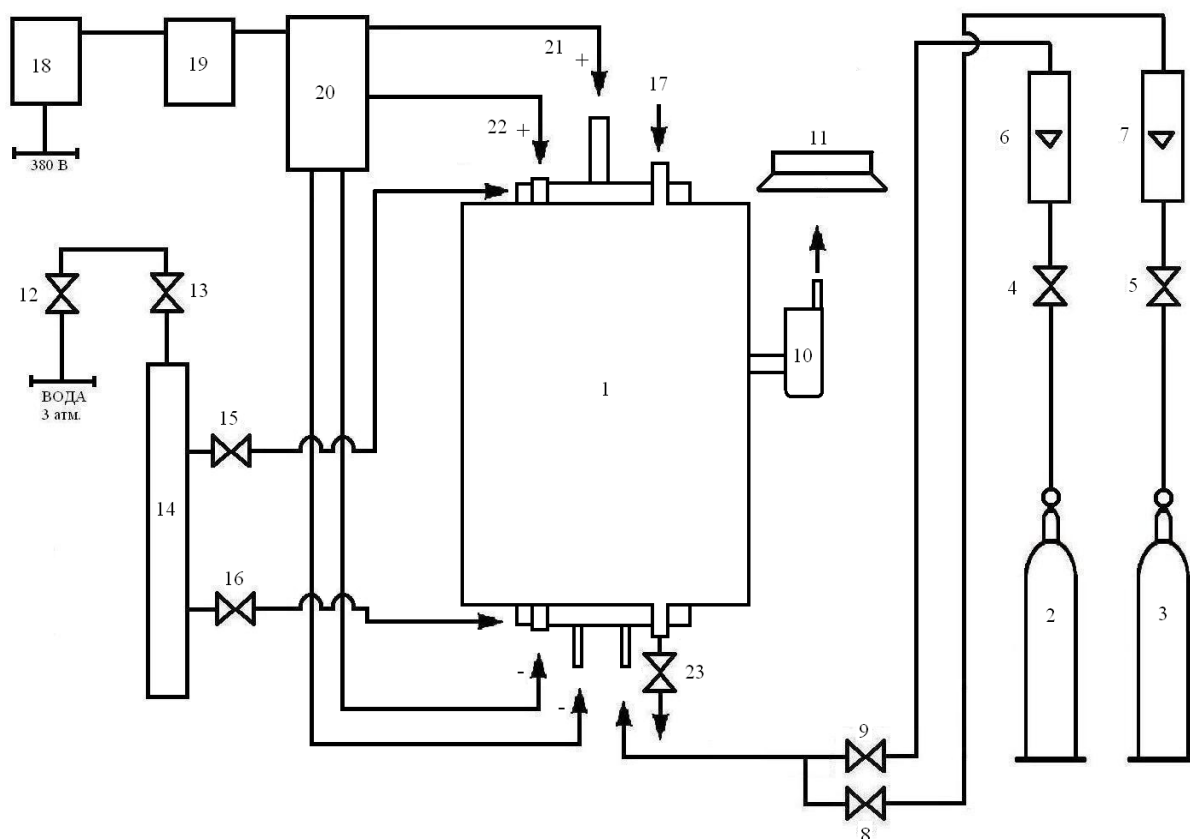


Рис. 7.19. Принципова технологічна схема можливої установки для I етапу одержання карбіду кремнію:

1- реактор з ЕТПШ, 2- балон з азотом, 3- балон з пропан-бутаном, 4,5,8,9- вентилі, 6,7- ротаметри, 10- циклонний очисник, 11- витяжка, 12,13,15,16 – шарові крани, 14- розподілювач води, 17- бункер для завантаження матеріалу, 18,19- автоматичні вимикачі, 20- силовий трансформатор ВДУ 25-1202М, 21- клемма на електрод, 22- клемма на нагрівач, 23- система вивантаження.

Перед початком роботи на установці перевіряються відповідні параметри згідно інструкції з техніки безпеки. Подається напруга на силовий трансформатор 20, через автоматичні вимикачі 18 та 19. Відкриваючи крани 12, 13, 15 та 16 подається вода для охолодження верхньої та нижньої кришки. За допомогою вентиля 4 і 9 подається азот в реактор ЕТПШ 1 до формування ПШ. Витрата азоту вимірюється ротаметром 6. Перед виходом реактору ЕТПШ на температурний режим при вимкненому струмі проводиться завантаження дослідного матеріалу через отвір 17. Для виходу на заданий температурний режим нагрівання проводять за допомогою зовнішнього нагрівання подаючи струм на клему 22.

Після виходу реактору на заданий температурний режим в робочу зону подають реакційний газ, відкриваючи вентиля 5, 8 і запірний вентиль на балоні 3. Витрата реакційного газу вимірюється ротаметром 7. Після проходження реакційного газу через реактор ЕТПШ в результаті піролізу утворюється водень та вуглеводні, які не вступили в реакцію, ця суміш направляється через очисник 10 на витяжку 11, де спалюється за допомогою пальника. Для збільшення температури і утворення ПМР подають струм через клему 21. Після витримки заданого часу дослідний матеріал вивантажують через кран 23. У випадку використання метану, реактор з'єднують з лінією метану під тиском 0,5 МПа.

Рівняння теплового балансу для даного реактору виглядає наступним чином [300]:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} \pm \Delta Q, \quad (7.1)$$

де

Q_0 – кількість введенної теплоти;

Q_1 – втрати теплоти на нагрівання реакційного газу;

Q_2 – втрати теплоти на нагрівання азоту у реакційній камері;

Q_3 – втрати на нагрівання азоту у нагрівальній камері;

Q_4 – втрати теплоти на покриття ендотермічних ефектів реакції;

Q_5 – втрати теплоти на нагрівання кварцевого піску, що завантажується;

Q_6 – втрати теплоти з водою для охолодження;

Q_7 – втрати теплоти через теплоізоляцію реактору;

Q_8 – втрати теплоти з реакційними газами, що виходять з реактору;

Q_9 – втрати теплоти з азотом, який виходить з реакційної камери;

Q_{10} – втрати теплоти з азотом, який виходить з нагрівальної камери;

Q_{11} – втрати теплоти з піском, який вивантажується;

ΔQ - дисбаланс.

Кількість введеної теплоти розраховується за наступною формулою:

$$Q_0 = Q_0^1 + Q_0^2, \quad (7.2)$$

де Q_0^1 – кількість теплоти введеною результатом проходження електричного струма через електроди та частинки ПШ Q_0^2 – кількість теплоти введеної через зовнішній нагрівач. Q_0^1 визначається по вольтамперній характеристиці:

$$Q_0^1 = U \cdot I, \quad (7.3)$$

Q_0^2 – визначається по закону Джоуля-Ленца:

$$Q_0^2 = I^2 \cdot R \cdot \tau \quad (7.4)$$

R – електроопір нагрівального елемента, Ом; τ – час нагрівання, год.

$$Q_1 = G_2 \cdot C_2 \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.5)$$

де G_2 – витрата реакційного газу; C_2 – теплоємність реакційного газу ккал/(м³·К); T_2 – температура процесу; T_1 – температура реакційного газу перед поданням у реактор, К.

$$Q_2 = G_a^1 \cdot C_a \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.6)$$

де G_a^1 – витрата азоту у реакційній камері; C_a – теплоємність азоту; T_2 – температура процесу; T_1 – температура азоту перед подачею у реактор.

$$Q_3 = G_a^2 \cdot C_a \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.7)$$

де G_a^2 – витрата азоту у нагрівальній камері; C_a – теплоємність азоту; T_2 – температура процесу; T_1 – температура азоту перед поданням у реактор.

$$Q_4 = G_2 \cdot \Delta b_i \cdot \rho_i \cdot \Delta U, \quad (7.8)$$

де

$$\Delta b_i = b_{in} - b_{ik}, \quad (7.9)$$

де b_{in} – початкова частка компоненту реакційного газу; b_{ik} – кінцева частка реакційного газу.; ρ_i – густина реакційного газу; ΔU – тепловий ефект реакції.

$$Q_5 = P_{zn} \cdot C_{kn} \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.10)$$

де P_{zn} – швидкість завантаження кварцевого піску, кг/год; C_{kn} – теплоємність кварцевого піску; T_1 – температура завантаженого кварцевого піску, К; T_2 – температура процесу.

$$Q_6 = G_3 \cdot C_{kn} \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.11)$$

де G_3 – витрата води; C_3 – теплоємність води; T_1 – початкова температура води, К; T_2 – кінцева температура води.

$$Q_7 = \frac{T_1 - T_2}{\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{\lambda_i \cdot F_i}}, \quad (7.12)$$

де T_1 – температура зовнішній стінки реактора; T_2 – температура процесу, К; L_i – товщина шару теплоізоляції; λ_i – теплопровідність матеріалу теплоізоляції; F_i – площа поверхні шару теплоізоляції.

$$F_i = (F_{3ш} + F_{сш} + F_{вш}), \quad (7.13)$$

де $F_{3ш}$ – площа зовнішнього шару теплоізоляції; $F_{сш}$ – площа середнього шару; $F_{вш}$ – площа поверхні внутрішнього шаур.

Відповідно до конструкції реактору для розрахунку розділимо реактор на три зони: Q_7^1 , Q_7^2 , Q_7^3 :

$$Q_7 = Q_7^1 + Q_7^2 + Q_7^3, \quad (7.14)$$

$$Q_8 = G_2 \cdot C_2 \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.15)$$

де C_2 – теплоємність реакційного газу; T_2 – температура газу на виході з реактору; T_1 – початкова температура газу.

$$Q_9 = G_a^1 \cdot C_a \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.16)$$

де C_a – теплоємність азоту; T_2 – температура азоту на виході з реактору; T_1 – початкова температура азоту.

$$Q_{10} = G_a^2 \cdot C_a \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.17)$$

$$Q_{11} = P_{en} \cdot C_{kn} \cdot (T_2 - T_1), \quad (7.18)$$

де P_{en} – швидкість вивантаження піску; T_2 – температура вивантаженого піску; T_1 – температура зовнішнього середовища.

Термічний ККД можна розрахувати як відношення корисної теплоти до загальної кількості теплоти:

$$\eta_{\text{терм.}} = (Q_1 + Q_2 + Q_4 + Q_5)/Q_0 \quad (7.19)$$

Одержання карбіду кремнію здійснюють наступним чином: діоксид кремнію завантажують у реактор з електротермічним псевдозрідженим шаром у який для створення псевдозрідженого шару та для проведення піролізу подають також природний газ. У реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром при температурі 800 ...1000 °С проводять процес осадження піровуглецю шляхом піролізу природного газу. Після цього діоксид кремнію, покритий піровуглецем (напівпродукт), завантажують у другий реактор з електротермічним псевдозрідженим шаром у який для створення псевдозрідженого шару подають азот. Напівпродукт оброблюють при температурі 1900 °С, після чого вивантажують у холодильник, де охолоджують до температури 600 ...800 °С. Далі утворений карбід кремнію з надлишком вуглецю вивантажують у контейнер де шляхом горіння на відкритому повітрі очищають від надлишкового вуглецю [301].

Ще одним з варіантів одержання чистого карбіду кремнію є наступна технологічна схема каскаду реакторів з ЕТПШ Рис.7.20.

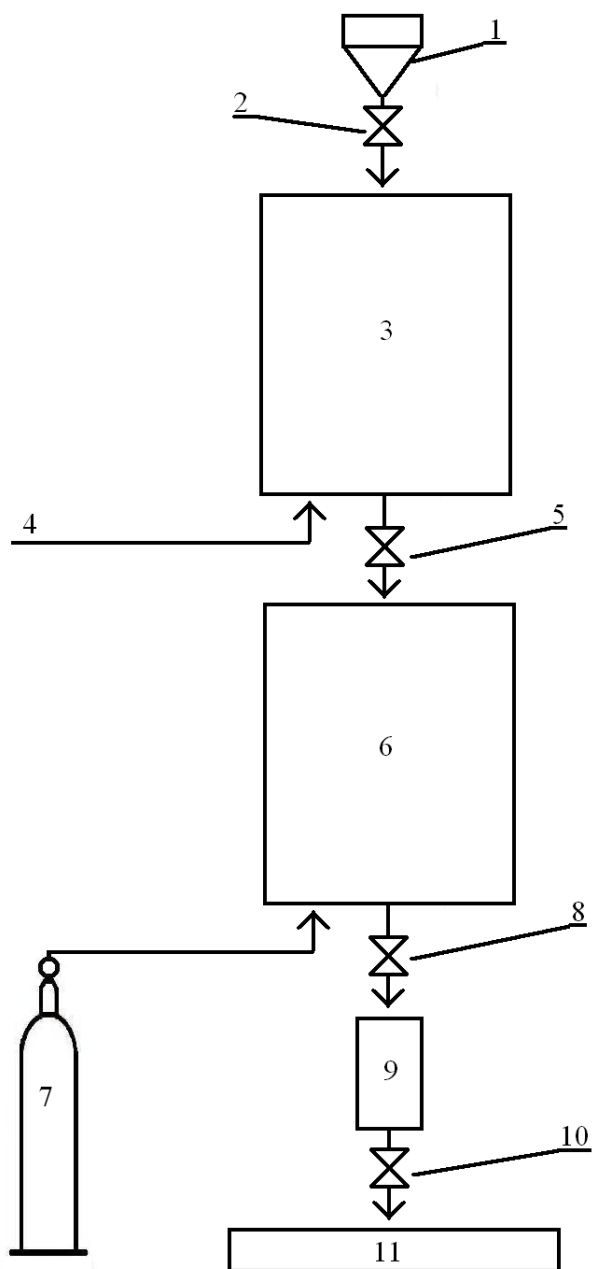


Рис. 7.20. Принципово-технологічна схема одержання карбіду кремнію у каскаді установок з ЕТПШ:

1- бункер, 2,5,8,10- крани, 3,6- реактори з ЕТПШ, 4- магістральний трубопровід природного газу, 7- балон з азотом, 9- холодильник, 11- контейнер.

Діоксид кремнію у вигляді очищеного кварцевого піску за допомогою бункера 1 краном 2 завантажують у реактор з електротермічним псевдозрідженим шаром 3 у який для створення псевдозрідженого шару та

для проведення піролізу подають природний газ з магістрального трубопроводу 4. У реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром при температурі 900 °С проводять процес осадження піровуглецю шляхом піролізу природного газу. Після витримки 2х години за допомогою крану 5 діоксид кремнію покритий піровуглецем (напівпродукт) вивантажують у другий реактор з електротермічним псевдозрідженим шаром 6 у який для створення псевдозрідженого шару з балону 7 подають азот підвищеної чистоти. Напівпродукт при температурі 1800 °С витримують протягом 2-х годин, після чого за допомогою крану 8 вивантажують у холодильник 9, де охолоджують до температури 600 ...800 °С. Далі з холодильника 9 за допомогою крану 10 утворений карбід кремнію з надлишком вуглецю вивантажують у контейнер 11 де шляхом горіння на відкритому повітрі очищають від надлишкового вуглецю. Після очищення від надлишкового вуглецю та охолодження чистий карбід кремнію готовий для реалізації [301].

Дослідження у даному підрозділі проводилися спільно з член-кореспондентом НАН Білорусі, д.т.н., проф. В.А. Бородулею, д.т.н., с.н.с. С.Ю. Саєнком, М.О. Сидоренком, К.В. Лобачем та І.В. Колодієм за що здобувач висловлює їм подяку.

7.3. Дослідження процесу одержання композитного матеріалу

«природний графіт – піровуглець».

Дослідження ґрунтуються на проведенні процесу нанесення піроуглеродних покриття на частинки природного графіту акумуляторної марки (ГАК-2) піролізом пропан-бутанової суміші в реакторі ЕТПШ. У дослідженні використовувався реактор з ЕТПШ для очищення природнього графіту (п. 4.5). Температура процесу 1173 ...2273 К. Одержаний матеріал переданий на мікроскопічний аналіз.

Після проведених досліджень зафіксовано зміну структури ТФПШ в залежності від температури процесу (рис. 7.21).

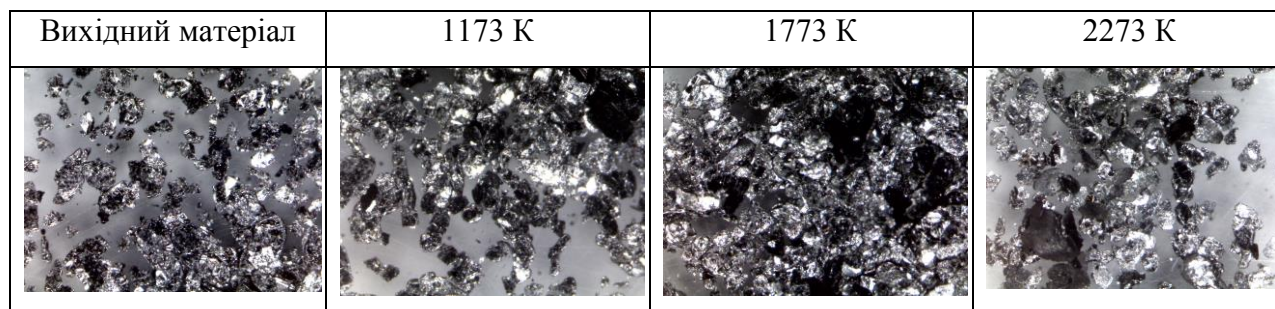


Рис. 7.21. Зміна структури ТФПШ від температури процесу піролізу пропан-бутанової суміші (збільшення в 200 разів).

Як видно з рис.7.21 частинки природного графіту трохи збільшилися у розмірі, а також змінюють блискуче (глянсове) забарвлення на більш темне (матове), що свідчить про нанесення піровуглецевого покриття

Слід зазначити, що у зв'язку з перегрівом електроду біля нього утворюються так звані «англомерати» з частинок твердої фази, тому структура даного вуглецевого матеріалу була проаналізована окремо рис.7.22:

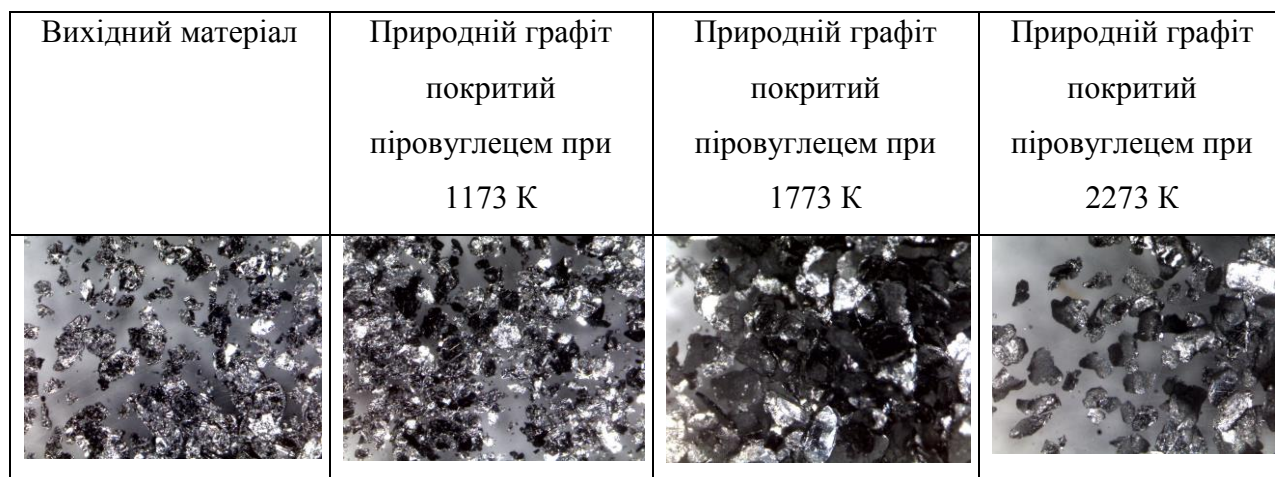
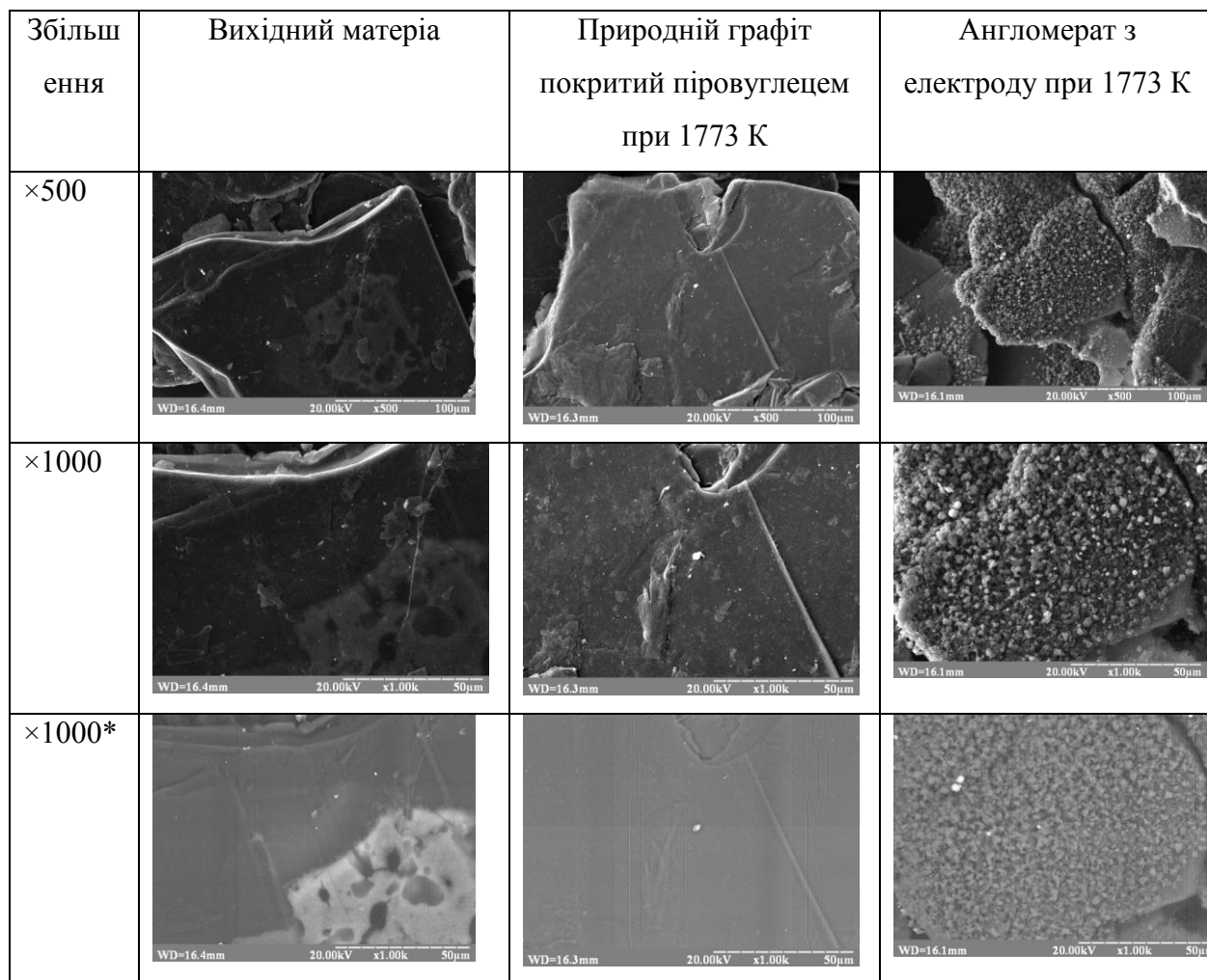


Рис. 7.22. Зміна структури агломерату біля електрода від температури (збільшення в 200 разів)

Згідно рис. 7.22 при 2273 K можна помітити зміну глянцевою забарвлення вихідного природного графіту на матове.

На рис. 7.23 наведені мікрофотографії дослідженого матеріалу з великим збільшенням:



*режим просвічування

Рис. 7.23. Порівняння структури вихідного матеріалу і матеріалу після покриття піровуглецем при температурі 1773 К

Мікрофотографії на рис. 7.23 показують істотну зміну кольору вихідного графіту, що можна пояснити наявністю піровуглецевого покриття. Більш рихла структура вуглецевого агломерату з електроду можна пояснити перегрівом даного конструкційного елемента, а також наявністю домішок, які можуть виступати в якості каталізатора, тим самим видозмінювати характеристики осадженого вуглецю.

Хімічний аналіз показує, що більш темне покриття при просвічуванні є вуглецем. Хімічний склад більш світлої частини (включень) поверхні вуглецевого матеріалу наведений в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3

Хімічний склад більш світлої частини (включень) поверхні вуглецевого матеріалу

	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Вихідний природний графіт, %мас.	0,28	21,23	48,63	1,60	0,87	-	-	0,81	26,57
Природний графіт покритий піровуглецем при 1773 К	-	0,14	4,66	0,02	0,12	-	0,64	-	94,42
Агломерат з електроду при 1773 К	0,56	6,54	28,69	3,16	18,17	1,97	1,82	-	39,10

Як показує таблиця 7.3 домішки, в основному, складаються з заліза, алюмінію, кремнію і кальцію. Однак, якщо врахувати, що після проведення процесу площа білої поверхні значно зменшилась, можна припустити, що велика частина домішок сублімувалась, у результаті одержаний вуглецевий матеріал має велику чистоту.

Формула розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення даного процесу виглядає наступним чином:

$$Q_{0T_{\text{прозр.}}} = \sum (G_0 \cdot \rho_n \cdot b_n \cdot C_n \cdot [T_z - T_0] + G_{H_2} \cdot \rho_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot [T_z - T_0] + \sum (G_0 \cdot b_n \cdot \rho_n \times + \\ + \frac{m_{\text{нзф.}} \cdot C_{\text{нзф.}} \cdot (T_z - T_{\text{нзф.}})}{\tau}) \cdot k + \frac{T_z - T_{\text{н.с.}}}{\frac{L_1}{\lambda_{\text{зф.}} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_C \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{\text{мв.}} \cdot F_3}} + [G_6 \cdot \rho_6 \cdot C_6 \cdot (T_{61} - T_{60})]) \cdot k, \quad (7.20)$$

де T_z – температура процесу; $Q_{0T_{\text{прозр.}}}$ – кількість теплоти необхідної для проведення процесу при T_z ; G_0 – витрата суміші вуглеводневих газів, які

подаються у реактор; ρ_n – густина компоненту суміші вуглеводневих газів; C_n – теплоємність компонента суміші вуглеводневих газів; b_n – частка компонента у суміші вуглеводневих газів, яка подається у реактор (визначається за даними хроматографії); ідекс n – назва компоненту суміші вуглеводневих газів (C_2H_6 ; C_3H_8 ; C_4H_{10}); T_0 – вихідна температура суміші вуглеводневих газів, які подаються у реактор, К; G_{H_2} – прогнозована витрата утвореного водню; ρ_{H_2} – густина водню; C_n – теплоємність водню; ΔU – тепловий ефект реакції; $m_{nзф.}$ – маса завантаженого природного графіту; τ – час обробки ТФПШ, $C_{nзф.}$ – теплоємність природного графіту; $T_{nзф0}$ – температура природного графіту перед завантаженням у реактор, К; $T_{н.с.}$ – температура навколишнього середовища, К; L_1, F_1 – довжина та площа внутрішніх конструкційних елементів реактора, які виконані зі штучного графіту; $\lambda_{зф.}$ – теплопровідність штучного графіту; L_2, F_2 – довжина та площа першого шару теплоізоляції виконаного з технічного вуглецю (сажи), відповідно м і м²; λ_c – теплопровідність технічного вуглецю; L_3, F_3 – довжина та площа другого шару теплоізоляції виконаного з термостійкої вати; $\lambda_{тв.}$ – теплопровідність термостійкої вати; G_e – прогнозована витрата води для охолодження; ρ_e – густина води; C_e – теплоємність води; T_{e0} – вихідна температура води; T_{e1} – прогнозована витрата води після охолодження.

Співставлення розрахункових та експериментальних даних кількості введення необхідної теплоти наведена на рис. 7.24.

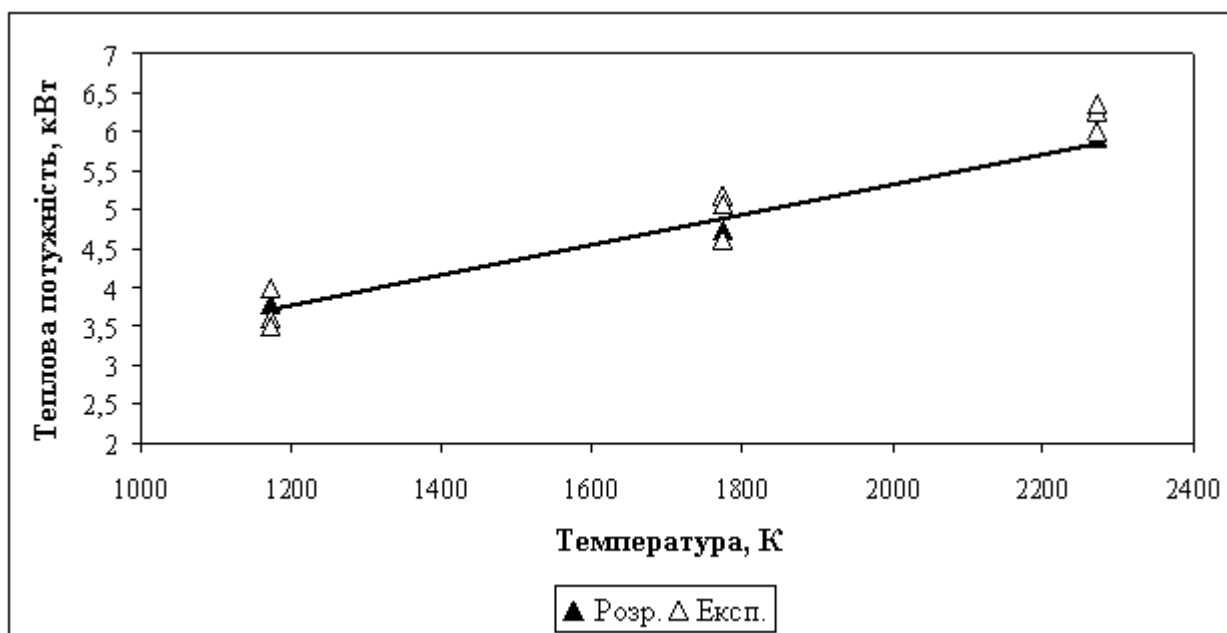


Рис. 7.24. Залежність кількості введеної теплоти у реактор ЕТПШ від температури: *Розр.* – розрахункові значення, *Експ.* – експерименталі значення.

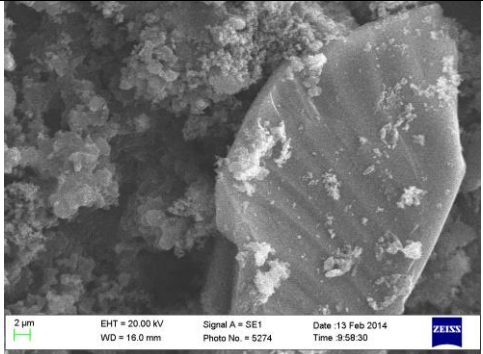
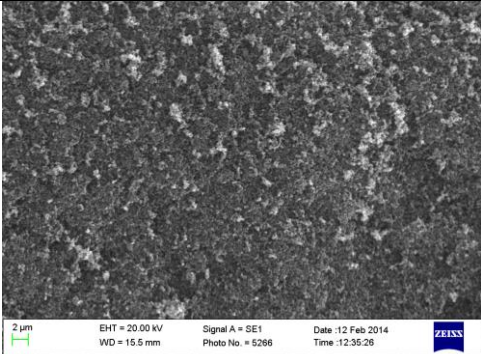
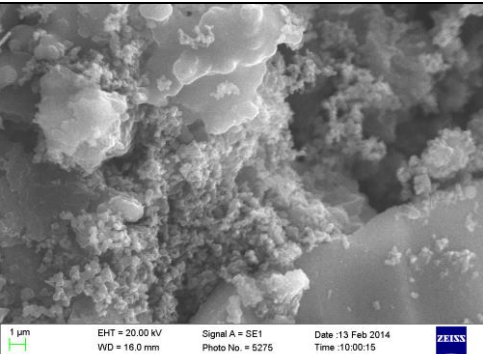
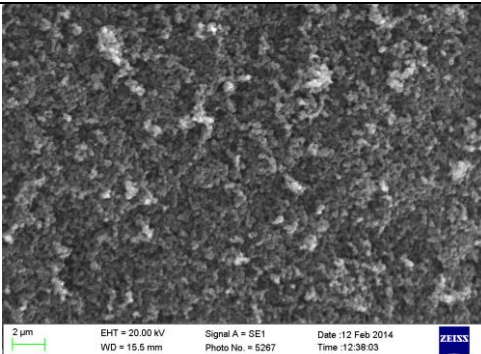
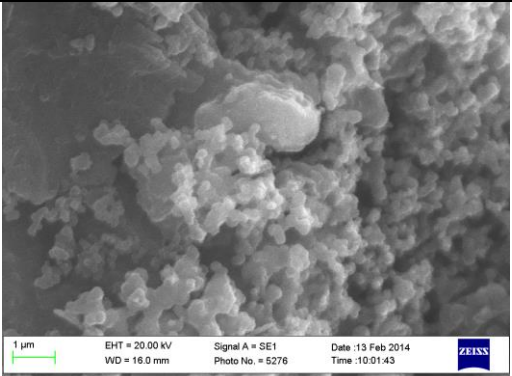
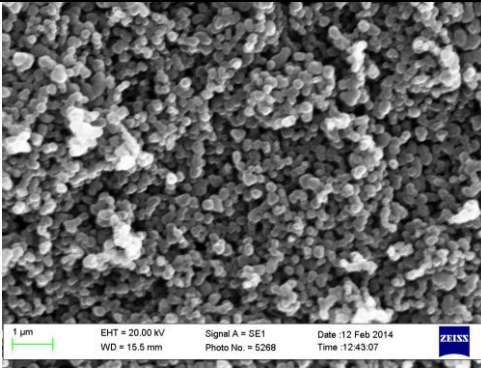
Середнє відхилення розрахункових значень від експериментальних 5 ...7 %.

Проведені дослідження показують принципову можливість отримання композитного матеріалу «природний графіт - піровуглець». Адекватність математичної моделі розрахунку кількості теплоти яку необхідно ввести в реактор ЕТПШ для проведення даного процесу підтверджується зіставленням експериментальних даних з розрахунковими (середнє розходження близько 5-7 %). Одержаний вуглецевим матеріалом має перспективу використання в акумуляторних технологіях і атомній енергетиці [302].

7.4. Дослідження характеристик аморфного вуглецю одержаного при високотемпературному піролізі вуглеводневих газів.

Окрім цільового піровуглецю, у реакторах з ЕТПШ при дослідженні процесу одержання водню (п. 4.7) крім цільового піровуглецю та пірографіту були виявлені утворення вуглецю у вигляді аморфного вуглецю (за

зовнішнім виглядом який нагадував сажу (технічний вуглець). При проведенні мікроскопічного аналізу (рис. 7.25) виявлено, що структура даного вуглецевого матеріалу відрізняється від структури піровуглецю.

Збільшення	Лабораторна установка з ЗН (кільцевий ЕТПШ) [280]	Пілотна установка з ЕТПШ [282]
×5000	 2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :13 Feb 2014 WD = 16.0 mm Photo No. = 5274 Time :9:58:30 ZEISS	 2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :12 Feb 2014 WD = 15.5 mm Photo No. = 5266 Time :12:35:26 ZEISS
×10000	 1 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :13 Feb 2014 WD = 16.0 mm Photo No. = 5275 Time :10:00:15 ZEISS	 2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :12 Feb 2014 WD = 15.5 mm Photo No. = 5267 Time :12:38:03 ZEISS
×25000	 1 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :13 Feb 2014 WD = 16.0 mm Photo No. = 5276 Time :10:01:43 ZEISS	 1 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :12 Feb 2014 WD = 15.5 mm Photo No. = 5268 Time :12:43:07 ZEISS

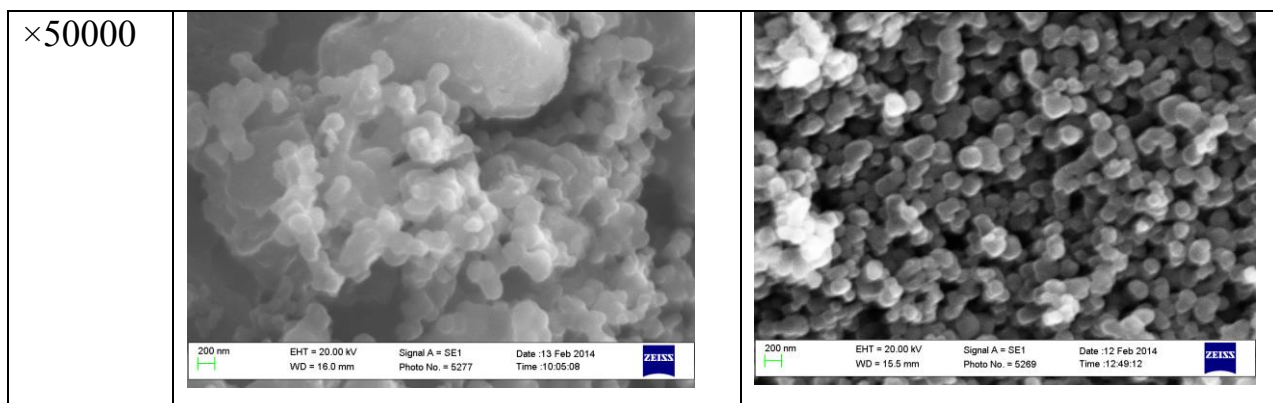


Рис. 7.25. Результати мікроскопічного аналізу аморфного вуглецю який утворився під час процесу піролізу вуглеводневих газів

Як можна побачити з рис. 7.25 аморфний вуглець у пілотній установці представляє собою наносфери вуглецю розміром $\approx 180 \dots 200$ нм. У лабораторній установці можна прослідкувати як ця структура починає зароджуватися.

На рис. 7.26 наведена область аморфного вуглецю з пілотної установки у якій проводили елементний аналіз, результати аналізу наведені у табл. 7.4.

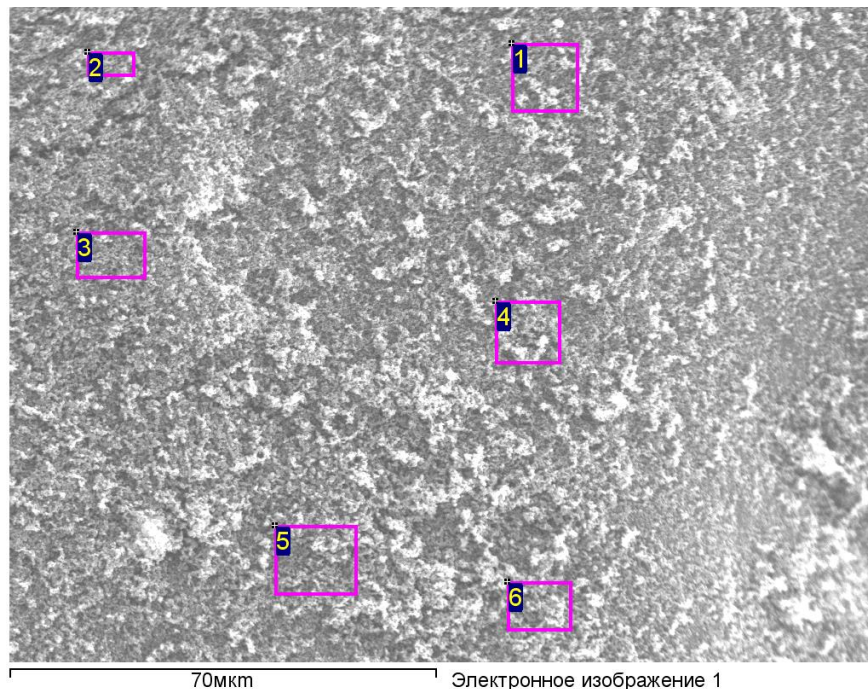


Рис. 7.26. Аморфний вуглець з пілотної установки ЕТПШ, цифрами вказана область з якої проводився елементний аналіз

Таблиця 7.4

Елементний аналіз «сажі» з пілотної установки з ЕТПШ

Спектр	С	О	Разом	
1	91.53	8.47	100.00	
2	91.63	8.37	100.00	
3	96.67	3.33	100.00	
4	91.47	8.53	100.00	
5	95.48	4.52	100.00	
6	92.27	7.73	100.00	
Среднє	93.18	6.82	100.00	%мас.
Станд.	2.30	2.30		
відхилення				
Макс.	96.67	8.53		
Мин.	91.47	3.33		

Як видно з Табл. 7.4 одержаний вуглець має високу чистоту. Кисень виявлений мікроскопом у даному вуглецевому матеріалі скоріш за все потрапив у дану структуру через оксид домішок.

Одержані результати вказують на вплив як ПМР так і напруженості поля на утворення вуглецевих матеріалів з газової фази псевдозрідженого шару.

7.5. Високотемпературна обробка штучного графіту в атмосфері вуглеводневий газ-повітря.

Під час дослідження процесу повітряної конверсії пропан-бутану у реакторі ЕТПШ (пп. 5.2.1) була досягнута температура 3070 °С. Дану температуру зафіксувала наукова група здобувача у складі к.т.н. О.П. Кожана, В.М. Дмитрієва, М.А. Сидоренка, В.М. Рябчука та за присутності к.т.н. О.М. Святенка. У якості ТФПШ виступав штучний електродний графіт.

Через затемнене скло та отвір для спостереження можна було візуально спостерігати напівдуговий ПШ (рис. 7.27).

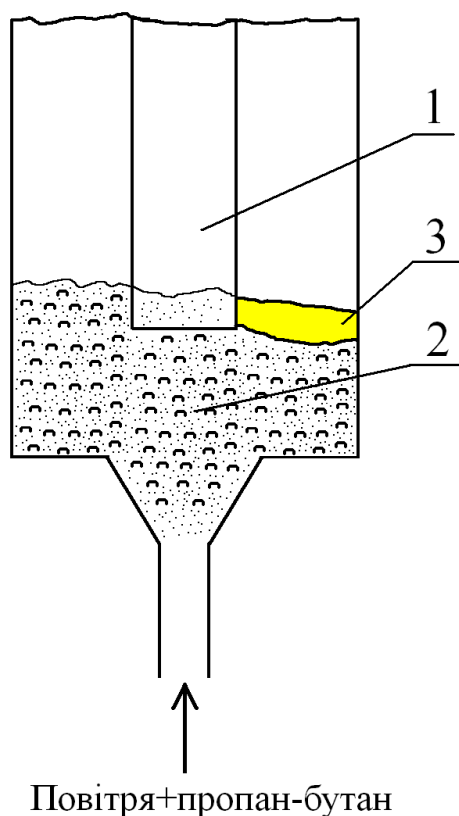


Рис. 7.27. Схематичне зображення гідродинаміки ПШ у реакційній зоні реактору ЕТПШ під час напівдугового режиму

1- електрод, 2- псевдозріджений шар, 3- «спікання» та перегрів (дуга) ТФПШ.

Оптичний пірометр фіксував температуру 3070 °С. У опрацьованих літературних джерелах здобувач не зустрічав експериментально досягнуту температуру вище 2800 °С.

Враховуючи, що найбільша температура була як раз у зоні дугового розряду, у цей час показання амперметра піднялися до 400 А. У цьому випадку у реакційній зоні найбільшу роль відігравав променевий теплообмін. Порівняння мікрофотографій обробленого штучного графіту з вихідним наведено на рис. 7.28.

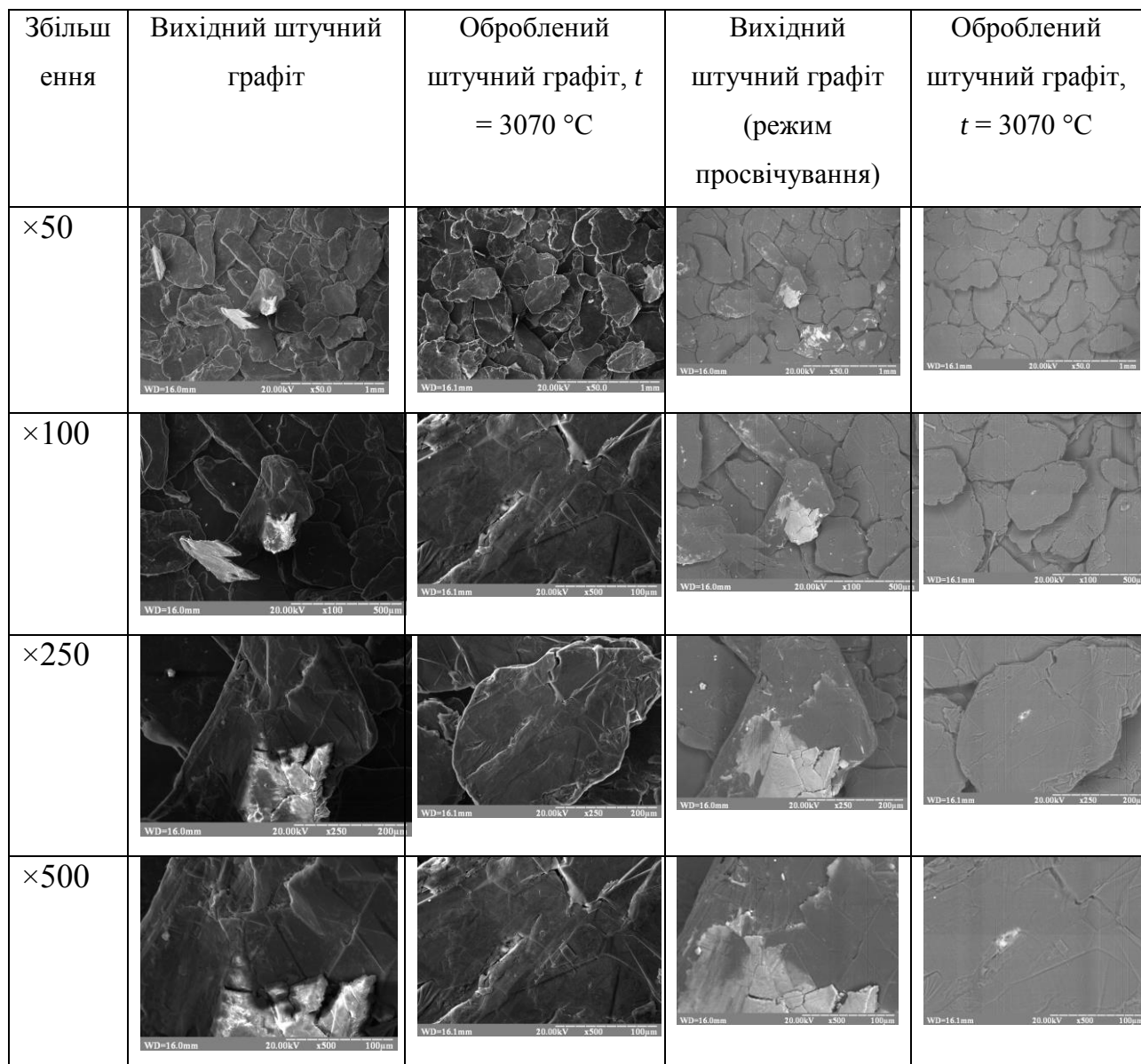


Рис. 7.28. Порівняння мікрофотографій обробленого штучного графіту з вихідним

Елементний аналіз вихідного штучного графіту наведено на рис. 7.29.



а

Информация			
Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	С %
Mg	K	12	0.22
Al	K	906	19.39
Si	K	1955	62.27
K	K	191	8.46
Ca	K	43	1.90
Ca	L	-3	0.00
Fe	K	87	7.77
Fe	L	-3	0.00

Информация			
Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	С %
Mg	K	-3	0.00
Al	K	974	25.38
Si	K	1522	64.28
K	K	50	2.72
Ca	K	6	0.31
Ca	L	-3	0.00
Fe	K	69	7.30
Fe	L	-3	0.00

б

в

**Рис. 7.29. Точковый химический состав штучного графита: а- зона
 визначення складу, б- результати елементного складу у точці 1; в-
 результати елементного складу у точці 2.**

Елементний аналіз вихідного штучного графіту наведено на рис. 7.30.



а

The window titled 'Информация' (Information) displays the following data:

Напряжение (кВ): 20.00
Сумма %: 100.00

Элемент	Инт.	С %
Mg K	-1	0.00
Al K	13	0.30
Si K	4056	97.98
K K	9	0.46
Ca K	11	0.52
Ca L	-2	0.00
Fe K	8	0.75
Fe L	-3	0.00

б

Рис. 7.30. Точковый химический состав искусственного графита, после высокотемпературной обработки ($t = 3070\text{ }^{\circ}\text{C}$): а- зона визначення складу, б- результати елементного складу у точці 1.

- вміст вуглецю у вихідному штучному графіті – 82 %мас.;
- вміст вуглецю у обробленому матеріалі – 93 %мас..

Як показують дані елементного складу біла зона на поверхні графітового матеріалу це домішки, в основному оксиду кремнію. Як показує порівняльний аналіз на рис. 7.24, а також порівняння як мікрофотографій так і елементного складу на рис. 7.25 з 7.26 біле покриття значно зменшилося після проведення високотемпературної обробки. Додатковим підтвердженням цього є збільшення вмісту вуглецю в обробленому матеріалі. З цього можна зробити висновок, що під час процесу високотемпературної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ, при температурі 3070 °С утворений твердий вуглець з вуглеводневого газу зв'язується з киснем з повітря з утворенням CO, також проходить очищення штучного графіту ТФПШ.

Висновки з розділу 7:

1. Структуру піровуглецю, який був осаджений у електротермічному псевдозрідженому шарі можна розділити на три види: ламінарну, ізотропну та зернисту (крапельну).
2. Вміст домішок, а саме заліза, Ni, Co, Mn, W, Si та точкове перегрівання (катодні плями) суттєво впливають на структуру піровуглецевого покриття. У даному випадку вуглець може утворюватися у вигляді нанотрубок та нановолокон.
3. Запропонована методика визначення корозійної стійкості показала, що піролітичний вуглець одержаний у результаті досліджень Інституту газу має високу корозійну стійкість.
4. Структура піровуглецю вказує що на поверхні присутні наночастинки листоподібного вуглецю, їх розмір в діапазоні від 1 до 100 нм.
5. Щільне покриття піровуглецю відкриває перспективу його застосування у мікротвелах ВТГР оскільки гладка поверхня забезпечує рівномірний розподіл теплоти від матеріалу, що ділиться, а це у свою чергу не дає підстав для виникнення зон локального перегріву.

6. Проведені випробування які виконувались як здобувачем так і за ініціативою здобувача в центрах колективного користування НАН України показують, що одержаний в Інституті газу НАН України піровуглецевий матеріал може отримати широку перспективу застосування у деяких високотехнологічних галузях. А саме у атомній енергетиці, карботермічному відновленні термодинамічно стійких оксидів для яких необхідна висока чистота кінцевого продукту. Оскільки піровуглець представлений у формі наночасток його можна використовувати як додаток до формовочних сумішей на основі річного піску для ливарної індустрії, а також у інших напрямках науки та техніки де необхідна висока чистота піровуглецю.

8. Експериментально доведено утворення карбіду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску під час високотемпературної обробки у реакторі з ЕТПШ.

9. Розроблено та запатентовано схему реактору з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання, яка дозволяє наносити піровуглецеве покриття на кварцовий пісок та інший діелектричний дисперсний матеріал без застосування додаткового електропровідного матеріалу. Це технологічне рішення має зменшити можливість внесення домішок з електропровідного матеріалу.

10. На основі одержаних теоретичних та експериментальних результатів розроблено науково-технічні основи двохстадійної технології одержання карбіду кремнію у ЕТПШ.

11. Експериментально доведено принципова можливість одержання композитного матеріалу «природний графіт - піровуглець».

12. Вперше експериментально досягнуто температури ЕТПШ у напівдуговому режимі 3070 °С, яку зафіксував прилад вимірювання температури. Дану температуру зафіксувала наукова група здобувача у складі к.т.н. О.П. Кожана, В.М. Дмитрієва, М.А. Сидоренка, В.М. Рябчука та за присутності к.т.н. О.М. Святенка. У якості ТФПШ виступав штучний електродний графіт.

13. Під час процесу високотемпературної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ, при температурі 3070°C утворений твердий вуглець з вуглеводневого газу зв'язується з киснем з повітря з утворенням CO , також проходить очищення штучного графіту ТФПШ.

РОЗДІЛ 8

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСІВ У ЕТПШ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У НАПРЯМКУ ЕНЕРГЕТИКИ

8.1. Розробка технології іммобілізації радіоактивних матеріалів, що утворюються при експлуатації та аваріях на об'єктах атомної та теплоенергетики.

8.1.1. Теоретичні основи технології.

Технологія засновується на ідеї здобувача використовувати піровуглецевого покриття, яке утворюється шляхом піролізу вуглеводневих газів у реаторах з ЕТПШ для капсулювання радіоактивних матеріалів. Капсульований піровуглецем радіоактивний матеріал не матиме схильності до створення пилу та аерозолів, локалізує альфа- та бета- випромінювання.

Слід зазначити, що по своїй природі піровуглець виступає сповільнювачем нейтронів, тому його шар не зможе захистити від нейтронного випромінювання. Також, оскільки піровуглець має низьку густину, то він також не зможе захищати від γ - випромінювання. Однак, він зможе поєднати частинки ґрунту та пилу у стійкий агломерат, який зможе захистити не лише від α - та β - випромінювання, але і запобігти утворенню найбільш небезпечних аерозолів.

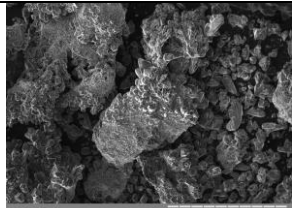
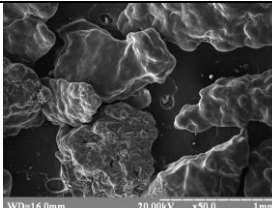
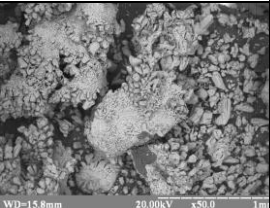
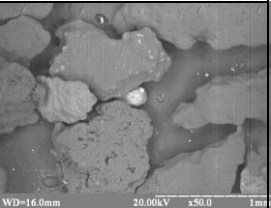
8.1.2. Визначення принципової можливості нанесення піровуглецевого покриття на частинки зольних залишків теплоенергетики.

Метою роботи у цьому підпункті було дослідити процес іммобілізації зольних залишків вугільної ТЕЦ, яка слугує моделлю золи після спалювання горючих ТРВ шляхом капсулювання піровуглецем під час піролізу вуглеводневих газів ЕТПШ.

У рамках запропонованого підходу було використано методи дослідження, що ґрунтуються на експериментальному визначенні можливості іммобілізації золи шляхом капсулювання піровуглецем в реакторі з ЕТПШ та

подальшим дослідженням обробленого матеріалу на предмет зменшення іонізуючого випромінювання. Оскільки при попередніх дослідженнях було виявлено, що зольні залишки не проводять струм, тому було вирішено використовувати ЗН ЕТПШ. на спеціально створеній лабораторній установці (п. 4.3.). Імобілізацію радіоактивних відходів здійснюють наступним чином: радіоактивну золу або подрібнений радіоактивний матеріал завантажують у реактор з електротермічним псевдозрідженим шаром у який для створення псевдозрідженого шару та для проведення піролізу подають також вуглеводневий газ. У реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром при температурі 900 ...1600 °С проводять процес осадження піровуглецю шляхом піролізу природного газу на частинки радіоактивного матеріалу. Після цього радіоактивний матеріал зв'язаний піровуглецем охолоджують, вивантажують та доставляють у місце подальшого використання або захоронення [303]. У ПШ установки спочатку подавали азот. Після виходу на режим 800 ...1200 °С азот замінювали на вуглеводневий газ. Після проходження реактору з ЕТПШ скидний газ спалювався у атмосфері. Під час дослідження фіксувались значення температури, сили струму, напруги, витрати повітря, азоту, природного газу. У якості ТФПШ використовувались зола з відвалу вугільної ТЕЦ.

У результаті серії експериментів нанесено піровуглецеве покриття на даний тип золи (рис. 8.1).

Збільшен ня	Вихідна зола	Зола покрита піровуглецем (вміст піровуглецю 13%мас)	Вихідна зола (режим просвічування)	Зола покрита піровуглецем (вміст піровуглецю 13%мас) (режим просвічування)
×50				

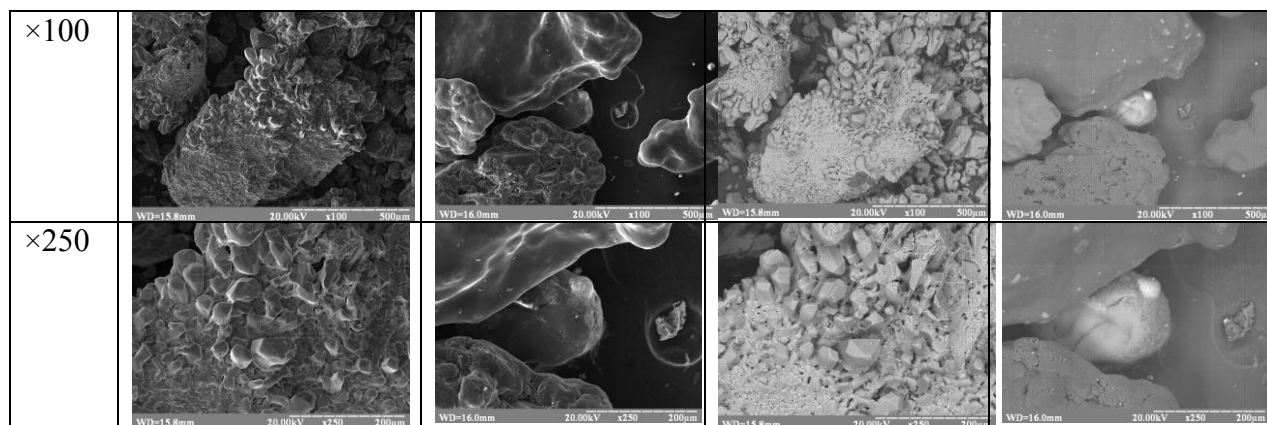


Рис. 8.1. Результати мікроскопічного дослідження процесу іммобілізації зольних залишків вугільної ТЕЦ.

З рис. 8.1, можна зазначити, що зола змінила свою структура завдяки капсулюванню піровуглецем. Піровуглець практично повністю покриває поверхню частинок золи. При більшому збільшенні можна відмітити фрагмент необробленої частини золи.

Результати вимірювання іонізуючого випромінювання наведені у Табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Значення іонізуючого випромінювання

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

Як видно з Табл. 8.1 після покриття частинок золи піровуглецем іонізуюче β - випромінювання знизилося приблизно на 35-40 %, α - активність зменшилася на 28 %.

Під час проведення процесу частина вихідної золи була винесена з реактору потоком метану. У подальшому, цю проблему можна буде вирішити встановлення мембран, які пропускають лише газову фазу.

Для розрахунку необхідної кількості теплоти для проведення процесу піролізу метану використовують наступне рівняння:

$$Q_{0T_{\text{прозр.}}} = 2[G_A \cdot C_A(T_z) \cdot (T_z - T_{0A}) \cdot k + G_{CH_4} \cdot C_{CH_4}(T_z) \cdot (T_z - T_{0CH_4}) \cdot k] + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4}(T_z) \times \\ \times \Delta U_{CH_4} + \frac{m_{\text{золи}} \cdot C_{\text{золи}}(T_z) \cdot (T_z - T_{0\text{золи}})}{\tau} \cdot k + \frac{T_z - T_0}{\frac{L_1}{\lambda_{\text{кск}} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{\text{те}} \cdot F_2}} + \zeta_{\text{эф.}} \cdot F_3 \cdot (T_z - T_0), \quad (8.1)$$

де T_z – температура процесу, К; $Q_{0T_{\text{прозр.}}}$ – кількість теплоти, яку необхідно ввести для проведення процесу при T_z ; G_A – витрата азоту; G_{CH_4} – витрата метану; $C_A(T_z)$ – теплоємність азоту в залежності від температури процесу; $C_{CH_4}(T_z)$ – теплоємність метану в залежності від температури процесу; k – коефіцієнт переведення ккал/год в Вт (1,162); T_{0A} – вихідна температура азоту, К; T_{0CH_4} – вихідна температура метану, К; $T_{0\text{золи}}$ – вихідна температура золи, К; T_0 – температура зовнішнього середовища, К; ΔU_{CH_4} – тепловий ефект реакції піролізу метану, ккал/кг; $m_{\text{золи}}$ – маса завантаженої золи; $C_{\text{золи}}(T_z)$ – теплоємність золи, в залежності від температури процесу; L_1, F_1 – довжина та площа стінки реактору виготовленого з кварцового скла; $\lambda_{\text{кск}}$ – теплопровідність кварцового скла; L_2, F_2 – довжина та площа теплоізоляції виконаної з термостійкої вати; $\lambda_{\text{те}}$ – теплопровідність термостійкої вати; τ – час обробки золи; $\zeta_{\text{эф.}}$ – коефіцієнт тепловіддачі графіту; F_3 – площа графітової підкладки у робочій зоні.

Результати розрахунку визначені пунктирною лінією на рис. 8.2.

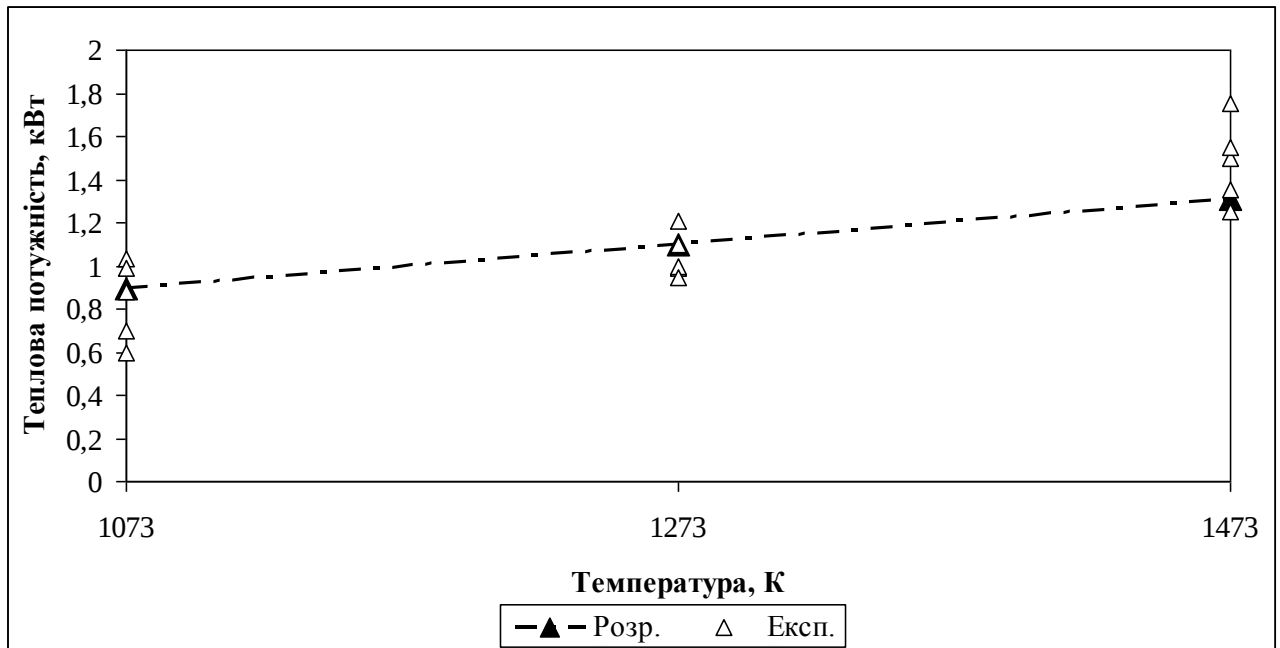


Рис. 8.2. Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу іммобілізації золи ТЕЦ з експериментальними показниками теплової потужності.

Відповідно до рис. 8.2 відслідковується динаміка співпадіння математичного моделювання та експериментальних даних. Максимальне відхилення: до 33 %, середнє відхилення: 7 ...9 %

Тепловий коефіцієнт корисної дії ($\eta_{m.Tz}$) процесу у даній лабораторній установці можна визначити наступним чином:

$$\eta_{m.Tz} = \frac{G_{CH_4} \cdot C_{CH_4}(T_z) \cdot (T_z - T_{0CH_4}) \cdot k + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4}(T_z) \cdot \Delta U_{H_4} + \frac{m_{золи} \cdot C_{золи}(T_z) \cdot (T_z - T_{0золи}) \cdot k}{\tau}}{Q_{0Tz_експ.}} \times 100\% \quad (8.2)$$

Після проведених розрахунків η_m у середньому складає 8 ...12 %. Підвищення даного показника можливе збільшенням теплоізоляції реактору.

У результаті проведених експериментів нанесено піровуглецеве покриття на золу вугільної ТЕЦ (модель золи ТВР). Тепловий ККД процесу піролізу метану у середньому складає 8 ...12 %. До технологічних проблем розвитку даної технології можна відмітити високий винос золи з апарату ЕТПШ, однак дана проблема може бути вирішена шляхом застосування

мембран які розділяють газову та тверду фазу псевдозрідженого шару на виході з реактору ЕТПШ.

За допомогою методів мікроскопії показано, що зола змінила свою структуру завдяки капсулюванню піровуглецем. Піровуглець практично повністю покриває поверхню частинок золи.

Проведена оцінка радіаційно-захисних властивостей покритті, показано, що після покриття частинок золи піровуглецем іонізуюче β -випромінювання знизилося приблизно на 30 ...35 %, α - активність зменшилася на 28 % [304-306].

Проведені дослідження вказують на перспективність іммобілізації зольних залишків атомної та теплової енергетики шляхом капсулюванням піровуглецем у ЕТПШ.

8.2. Розробка технології та створення дослідного виробництва ущільнень екстремально високої стійкості для ядерних реакторів

У зв'язку з фактичним припиненням співпраці з Російською Федерацією, останнім часом виникла необхідність диверсифікації поставок не тільки ядерного палива, але і виробів та матеріалів необхідних для монтажу, експлуатації, технічного обслуговування та ремонту енергетичного обладнання. До критично важливих виробів відносяться, зокрема, ущільнюючі прокладки для герметизації роз'ємних з'єднання обладнання реакторних установок з ВВЕР, наприклад, парогенераторів ПГВ-1000М. На даний час практично вичерпано наявні резерви імпортованих з Росії прокладок з ТРГ для модернізованих парогенераторів ПГВ-1000М та ПГВ-213 і має місце невідкладна потреба налагодження вітчизняного виробництва цих та інших ущільнюючих елементів з ТРГ.

Створення повного циклу ущільнюючих елементів для вузлів технологічного обладнання АЕС допоможе усунути імпортозалежність у сфері виробництва критичних вузлів обладнання АЕС, що обумовлюють загальний рівень безпеки в цій сфері енергетики.

У рамках проведених досліджень та технологічних розробок науковою групою здобувача під керівництвом к.т.н. О.П. Кожана були визначені фізико-технічні та фізико-хімічні властивості графітової фольги різних виробників, отриманої з похідного природного графіту, розроблені та виготовлені прес-форми двох типорозмірів, випробувана технологія пресування ущільнюючих елементів з графітової фольги, визначено питоме зусилля пресування для одержання ущільнюючих елементів заданої густини. Були визначені показники щодо питомої міцності одержаних прокладок при стисканні.

Проблема герметичності роз'ємних з'єднань реакторних установок була та є на сьогоднішній день однією з актуальних при проектуванні, виготовленні, експлуатації та ремонті АЕС. Порушення герметичності роз'ємних з'єднань може призвести до аварії пов'язаної з виходом радіоактивного теплоносія за межі відповідного контуру реакторної установки, а також викликати корозійне ушкодження елементів конструкції реакторної установки. Міцність та герметичність ущільнюючих приладів є одним з визначаючих умов безаварійної роботи реакторних установок.

Традиційно практично усі роз'ємні з'єднання ущільнювались нікелевими прокладками. При обтисненні прокладок нікель, у силу його властивостей загартовується при деформаціях, набуває твердість, яка зіставляється з твердістю ущільнюючих поверхонь фланців роз'ємних з'єднань, виконаних, в основному, з аустенітної сталі 08X18H10T чи маючих наплавку з цієї сталі. При ущільненні відбувається пластичне деформування ущільнюючих поверхонь зі зміною їх геометрії. З роками ці процеси посилюються, пластичні деформації накопичуються і вузол ущільнення втрачає герметичність. Ущільнюючі поверхні необхідно ремонтувати, відновлюючи проектну геометрію, однак це не завжди приносить позитивний результат. На початку 1990 років течії в роз'ємних з'єднаннях реакторних установок типу ВВЕР почали мати масовий характер, що призводило до вимушеного простою АЕС через переущільнення. Технологічний принцип

виготовлення ущільнюючих елементів з графітової фольги, що отримана шляхом прокатки терморозширеного графіту (ТРГ), базується на результатах досліджень, які виконані в ФДУП ОКБ «ГІДРОПРЕС» (Росія) з метою модернізації вузлів ущільнення парогенераторів ПГВ-440 та ПГВ-1000М [307-315].

При проведенні досліджень з розробки технології пресування ущільнюючих елементів з ТРГ в Інституті газу НАН України були використані п'ять зразків фольги з терморозширеного графіту трьох виробників:

а) графітова фольга ФГ-ІГ виробництва Інституту газу НАН України.

Ця графітова фольга була одержана на технологічному обладнанні Інституту газу НАН України з терморозширеного графіту власного виробництва, який, в свою чергу, було одержано також на технологічному обладнанні Інституту газу НАН України з окисненого графіту Заваліївського графітового комбінату який був очищений у ЕТПШ (Розділ 5)

б графітова фольга ТМГ-Ф/В2 виробництва ТОВ «ТМСпецмаш» (м. Київ, Україна).

Ця графітова фольга була виготовлена шляхом прокатки без з'вязуючих з терморозширеного графіту власного виробництва, який, в свою чергу, було одержано з окисненого графіту виробництва Китаю;

в) графітова фольга типів ГФ-1, ГФ-2, ГФ-3 – постачальник ТОВ «БОНУМ ГРУП» (м. Запоріжжя, виробник – фірма Yichang Xincheng Graphite Co., Ltd, Китай), відповідає вимогам стандарту ХС-120109.

Дослідні зразки прокладок було виготовлено з використанням прес-форм дослідних типорозмірів (рис. 8.3, 8.4).

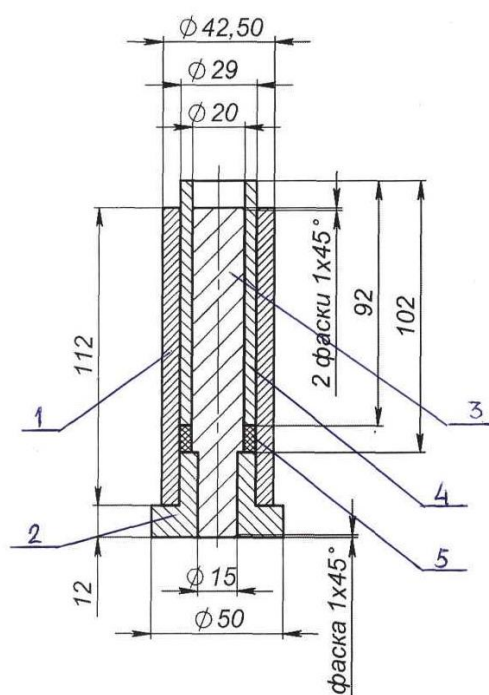


Рис. 8.3. Дослідна прес-форма типорозміру «1»

1) - обойма зовнішня; 2) - кільце опірне; 3) - обойма внутрішня; 4) - пуансон; 5) – прокладка.

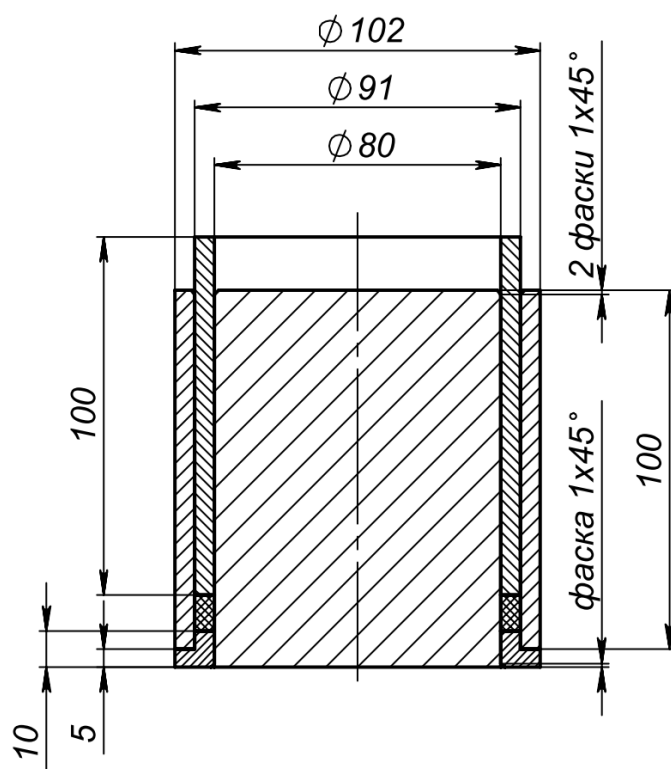


Рис. 8.4. Дослідна прес-форма типорозміру «2»

Похідну графітову фольгу намотують в рулони на втулки діаметром не менш 90 мм, довжина яких повинна перевищувати ширину фольги не менш ніж на 10%. Маса рулону не нормується. Перед пресуванням графітову фольгу розрізають на смуги завширшки 20 – 25 мм, при цьому загальна довжина відрізків смуг повинна відповідати заданій масі прокладки, виходячи з густини матеріалу прокладки $1,80 \text{ г/см}^3$.

Смуги графітової фольги відповідної довжини намотуються на шток прес-форми вручну з додержанням щільності намотування. У наступному для прес-форм, розміри яких відповідають вимогам Технічного завдання, буде передбачений певний механічний спосіб намотування.

Для пресування прокладок використовується гідравлічний прес з робочим столом необхідних розмірів та індикатором зусилля пресування. Питоме зусилля пресування становить 150 МПа. Після завершення процесу пресування готова прокладка вигримується в прес-формі в стисненому стані ще протягом 5-10 с для запобігання занадто високому ступеню «віддачі» після зняття тиску. Готова прокладка обробляється на дрібнозернистому абразивному матеріалі для видалення задирок.

З кожного виду похідного матеріалу було виготовлено по 15 зразків прокладок, 5 з яких були використані при визначенні границі міцності при стисканні, а 10 призначені для визначенні характеристик прокладок відносно щільності.

Визначення границі міцності дослідних зразків прокладок з ТРГ при стисканні провадилось згідно з ТУ 5728-006-12058737-2005 «Прокладки уплотнительные из терморасширенного графита (ПУГТ)». Суть методу полягає у прикладенні навантаження в осьовому напрямку к дослідному зразку, який розміщено між двома паралельними опорами, до моменту руйнування зразка. Випробування проводять при температурі $20 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Прокладку розміщують між двома опорами, навантаження провадиться плавно (без ривків). Навантаження провадиться до руйнування зразка.

Значення максимального навантаження (B), яке було зафіксоване перед руйнуванням зразка, використовується для визначення границі міцності при стисканні.

Границя міцності при стисканні ($\sigma_{ст.}$) в МПа визначається за наступною формулою:

$$\sigma_{ст.} = B / F_z, \quad (8.3)$$

де B – максимальне навантаження, яке було зафіксоване перед руйнуванням зразка, Н;

F_z – площа робочої поверхні зразка, мм².

За значення границі міцності при стисканні приймається середнє арифметичне результатів випробувань 5 зразків.

Результати випробувань наведені в табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Значення границі міцності при стисканні дослідних зразків прокладок з ТРГ

№	Найменування показника	Типи графітової фольги				
		ФГ-ІГ	ТМГ-Ф/В2	ГФ-1	ГФ-2	ГФ-3
1	Границя міцності при стисканні ($\sigma_{ст.}$), МПа, прокладки типорозміру 1	6,47	6,20	5,46	6,76	6,45
2	Границя міцності при стисканні ($\sigma_{ст.}$), МПа, прокладки типорозміру 2	6,09	6,11	5,77	6,55	6,77

Границя міцності при стисканні зразка прокладки виробництва «Гідропрес» складає 9,5 МПа.

Зазначені вище дослідження та технологічні розробки були проведені на дослідній базі Інституту газу НАН України з використанням наявного технологічного оснащення, а випробування при тиску 350 кг/см² – на дослідному стенді ВП «КБ Атомприлад» ДП НАЕК «Енергоатом». На ДП «Броварський завод порошкової металургії» було спроектовано та виготовлено прес-форму для виготовлення прокладки з ТРГ для парогенератора ПГВ-1000М. Виготовлений на цьому ж підприємстві

дослідний зразок прокладки повністю пасував до ущільнюючого вузла парогенератора, що свідчить про те, що при проектуванні було закладено вірне значення ступеню розширення прокладки після її вилучення з прес-форми. На цей час на ВП «Атоменергомаш», який має в наявності необхідні виробничі потужності та обладнання, ведуться роботи зі створення повного циклу виробництва прокладок з ТРГ. У тестовому режимі роботи виробничої ділянки було виготовлено кілька зразків прокладок робочих типорозмірів.

На підставі проведених досліджень було розроблено технологію виготовлення ущільнюючих елементів з терморозширеного графіту шляхом пресування напівпродукту – графітової фольги. Було досліджено фізико-хімічні характеристики похідної графітової фольги та їх вплив на властивості готових виробів

При випробування дослідних зразків пресованих прокладок з ТРГ у основу якого був закладений очищений до високих ступеней чистоти 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.

При виготовленні дослідного зразка прокладки робочого типорозміру для парогенератора ПГВ-213 було встановлено, що ступінь розширення прокладки після її вилучення із прес-форми відповідає даним попередніх досліджень.

Результати досліджень передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для можливого створення виробничої ділянки для виготовлення прокладок з ТРГ. Повне освоєння всього циклу виробництва ущільнень з ТРГ дозволить ліквідувати імпортозалежність країни в цій сфері та підвищити безпеку експлуатації вітчизняних АЕС [316-318].

Терморозширений графіт одержаний з використанням природного графіту очищеного у ЕТПШ також може бути використаний при підготовці

сорбенту для очищення аварійних розливів нафти та нафтопродуктів у водоймах та ґрунті [319].

Робота у цьому розділі проводилася у науковій групі в якій працює здобувач під керівництвом к.т.н. О.П. Кожана, у даній роботі приймали участь к.т.н. В.М. Дмитрієв, В.С. Рябчук, к.т.н. Є.В. Стратівнов, за що автор висловлює їм подяку.

8.3. Теоретичне дослідження теплофізичних особливостей одержання карбіду урану у ЕТПШ.

8.3.1. Термодинамічний аналіз процесу карботермічного відновлення урану.

З огляду на дані попередніх досліджень і переваги технології ЕТПШ, здобувачем розглянуто два можливих варіанти отримання карбіду урану:

- відновлення металевого урану в атмосфері метану при $T = 800 \dots 1500$ К (для отримання UC) і $T = 2800 \dots 3200$ К (для отримання UC₂) в реакторі з ЕТПШ (застосування ЕТПШ дасть можливість збільшити енергоефективність процесу);

- капсулювання UO₂ піровуглецем у ЕТПШ з подальшим карботермічним відновленням при $T = 2000 \dots 2400$ К (внаслідок високої чистоти піровуглецевого покриття синтезований карбід урану повинен володіти більш високою чистотою, ніж при відновленні коксом).

Тиск в обох випадках 0,1 МПа.

Розглянемо перший варіант. Для визначення кількості реагуючих речовин запишемо рівняння реакцій:



На рис.1 наведені основні результати термодинамічної розрахунку відповідно до стехіометричних співвідношень у реакції 9.4.

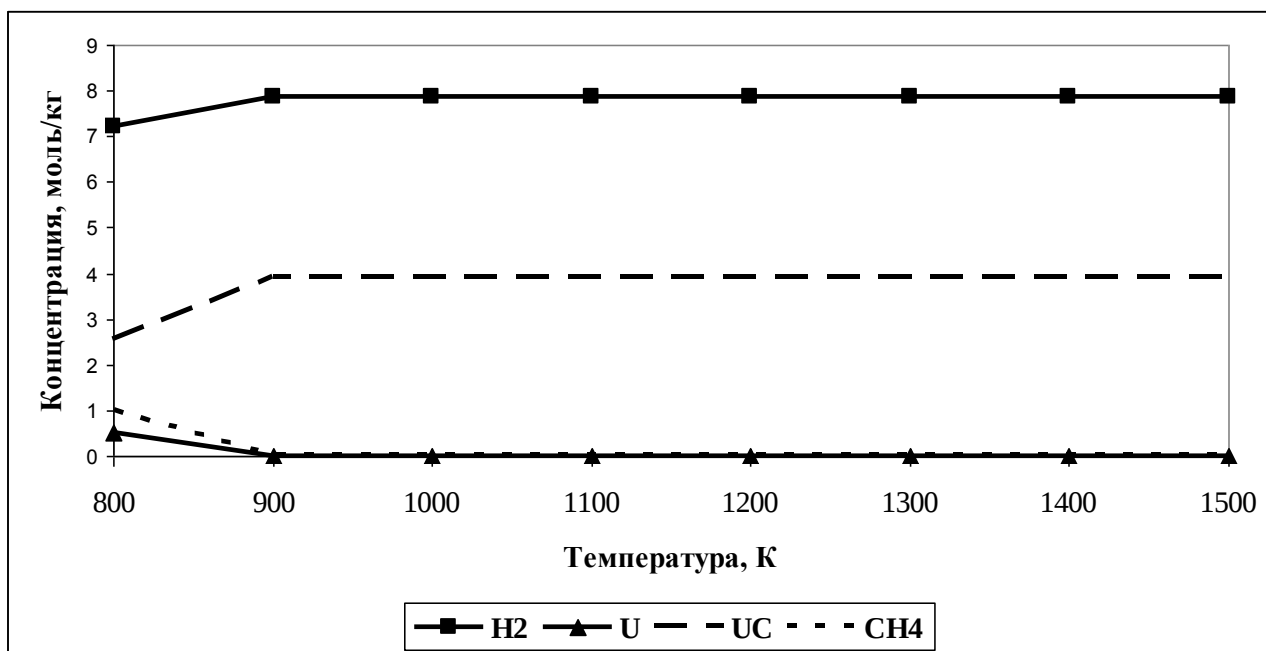


Рис. 8.5. Рівноважні криві системи 1 моль U + 1 моль CH₄.

Як показує рис. 8.5 з 900 К уран повністю реагує з метаном.

На рис. 8.6 основні результати термодинамічного розрахунку відповідно до стехіометричних співвідношень в реакції 8.5 (система 1 моль U + 2 моль CH₄, $T = 2800 \dots 3200$ К).

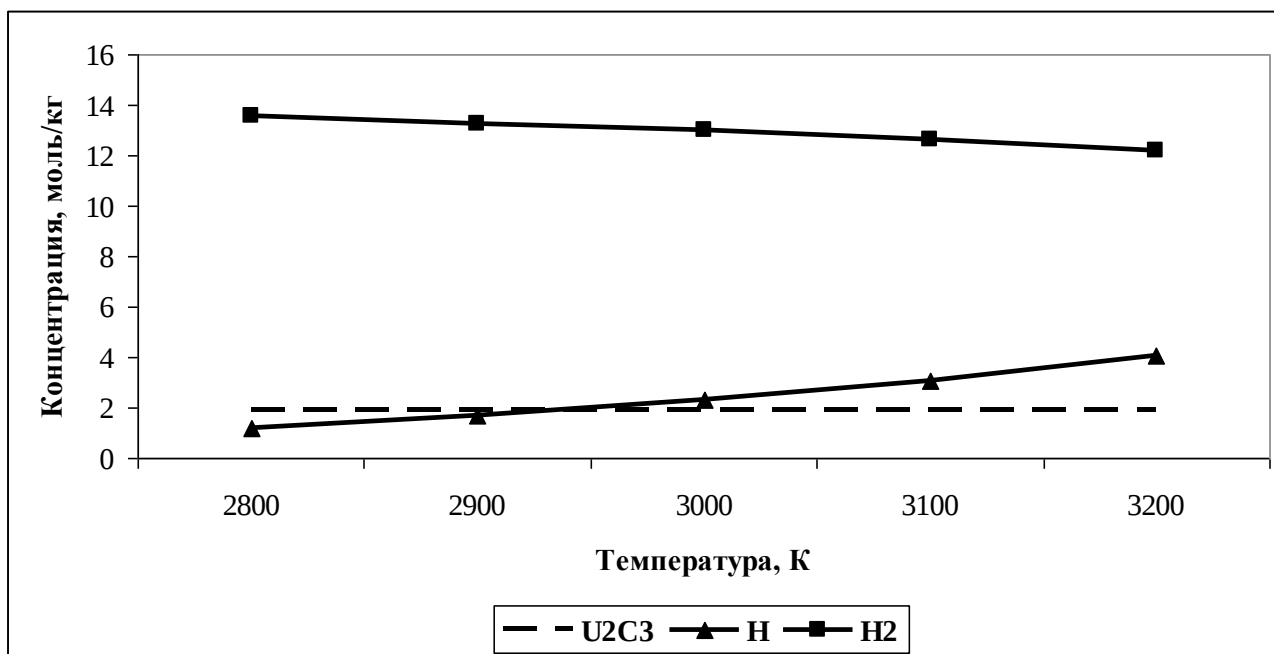


Рис. 8.6. Рівноважні криві системи 1 моль U + 2 моль CH₄

Згідно рис. 8.6 у результаті реакції утворюється UC_2 , проте в подальшому утворюється атомарний водень.

Розглянемо варіант карботермічного відновлення оксидів урану. При температурі піролізу $T = 900 \dots 1275$ K UO_2 буде хімічно інертно поводитися в атмосфері метану, тому розрахунок першої стадії процесу не приведений в статті. Для визначення кількості реагуючих речовин запишемо рівняння реакцій:



На рис. 8.7 наведені основні результати термодинамічного розрахунку:

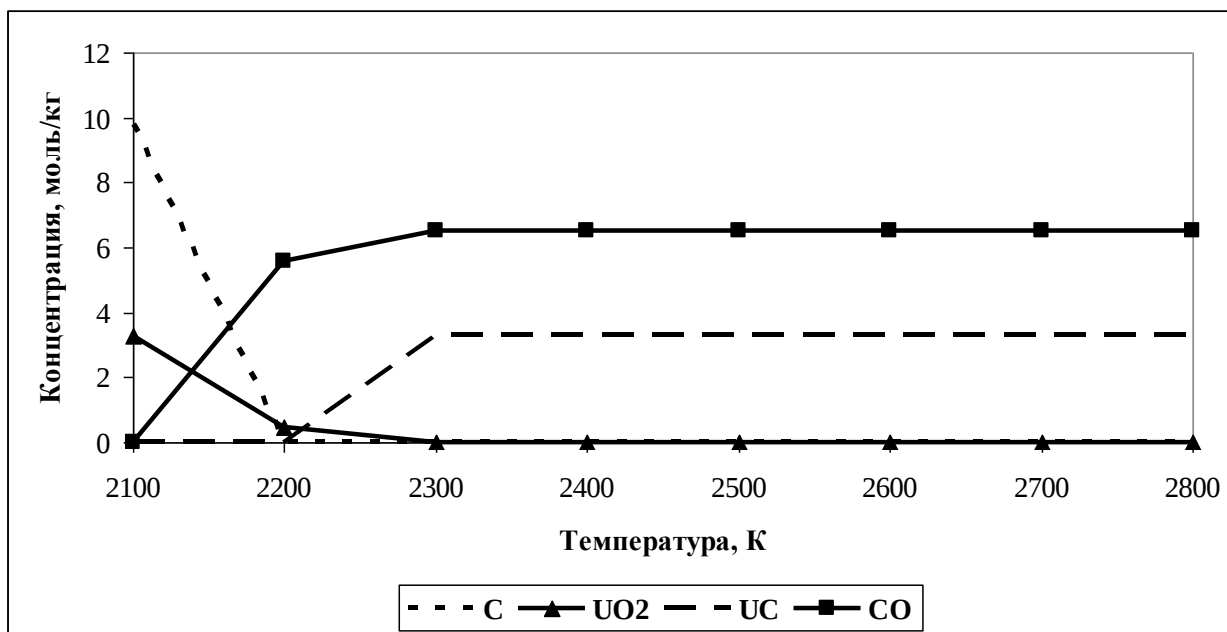


Рис. 8.7а. Рівноважні криві системи 1 моль U + 3 моль C

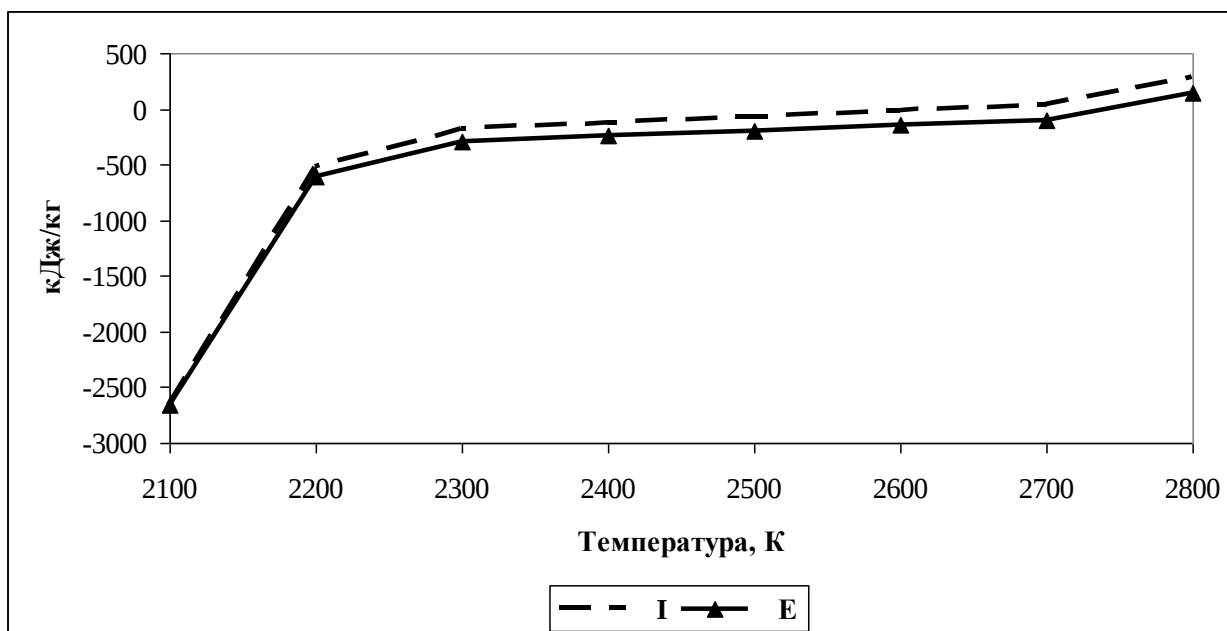


Рис. 8.76. Залежність повної ентальпії (I), повної внутрішньої енергії (E) від температури, при карботермічним відновленні UO_2 вуглецем.

Як бачимо з рис. 8.7а початок утворення УС при $T = 2200$ К (про що також відповідає різке збільшення $I_{\text{ЕНТЛ}}$ і E), після 2300 До концентрація УС не змінюється [320].

8.3.2. Оцінка можливості застосування вібромеханічного впливу звукових хвиль на гідродинаміку псевдозрідженого шару.

Оскільки оксид урану має велику густину $\approx 10,97$ г/см³, слід розглянути різні можливості для створення ПШ з даного матеріалу. Також виникає необхідність термічної обробки малої кількості твердого матеріалу. Дана потреба, пов'язана із запитом Інституту надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля. Традиційний спосіб утворення псевдозрідженого шару зріджують агентом, в даному випадку газом (через газорозподільну решітку або ковпачки), може привести до уносу матеріалу, що необхідно виключити. Альтернатива цьому рішення - використання магніто- і віброкиплячого шару. У першому випадку основна необхідність - наявність магнітних властивостей у твердих частинок. Однак, не всі частинки мають магнітні властивостями. При використанні класичного віброкиплячого шару основним недоліком буде складності при розташуванні нагрівальних

елементів. Одним з перспективних варіантів розв'язання завдання є використання звукових хвиль для створення псевдозрідженим шаром, який також можна віднести до віброкиплячого шару.

Використання звукових хвиль є не новим у різних галузях промисловості. Ультразвукова обробка металів застосовується в металургії для поліпшення якості металів. Під дією ультразвукових коливань з розплаву виділяється розчинений в ньому газ, і видаляються неметалеві включення. Коли виробляють загартування, ультразвукові коливання підвищують охолоджуючу здатність закалочної рідини, руйнують парову сорочку, яка виникає навколо гартує деталі, а також підвищують механічні властивості і прокаліваємость стали. При спалюванні окислених вугілля ультразвук підсилює ефективність згоряння до 20 разів, що дає величезну економічну вигоду. У хімічній промисловості звукові хвилі використовують для прискорення різних виробничих процесів [321]. Акустичні хвилі застосовуються при синтезі багатостінних вуглецевих нанотрубок в псевдозрідженому шарі. Синтезовані нанотрубки володіють великою адгезією і утворюють мікроагрегати і більш масштабні структури, які погано піддаються псевдозріджених. Гомогенізація шару агломератів нанотрубок проходить створюється шляхом введення в реактор акустичної хвилі через холодну підрешіточну область. При виборі резонансної частоти акустичного впливу в діапазоні 100 ...250 Гц досягається ефективна однорідність шару, що забезпечує високу ступінь конверсії вуглецевмісного газу [322].

Характер руху частинок в об'ємі ПШ у значній мірі залежить від конструктивних особливостей апаратури. Для апаратів малого діаметру характерно спрямована циркуляція твердого матеріалу у ПШ: тверді частинки, в основному, рухаються висхідним потоком в довжину центральної осі, в той же час під стінами спостерігається спадає рух частинок, як показано на рис. 8.8. При цьому частки одночасно виконують хаотичні пульсуючі рухи в різних напрямках. Найбільш яскраво виражений спрямований характер руху твердої фази в апаратах з конічною основою.

Максимальний коефіцієнт тепловіддачі спостерігається на деякій відстані від оцентральної осі апарату.

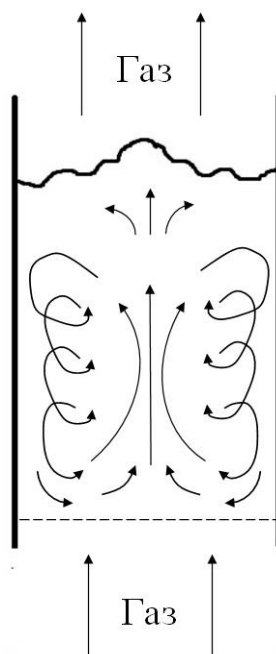


Рис. 8.8. Схема циркуляційних потоків твердих частинок в апаратах псевдозрідженого шару з малим діаметром.

Прийнятним результатом досліджень буде вважатися повторення циркуляційних потоків показаних на рис. 9.8.

Експерименти проводилися в циліндрі ($d = 0,03$ м), знизу якого через аркуш паперу поставлений динамік. Звичайно, для термічних процесів аркуш паперу не є придатним, проте його можна буде замінити металевою мембраною або іншого звукопроникне і термостійкого матеріалу. Звукові хвилі створювалися комп'ютерною програмою генерування частот. Тиск звуку 80 Дб, діапазон частот (f) 300 ...6100 Гц. Матеріал для дослідження: кварцовий пісок масою 2 г фракцією $\leq 0,315$ мм, насипна щільність 1,559 г / см³. Проведено близько 30 дослідів з різними комбінаціями частот і амплітуд звукових хвиль. Найуспішніші описані далі.

При $f = 350$ Гц спостерігалася активний рух частинок з центру вгору і до стінок, при опусканні частинок вниз спостерігався рух частинок до центру

нижньої частини циліндра, максимальна висота ($h_{\max.}$) = 4 см, максимальна щільність шару перебувала внизу циліндра. Траєкторія руху частинок показана на рис. 8.9.

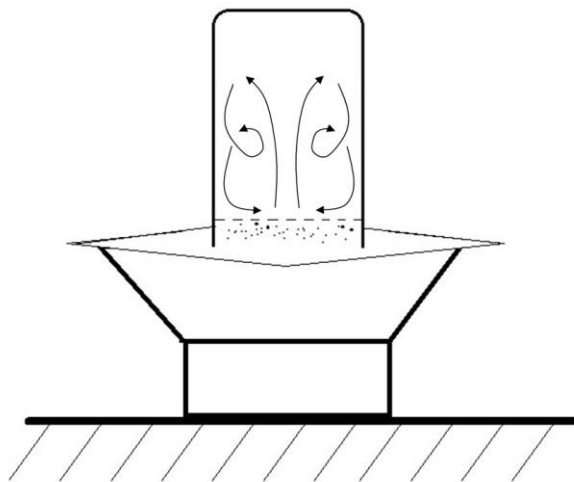


Рис. 8.9. Рух частинок при $f = 350$ Гц.

При $f = 5500$ Гц $h_{\max} = 3$ см, однак, щільність шару на висоті 2 см стала більша ніж у попередніх дослідах. Траєкторія руху наведена на рис. 8.10.

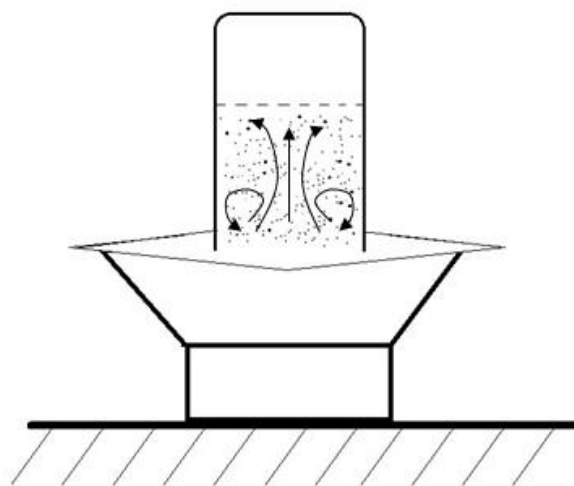


Рис. 8.10. Рух частинок при $f = 5500$ Гц.

Найцікавіший результат одержан при $f = 3400$ Гц: частинки практично «зависають» у повітрі з мінімальним коливальним хаотичним рухом. Щільність шару приблизно однакова по всьому об'єму циліндра. Умовний незначний рух частинок показаний на рис. 8.11.

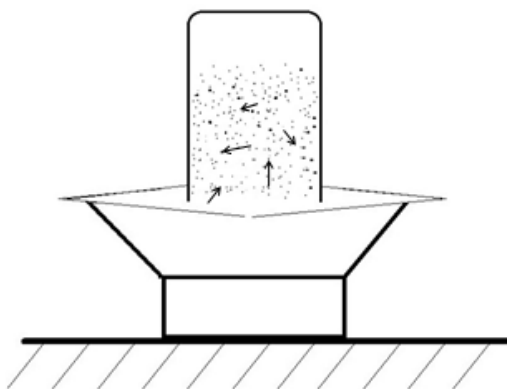


Рис. 8.11 «Зависання» частинок при $f = 3400$ Гц.

Інтенсивність теплообміну в псевдозріджених системах зазначених на рис.8.8 - 8.9, залежить від швидкості руху частинок, теплопровідності газу який заповнює простір між частинками. Дана траєкторія руху частинок інтенсифікує теплообмін якщо нагрівальний елемент знаходиться як всередині, так і зовні апарату. Теплота від поверхні нагрівання передається пакетами твердих частинок і газом, який знаходиться між частинками і поверхнею. У разі представленому на рис. 8.10 теплота нерівномірно розподіляється по всьому шару. Оскільки, більш дрібні частинки будуть вгорі, це можна використовувати для нагрівання певної фракції матеріалу, якщо фракційне розділення недоступно. В системі, представленій на рис. 8.11 теплота, в основному, передається газом, який знаходиться між частинками.

Відомо, що при пропущенні струму через псевдозріджений шар осцилограми пульсації тиску і електроопору в більшості випадків збігаються по частоті. З підвищенням швидкості псевдоожіжаючого газу частота пульсацій не змінюється, а амплітуда пульсацій тиску і електроопір збільшується. З цього викликає інтерес зміни електроопору в разі представленому на рис. 8.11. На думку здобувача електроопір буде практично однаковим по всій висоті шару.

На основі проведених дослідів і аналізу результатів можна запропонувати схематичну конструкцію реактора для нанесення піровуглецевих покриттів для малої кількості матеріалу (Рис. 8.12).

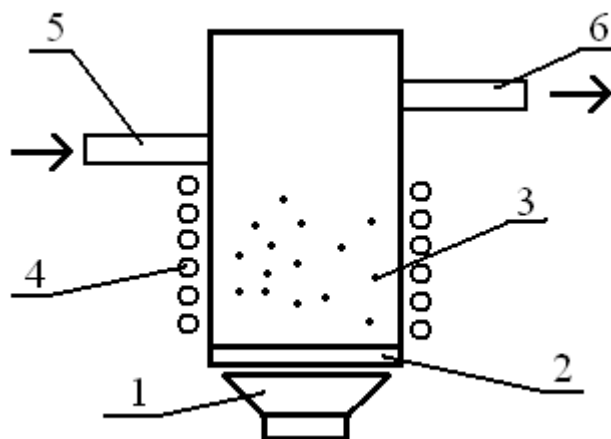


Рис. 8.12. Схематична конструкція реактору для нанесення піровуглецевих покриттів для малої кількості матеріалу.

1 динамік, 2 - залізна мембрана, 3- частинка ПШ, 4 - нагрівач, 5 - введення газу, 6 - вихід газу.

У даному реакторі необхідно використовувати вуглецевомісний газ важчий за повітря, наприклад пропан-бутанову суміш. Серед проблем з використанням даного реактора можна відзначити санітарні норми звукового забруднення, однак, це можна цю проблему можна вирішити, оточивши реактор звукоізоляційній конструкцією.

Траєкторія руху частинок під дією звукових хвиль залежить від багатьох факторів, таких як частота, амплітуда, тиск звуку, а також характеристики твердої фази. Застосування звукових хвиль має збільшити інтенсивність теплообміну всередині і між твердою і газовою фазою псевдозрідженим шаром. Встановлено, що деякі з отриманих траєкторій руху твердої фази, а саме ті, при яких частинки рухаються вгору і до стінок апарату, будуть позитивно впливати на теплообмін в установках з ПШ, у яких нагрівальний елемент розташований під стінами і опущений у ПШ, або застосовується нагрівання шляхом пропускання електричного струму.

Серед основних проблем застосування звукових хвиль для створення псевдозрідженим шаром є термічна і механічна стійкість прошарку між

джерелом звукових хвиль і псевдозрідженим шару. Одним з варіантів є застосування залізної мембрани і виконання динаміка з термостійких матеріалів. Також можна відзначити вимоги санітарних норм звукового забруднення, однак, це можна цю проблему можна вирішити, оточивши реактор звукоізоляційній конструкцією [323].

8.3.3. Основні можливі механізми тепло- і масообміну у реакторі з ЕТПШ під час процесу одержання карбиду урану.

Основними механізмами нагрівання дисперсійного матеріалу в реакторах з ЕТПС є випромінювання, резистивний нагрів (пропускання електричного струму через електрод і шар) і конвекція. Ці процеси описуються відомими рівняннями теплообміну [324]:

$$q_{\text{л}} = \frac{\sigma_0 \cdot (T_{\text{э}}^4 - T_{\text{ч}}(\tau)^4)}{\left(\frac{1}{\theta_{\text{м}}} + \frac{1}{\theta_{\text{ПШ}}} - 1\right)}, \quad (8.7)$$

де, $q_{\text{л}}$ – щільність теплового потоку випромінюванням; σ_0 – стала Стефана-Больцмана; $T_{\text{э}}$ – температура електроду; $T_{\text{ч}}(\tau)$ – температура частинки UO_2 чи U у часі, К; $\theta_{\text{м}}$ – ступінь чорноти частинки UO_2 чи U; $\theta_{\text{ПШ}}$ – ступінь чорноти псевдозрідженого шару, $\theta_{\text{ПШ}} = \theta_{\text{м}}^{0,31}$.

$$q_{\text{к}} = \zeta \cdot (T_{\text{э}} - T_{\text{ч}}), \quad (8.8)$$

де, $q_{\text{к}}$ – щільність теплового потоку конвекцією; ζ – коефіцієнт тепловіддачі:

$$\zeta \approx \lambda_{\text{ч}} \cdot \delta_{\text{гн}}, \quad (8.9)$$

де, $\lambda_{\text{ч}}$ – коефіцієнт теплопровідності частинок UO_2 чи U; $\delta_{\text{гн}}$ – товщина газової плівки.

$$q_{\text{РН}} = P / F_{\text{ш}}, \quad (8.10)$$

де, $q_{\text{РН}}$ – щільність теплового потоку резисторним нагріванням; P – потужність, Вт, $F_{\text{ш}}$ – площа перерізу ПШ.

Також слід відмітити теплоту, яка вноситься зовнішнім нагрівачем:

$$q_{\text{ЗН}} = (I^2 R \tau) / F_{\text{ЗН}} \quad (8.11)$$

де, $q_{\text{ЗН}}$ – щільність теплового потоку зовнішнього нагрівача; I – сила струму яка подається на нагрівач, А; τ – час нагрівання, год, $F_{\text{ЗН}}$ – площа зовнішнього нагрівача.

Розрахункове рівняння масообміну можна записати наступним чином:

$$M_C = \beta_{MO} \cdot F_{\text{ч}} \cdot (C_{\text{Снач}} - C_{\text{Скін}}), \quad (8.12)$$

де, M_C – кількість вуглецю, який передається з газу на частинки, моль/год;
 β_{MO} – коефіцієнт масообміну; $C_{\text{Снач}}$ – початкова концентрація вуглецю у метані, моль/м³; $C_{\text{Скін}}$ – концентрація вуглецю у метані після проходження процесу, моль/м³. Коефіцієнт масообміну враховує всі особливості процесу та є характеристикою інтенсивності процесу.

Описані здобувачем рівняння у подальшому можна використовувати для опису тепломасообміну експериментальних досліджень синтезу карбіду урану.

Запропонована схема реактора з ЕТПШ, для проведення процесів отримання карбіду урану.

Для процесу описаного в реакції 8.4 і першої стадії (нанесення піроуглеродних покриття для подальшого відновлення по реакції 8.5) можна використовувати схему реактора з ЕТПШ описану у 8.1.3. З огляду на високу густину UO_2 і U як газорозподільного пристрою замість ковпачка, буде використовуватися решітка. З урахуванням даних обставин, а також описаних вище механізмів тепло- та масообміну для лабораторних досліджень запропонована наступна схема реактора з ЕТПШ рис. 8.13.

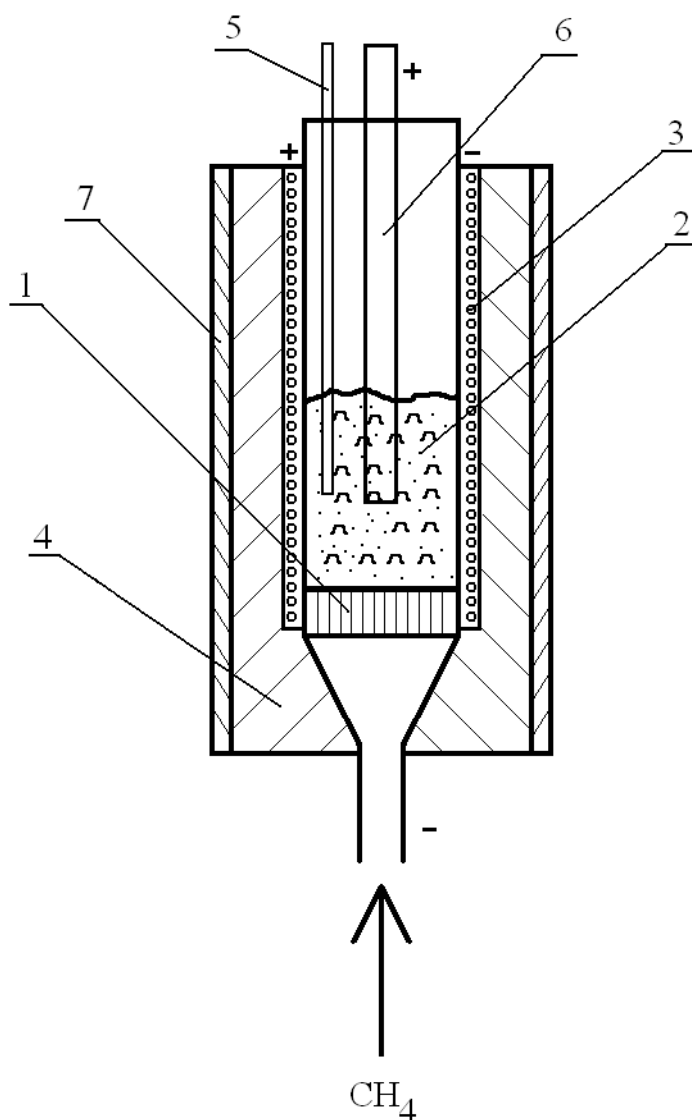


Рис. 8.13. Схема можливого реактора з ЕТПС для отримання карбіду урану по реакції 1 і нанесення піроуглеродних покриття на оксид урану:

1- газорозподільна решітка, 2- реакційна зона (псевдозріджений шар створений з порошкового (UO_2 або U), 3- зовнішній нагрівач, 4- теплоізоляція, 5- термопара, 6- електрод, 7- металевий корпус.

Реактор працює наступним чином: через газорозподільну решітку подають метан, після в реакційну зону в залежності від процесу завантажують порошок UO_2 або U . Подають струм на зовнішній нагрівач, температуру вимірюють термопарою 5 або оптичним пірометром. Після виходу на режим, для інтенсифікації процесу через електрод 6 подають електричний струм. Після витримки заданого часу матеріал вивантажують

через решітку 1 шляхом припинення подачі метану. При необхідності всередину електрода вводять термопару. Для проведення процесів описаних в рівняннях 2 і 3 реактор з ЕТПШ додатково оснащують теплоізоляцією, охолоджуючої водою і герметизують за принципом, описаним у [331]. Процес відновлення UO_2 покритого піровуглецем можна також проводити в інших високотемпературних печах.

8.4. Дослідження процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на різні моделі мікротвелу.

Обґрунтування актуальності тематики та аналіз останніх досліджень у цьому напрямі описано у 1.1.1. Використання технології нанесення піровуглецевого покриття на МТ відповідно до досліджень Інституту газу НАН України у перспективі може дозволити контролювати кількість та структуру піровуглецю.

Для розрахунку необхідної кількості теплоти для проведення процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття (під час піролізу метану) використовували наступне рівняння:

$$Q_{0Tzрозр.} = 2[G_A \cdot C_A(T_z) \cdot (T_z - T_{0A}) \cdot k + G_{CH_4} \cdot C_{CH_4}(T_z) \cdot (T_z - T_{0CH_4}) \cdot k] + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4}(T_z) \times \\ \times \Delta U_{CH_4} + \frac{m_{ш} \cdot C_{ш}(T_z) \cdot (T_z - T_{0ш})}{\tau} \cdot k + \frac{T_z - T_0}{\frac{L_1}{\lambda_{kc} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{ме} \cdot F_2}} + \alpha_{зф.} \cdot F_3 \cdot (T_z - T_0), \quad (8.14)$$

де T_z – температура процесу; $Q_{0Tzрозр.}$ – кількість теплоти, яку необхідно ввести для проведення процесу при T_z , Вт; G_A – витрата азоту; G_{CH_4} – витрата метану; $C_A(T_z)$ – теплоємність азоту в залежності від температури процесу; $C_{CH_4}(T_z)$ – теплоємність метану в залежності від температури процесу, ккал/м³·К; k – коефіцієнт переведення кДж/год в Вт; T_{0A} – вихідна температура азоту; T_{0CH_4} – вихідна температура метану, К; $T_{0ш}$ – вихідна температура шихти, К; T_0 – температура зовнішнього середовища, К; ΔU_{CH_4} – тепловий ефект піролізу метану; $m_{ш}$ – маса завантаженої шихти; $C_{ш}(T_z)$ – теплоємність шихти, в залежності від температури процесу; L_1, F_1 – довжина та площа стінки реактору виготовленого з кварцового; λ_{kc} – теплопровідність

кварцового скла; L_2 , F_2 – довжина та площа теплоізоляції виконаної з термостійкої вати; λ_{mv} – теплопровідність термостійкої вати; τ – час обробки золи; α – коефіцієнт тепловіддачі графіту; F_3 – площа графітової підкладки у робочій зоні;

Результати розрахунку визначені пунктирною лінією на рис. 94.

Після проведених термодинамічних розрахунків (пп. 3.1.7) для проведення досліджень були обрані зразки наступних матеріалів: SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Зовнішній вигляд зразків наведено на рис. 8.14.



Рис. 8.14 Зовнішній вигляд моделей мікротвелу.

Динаміка нагрівання реактору у процесі нанесення піровуглецевого покриття на SiO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 та Dy_2O_3 показана на рис. 8.15.

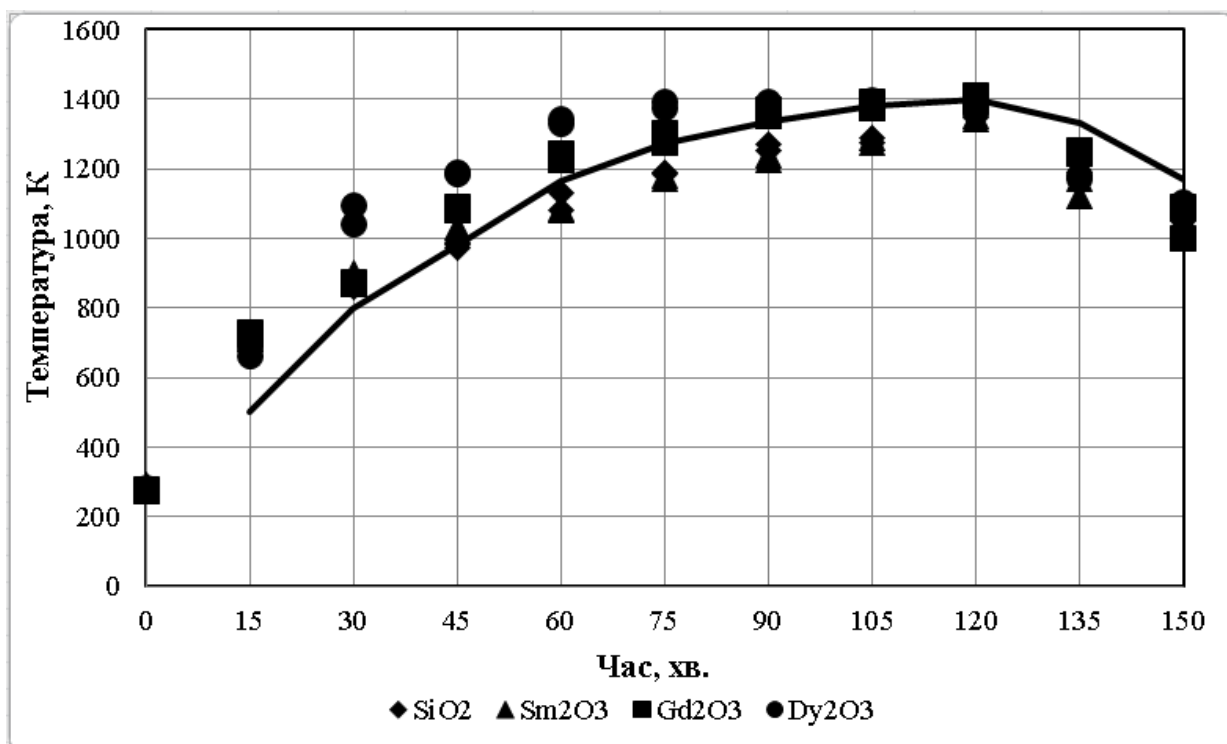


Рис. 8.15. Динаміка нагрівання реактору ЕТПШ під час нанесення шару піровуглецевого покриття.

Після досягнення температур вище 1000 K починається різке зниження температури, що пояснюється витратою теплоти на подолання ендотермічних ефектів процесу піролізу метану (розщепленням метану на водень та піровуглець).

Після проведення серії досліджень слід зазначити що частинки з високою густиною достатньо погано псевдозрідувались, в основному це було хаотичне обертання навколо своєї осі. Цим пояснюється низький вміст піровуглецю та тонкий шар піровуглецевого покриття. На частинки з низькою густиною вдалося нанести шар піровуглецевого покриття.

З цього можна зробити висновок, що у даній установці можна наносити лише перший шар захисного піровуглецевого покриття на мікротвел. У подальшому слід використовувати більш велику кількість ТФПШ та застосовувати або «класичний» ЕТПШ (з електродом зануреним у ТФПШ) або створити установку з більш потужною системою нагрівання.

На рис. 8.16 наведено співставлення розрахункових та експериментальних значень теплової потужності.

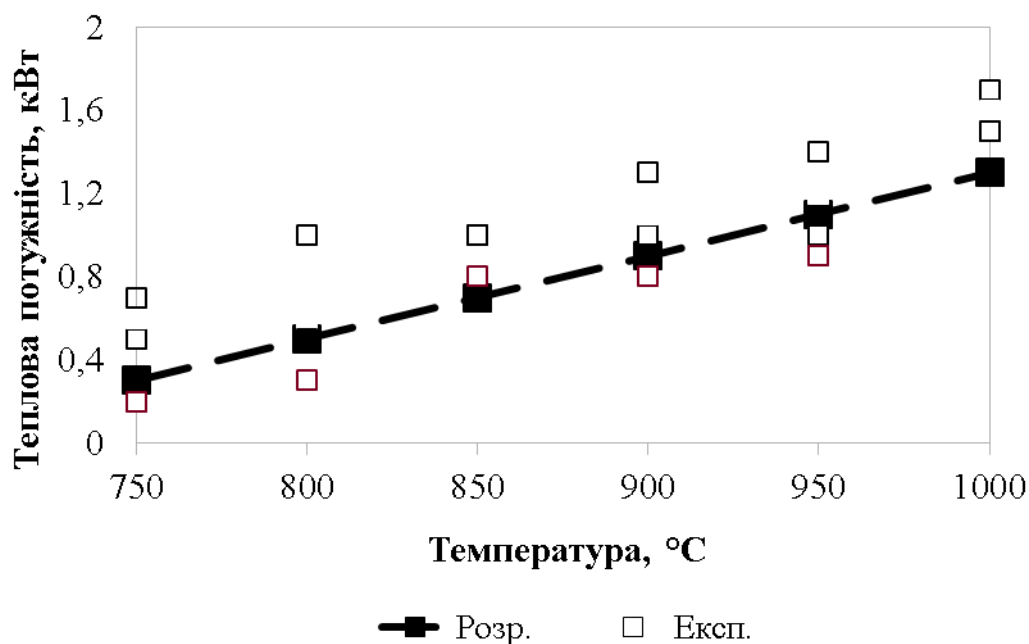
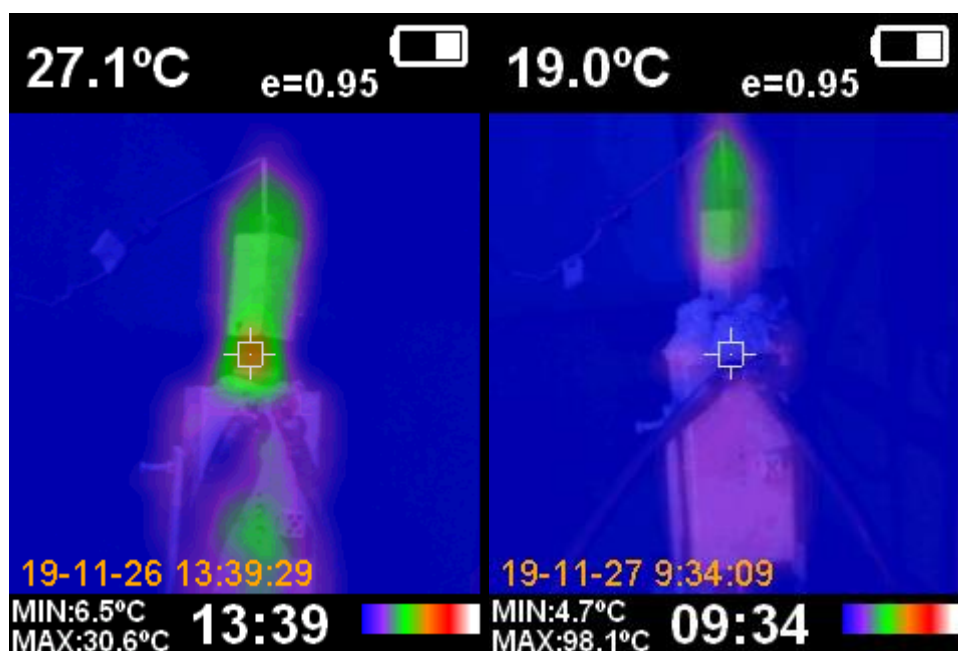


Рис. 8.16. Співставлення розрахункового значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу.

Відповідно до рис. 8.16 відслідковується динаміка співпадіння розрахункових та експериментальних даних. Середнє відхилення: 11 %, що свідчить про адекватність формули розрахунку.

На рис. 8.17 наведено тепловізорне вимірювання втрат теплоти при проходженні процесу піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу.



а

б



в

г

Рис. 8.17. Тепловізорне вимірювання втрат теплоти під час процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу: а, в – під час до додаткової теплоізоляції, г,д – після додаткової теплоізоляції.

Відповідно до рис. 8.17 було визначено основні втрати теплоти під час процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель

мікротвелу. Після додаткової теплоізоляції (рис. 95 г, д) основні втрати теплоти через отвір для термопари [325-327].

В Інституті газу НАН України запропоновано вдосконалення мікротвелу ядерного реактору [328].

Піровуглецеве покриття в МТ вирішують відразу кілька важливих завдань: запобігають виходу продуктів ділення в теплоносії, захищають керн від впливу теплоносія, підвищують механічну міцність МТ в цілому, зменшують дифузію і міграцію палива при високих температурах, захищають матрицю дисперсних композицій від радіаційних ушкоджень продуктами ділення, оберігають паливо від контакту з повітрям і вологою при технологічних операціях і сприяють більш рівномірному розподілу палива в матриці.

Кожен шар покриття виконує певну функцію:

-1-й шар (ВРyC – буферний шар з пористого піровуглецю) – створює об'єм, в якому збираються газові продукти ділення і CO/CO₂. Захищає 2-й шар від прямого впливу «гарячих» уламків ділення, α і β -випромінювання;

-2-й шар (ІРyC – внутрішній щільний піровуглецевий шар) – захищає керн від хлористого водню при нанесенні SiC -покриття, знижує можливе пошкодження SiC-продуктами ділення і CO/CO₂ при експлуатації;

-3-й шар (SiC – силовий шар із карбіду кремнію) – є основним силовим шаром, який утримує газові та тверді продукти ділення, зберігає більшу частину своїх властивостей при високих температурах;

-4-й шар (ОРyC – зовнішній щільний піровуглецевий шар) – забезпечує захист крихкого 3-го шару від пошкоджень при виробництві палива [19].

Здобувачем запропоновано вдосконалення мікротвелу ядерного реактору який містить паливну мікросферу та тришарове захисне покриття з низькощільного піровуглецю, з високощільного ізотропного низькотемпературного піровуглецю, з ізотропного низькощільного високотемпературного піровуглецю, а паливна мікросфера виконана з карбіду урану.

На рис. 8.18 схематично зображений мікрошліф мікротвелу.

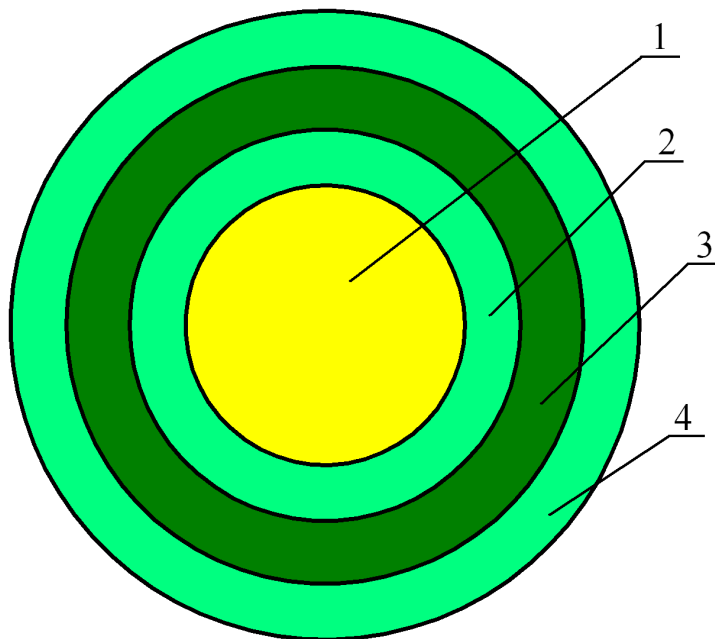


Рис. 8.18. Схема шліфу мікротвелу ядерного реактор запронована Інститутом газу НАН України

1- паливна мікросфера з карбїду урану, 2- перший захисного покриття шар з низькощільного піровуглецю, 3- другий шар захисного покриття з високощільного ізотропного низькотемпературного піровуглецю, 4- третій шар захисного покриття з ізотропного низькотемпературного піровуглецю.

Мікротвел працює наступним чином: у паливній мікросфері з карбїду урану 1 ініціюється ланцюгова ядерна реакція, яка призводить до виділення теплоти, перший шар піровуглецю 2 компенсує невідповідності коефіцієнтів лінійного термічного розширення між паливною мікросферою і наступними шарами, захищає другий піровуглецевий шар від пошкоджень осколками ділення ядерних матеріалів та слугує об'ємом для локалізації газоподібних продуктів ділення, другий шар піровуглецю 2 слугує основним дифузійним бар'єром для газоподібних продуктів ділення і деяких твердих продуктів ділення, третій шар піровуглецю 3 захищає внутрішні шари від механічних пошкоджень та виконує функцію бар'єру для твердих продуктів ділення.

Дана пропозиція дозволяє забезпечити більш високу щільність палива, що може при більш низькому збагаченні призводити до більших швидкостей

розширеного відтворення, більш короткого часу подвоєння та як наслідок більшій тривалості паливної кампанії завдяки підвищеній щільності паливної мікросфери. Додатково робоча температура паливної мікросфери суттєво нижча її граничному тепловому навантаженню, що призводить до потенційного збільшенню рівня безпечної роботи через більш низьке значення від'ємного ефекту Допплера завдяки вищій теплопровідності карбіду урану. Зменшується кількість газоподібних продуктів ділення у зазорі паливо-перший захисний шар та знижується тиск газу під захисним шаром завдяки кращим властивостям до утримання газоподібних продуктів ділення паливної мікросфери виконаної з карбіду урану у порівнянні з оксидним паливом.

8.5. Перспективи використання результатів досліджень для створення дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм.

У зв'язку з анексією Автономної республіки Крим Севастопольський національний університет ядерної енергії та промисловості залишився на території підконтрольній Російською Федерацією. Частка генерації атомної енергії в Україні складає більш ніж 56%, тому є необхідність у підготовці фахівців та проведенню наукових досліджень для даної галузі. Нині проходить відновлення Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості у м. Славутич Київської області під патронатом Таврійського Національного університету ім. В.І. Вернадського.

На території підконтрольній Російській Федерації залишився також навчально-дослідний ядерний реактор «ІР-100», тим самим позбавивши Україну підготовлювати фахівців на належному рівні та проводити дослідження у напрямках атомної енергетики.

Можливо у м. Славутич буде створення дослідницького ядерного реактору. Одним з перспективних видів реакторної установки яка може бути використана у створенні дослідницького реактору є технологія ядерного реактору з газовим теплоносієм (ВТГР). Робота над цим проектом розпочата

здобувачем спільно з Таврійським Національним університетом ім. В.І. Вернадського.

При роботі над дисертацію були розроблені основні засади технології нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу та технології високотемпературної очистки графіту у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром. Ці результати можуть бути використані при конструюванні дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм (Додаток Е) [329-333].

Висновки з розділу 8:

1. Запропонований та обґрунтований метод іммобілізації радіоактивної золи шляхом капсулювання піровуглецем.

2. У результаті проведених експериментів нанесено піровуглецеве покриття на золу вугільної ТЕЦ (модель золи ТВР). Термічний коефіцієнт корисної дії процесу піролізу метану с середньому складає 8 ...12 %. Прогнозована окупність проекту – 2 ...3 роки (Додаток Д).

3. Проведена оцінка радіаційно-захисних властивостей покритті, показано, що після покриття частинок золи піровуглецем іонізуюче β -випромінювання знизилося приблизно на 30 ...35 %, α - активність зменшилася на 28 %.

4. На підставі проведених досліджень було розроблено технологію виготовлення ущільнюючих елементів з терморозширеного графіту (графіт для якого попередньо одержували шляхом високотемпературної очистки у ЕТПШ) шляхом пресування напівпродукту – графітової фольги. Було досліджено фізико-хімічні характеристики вихідної графітової фольги та їх вплив на властивості готових виробів

5 При випробування дослідних зразків пресованих прокладок з ТРГ у основу якого був закладений очищений до високих ступеней чистоти природній 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.

6. Результати досліджень передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для можливого створення виробничої ділянки для виготовлення прокладок з ТРГ (Додаток Е).

7. Проведені експериментальні дослідження вказують на принципову можливість нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Одержані результати з нанесення піровуглецевого покриття також мають перспективу застосування у спец металургії (одержання високочистих карбідів та чистих елементів).

8. Запропоновано використовувати у якості паливної мікросфери мікротвелу карбід урану. У перспективі це може збільшити тривалість паливної кампанії, а також зменшити ступінь збагачення U^{235} .

9. Результати дисертаційної роботи, а саме технологія нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу та технології високотемпературної очистки графіту у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром можуть бути використані при конструюванні дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм (Додаток Ж).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі здійснено комплекс досліджень з розробки технологічних основ високотемпературних (600 ...3000 °С) 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 °С.

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 структуру піровуглецю, який був осаджений у ЕТПШ, 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 ($t = 1500 \dots 1600$ °С) 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 на 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 °С.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Высокотемпературные процессы и установки / А.П. Несенчук, В.Г. Лисиенко, В.И. Тимошпольский, В.А. Седнин, Ю.А. Малевич, В.Н. Романюк, А.В. Кочетков. Под общ. редакцией В.Г. Лисиенко. Минск. Высшая школа. 1988. – 320 с. [Текст]
2. Теплофизика безопасности атомных электростанций: монография / [А.А. Ключников, И.Г. Шараевский, Н.М. Фиалко и др.]. – НАН Украины, Ин-т проблем безопасности АЭС. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2010. – 484 с. – (Серия Теплофизика атомных электростанций). [Текст]
3. Теплофизика аварий ядерных реакторов: монография / [А.А. Ключников, И.Г. Шараевский, Н.М. Фиалко и др.]. – НАН Украины, Ин-т проблем безопасности АЭС. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2012. – 528 с. – (Серия Теплофизика атомных электростанций). [Текст]
4. Скалозубов В.И. Моделирование условий возникновения парогазовых взрывов при тяжелых авариях на АЭС с ВВЭР. / В.И. Скалозубов, И.Л. Козлов, А.А. Гудима // Ядерна та радіаційна безпека. № 1 (65). – 2015. – С. 13–15. [Текст]
5. Скалозубов В.И. Основы управления запроектными авариями с потерей теплоносителя на АЭС с ВВЭР / В.И. Скалозубов, А.А. Ключников, В.Н. Колыханов // Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины. – Чернобыль (Киев. обл.), 2010. – 400 с. [Текст]
6. Support provided by the SARNET in the Framework Programs of Research of the European Commission // Academic press is an imprint of Elsevir. – 2012. [Текст]
7. Максимов М.Т. Радиоактивные загрязнения и их измерение. / М.Т. Максимов, Г.О. Оджагов // Учеб. пособие. – М: Энергоатомиздат. – 1986. – 224 с. [Текст]

8. Rusinkevich A.A. The Anomalous Behavior of Cesium in Plutonium Microfuel / A.A. Rusinkevich, A.S. Ivanov // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RRCT-2013. – 2013. Москва, МИТХТ. Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RRCT-2013 (June 24-28, 2013, Moscow). MITHT Publisher. – 2013. P. 436. [Текст]

9. Иванов А.С. Кинетика выхода серебра из микротоплива с учетом эффекта ограниченной растворимости / А.С. Иванов, А.А. Русинкевич // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. – 2013. Вып. 4. С. 76-84. [Текст]

10. Ivanov A.S. Kinetics of Silver Release from Microfuel with Taking into Account the Limited-Solubility Effect / A. S. Ivanov, A. A. Rusinkevich // Physics of Atomic Nuclei. – 2014. Vol. 77. No. 14. P. 1677–1684. [Текст]

11. Гришанин Е.И. Антитеррористическое топливо для АЭС / Е.И. Гришанин // Атомная стратегия. – № 29. – 2007. – 42–44 с. [Текст]

12. Пономарев-Степной Н. Микротвэлами против ядерных катастроф и терроризма / Н.А. Пономарев-Степной, Е. И. Гришанин // Промышленные ведомости. – №4. – 2001. – 31–34 с. [Текст]

13. Филиппов Г.А. Исследование коррозионной стойкости и целостности оболочек микросферических топливных элементов из карбида кремния и пироуглерода применительно к условиям работы легководных реакторов АЭС при нормальных и аварийных режимах. / Г.А. Филиппов // Вопросы атомной науки и техники. – выпуск 25. – 2009. – С. 28–43. [Текст]

14. Перспективы развития микротвэлов в ВВЭР [Пономарев-Степной Н.Н., Кухаркин Н.Е., Хрулев А.А. и др.] Атомная энергия. –1999. –т. 86, вып. 6. – С. 443–449. [Текст]

15. Лозовецкий В.В. Гидро-механические и тепловые процессы в ядерных реакторах с микротвэльным топливом / В.В. Лозовецкий, В.Н. Крымасов. – М.: ВИНТИ РАН, 2003. – 326 с. [Текст]

16. Гришанин Е.И. Разработка математической модели для расчета параметров теплоносителя в тепловыделяющей сборке легководного реактора с микротвэлами / Е.И. Гришанин, Е.Е. Денисов, А.Я. Любин, Л.Н. Фальковский // Тяжелое машиностроение. – 1995. – № 9. – С. 11–20. [Текст]

17. Сорокин В. В. Гидравлика и теплообмен шаровых засыпок в условиях активной зоны водо-водяных ядерных реакторов с микротвэлами / В. В. Сорокин – Минск: Беларус. навука, 2010. – 192 с. [Текст]

18. ВВЭР с микротвэлами. – отчет ВНИИАМ № 27.6111.Д, М. – 2003. [Текст]

19. Русинкевич А.А. Термодинамические эффекты в переносе продуктов деления в микротопливе при глубоких выгораниях: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.03 / Русинкевич Андрей Александрович. – М. – 2016. – 135 с. [Текст]

20. Иванов, А.С. Проект: DE-GI03-00SF22008. Задание №03.01-14. Продукт №: №03.01-14F. Расчет вероятности разрушения покрытий, вызванного повышением давления ГПД и СО / Н.Е. Кухаркин, Н.Г. Кодочигов, В.М. Макаров, Ю.Г. Дегальцев, А.С. Иванов, И.Е. Голубев, И.А. Белов. – 2003. Российский Научный Центр “Курчатовский институт”. [Текст]

21. Petti, D.A. Overview and Status of the DOE Advanced Gas Reactor (AGR) Fuel Development and Qualification Program / D.A. Petti, J. Maki, J. Hunn, P. Pappano, C. Barnes, J. Saurwein, S. Nagley, J. Kendall, R. Hobbins // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – September, 2010. P. 62-66. [Текст]

22. Davenport, M.A. Preliminary Results of the Combined Third and Fourth Very High Temperature Gas-Cooled Reactor Irradiation in the Advanced Test Reactor, HTR2014-31092 / M.A. Davenport, A.J. Palmer, D.A. Petti // Proceedings of the HTR2014 Conference. – October 27-31, 2014. Weihai, China. [Текст]

23. Maki, J.T. AGR-1 Irradiation Experiment Test Plan, INL/EXT-05-00593, Rev. 3, Idaho National Laboratory (INL), October, 2009. [Текст]

24. Harp, J.M. Post-irradiation Examination and Fission Product Inventory Analysis of AGR-1 Irradiation Capsules / J.M. Harp, P.A. Demkowicz, S.A. Ploger // 6th International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology (HTR 2012). – October 28 - November 1, 2012. Tokyo, Japan [Текст]

25. Hunn, J.D. Detection and analysis of particles with breached SiC in AGR-1 fuel compacts, HTR2014-31254 / J.D. Hunn, C.A. Baldwin, T.J. Gerczak, F.C. Montgomery, R.N. Morris, C.M. Silva, P.A. Demkowicz, J.M. Harp, S.A. Ploger, I. van Rooyen, K.E. Wright // Proceedings of the HTR 2014 Conference. – October 27-31, 2014. Weihai, China. [Текст]

26. Проект экспериментальной модели тепловыделяющей сборки с микротвэлами, Agreement No. 1-07/99, 1099005864, Phase 11, Subitem 11b, отчет ВНИИАМ, М. – 2000. [Текст]

27. Исаев А.Н. Реактор с водным теплоносителем малой мощности с топливом на базе шариковых микротвэлов. / А.Н. Исаев. – Атомная техника за рубежом, 2007. – № 8, с. 14-20. [Текст]

28. Гурин В.А. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов / В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Выпуск 4 (76), Харьков. – 1999. – С. 13–31. [Текст]

29. Зеленский В.Ф. Материаловедческие аспекты создания тепловыделяющего блока на основе микротвэлов ВТГР для корпусного водоводяного реактора / В.Ф. Зеленский, В.А. Гурин, И.М. Неклюдов, Ю.Ф. Конотоп, Н.П. Одейчук, Б.П. Черный, М.П. Зейдлиц // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Выпуск 4 (76), Харьков. – 1999. – С. 40-48. [Текст]

30. Сорокин В. В. Гидравлика и теплообмен шаровых засыпок в условиях активной зоны водо-водяных ядерных реакторов с микротвэлами. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 192 с. [Текст]

31. Концепция исследовательских реакторов с шариковыми микротвэлами / П.И. Ананич, В.Т. Казазян, В.И. Кувшинов С.Н. Сикорин,

А.П. Ахрамович, В.П. Колос, А.А. Михалевич // Международная научно-техническая конференция: "Исследовательские реакторы в 21 веке», 20-23 июня 2006 г., Москва, НИКИЭТ

http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/050/43050886.pdf. [Электронный ресурс]

32. Уайэтт Л. М. Материалы ядерных энергетических установок / Уайэтт Л. М.. – М: Атомиздат. – 1979. – 256 с. [Текст]

33. Атомные станции малой мощности: новое направление развития энергетики: Т. 2 / под ред. акад. РАН А. А. Саркисова. — М. : Академ-Принт, 2015. – 387 с. [Текст]

34. Advances in Small Modular Reactor Technology Developments. – IAEA Advanced Reactors Information System (ARIS). – 2016. – 393 p. [Текст]

35. 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. Иванов, С.О. Иванов, 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. [Текст]

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

37. Toniolo, B. (2016). European Carbon and Graphite Association ECGA Annual Report 2014-2015. Bruxelles, Belgium: EGGA.

http://www.ecga.net/sites/default/files/pdf/ecga_ar_2014-15_draft-final.pdf.

[Электронный ресурс]

38. Jewell, S., Kimball S.M. (2017). Mineral commodity summaries 2017. Reston, U.S: U.S. Geological Survey. [Текст]

39. Olson, D. W. (2014). U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Graphite. Reston, US: U.S. Geological Survey. [Текст]

40. Keeling, J. (2017). Graphite: properties, uses and South Australian resources. *MESA Journal*, 84(3), 28-41. [Текст]
41. Siow, K. S. (2017). Graphite Exfoliation to Commercialize Graphene Technology, *Sains Malaysiana*, 46(7), 1047-1059. doi: 10.17576/jsm-2017-4607-06. [Текст]
42. Kalyoncu, R. S. (2000). U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Graphite. Reston, US: U.S. Geological Survey. [Текст]
43. Crossley, P. (2000). Graphite: high-tech supply sharpens up. *Industrial Minerals*, 398, 31-47. [Текст]
44. Василенко И.Я. Радиоактивный углерод /Василенко И.Я., Осипов В.А., Рублевский В.П.// Природа.1992. № 12. С. 59-65. [Текст]
45. Графит как высокотемпературный материал. - Сборник статей // пер. с англ. под. ред. К.П.Власова, М.: Мир. 1964. – 420с. [Текст]
46. Е.И. Жмуриков, И.А. Бубненко, В.В. Дрёмов, С.И. Самарин, А.С. Покровский, Д.В. Харьков. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск, 2013. – 193 с. [Текст]
47. Жмуриков Е. И. Графит в науке и ядерной технике / Е. И. Жмуриков, И.А. Бубненко, В.В. Дрёмов, С.И. Самарин, А. С. Покровский, Д. В. Харьков // Новосибирск, 2013. – 193 с. [Текст]
48. Доллежалъ Н.А., Емельянов И.Я. Канальный ядерный энергетический реактор / Н.А. Доллежалъ, И.Я. Емельянов// М.: «Атомиздат», 1980. – 208 с. [Текст]
49. Комир А.И. Графит как конструкционный материал ядерных энергетических систем IV поколения / А.И. Комир, Н.П. Одейчук, А.А. Николаенко, В.И. Ткаченко, В.А. Деревянко, О.В. Кривченко, А.Г. Шепелев // Вопросы атомной науки и техники. – 2016. №1(101). – С. 51 – 55. [Текст]
50. Барсуков, В. З., Хоменко, В. Г., Сеник, И. В., Черный, О. Ш. (2013). Литиевые батареи для применения на транспорте: современные проблемы и перспективы. *Вопросы химии и химической технологии*. № 4, 127-131. [Текст]

51. Moradi B., Botte G.G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), 123–148. doi: 10.1007/s10800-015-0914-0. [Текст]

52. Li J., Henry F., Feng Y. (2017, June). How to develop best carbon/graphite products for lead-carbon battery applications (Superior Graphite). Poster session presented at the 10th International conference on lead-acid batteries LABAT'2017, Golden Sands, Bulgaria. [Текст]

53. Elementenergy. (2012). Cost and performance of EV batteries (Final report for The Committee on Climate Change). Retrieved from Elementenergy website: <http://www.element-energy.co.uk>. [Электронный ресурс]

54. Войцеккер Э. Фактор четыре. Затрат – половина, отдача двойная [Текст] / Э. Войцеккер Э. Ловинс, Л. Ловинс : пер. с англ. – Новый доклад Римскому клубу. – М. : Академия, 2000. – 400 с. [Текст]

55. Бушуев Ю. Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. Справочник / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. – М. : Металлургия, 1994. – 128 с. [Текст]

56. Буря А.И. Углерод-углеродные композиты – получение, свойства и применение в электротермии / А.И. Буря, В.В. Байгушев, М. В. Бурмистр // Днепропетровск: изд. Федорченко О.О.. – 2012. – 132 с. [Текст]

57. Ажажа В. М. Углерод – углеродные композиты / В.М. Ажажа, В.А. Гурин, И.М. Неклюдов // Препринт. – Харьков: ХФТИ. – 2009. – 22 с. [Текст]

58. Алексеев Ю.С. Технологія виробництва ракетно-космічних літальних апаратів / Ю.С. Алексеев, О.Є. Джур, О.В. Кулик, Л.Д. Кучма // Днепропетровск : Арт-Пресс .– 2007 . – 477 с. [Текст]

59. Джур Є.О. Полімерні та композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці / Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, Т.А. Манько // Підручник .- К.: Вища освіта .– 2003.– 399 с. [Текст]

60. Фиалков А.С. Межслоевые соединения и композиты на их основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 709 с. [Текст]

61. Буланов И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов / И. М. Буланов, В. В. Воробей. – М. : Изд-во МВТУ им. Н.Э.Баумана, 1998. – 516 с. [Текст]
62. Бичков С.А. Технологія виробництва літальних апаратів із композитних матеріалів / С.А. Бичков, О.О. Гайдачук // Под ред.. В. Е. Гайдачука. – Харків : ІСДО . – 1995 .– 376 с. [Текст]
63. Колесников С.А. Углеродные композиционные материалы для высокотемпературного металлургического оборудования / С.А. Колесников // Металлург. – 1996. – № 2. – С. 18-22. [Текст]
64. Колесников С.А. Пиролитическая технология сборки жаростойких конструкций из углеродных материалов / С.А. Колесников, Г.А. Кравецкий // Металлург. – 1996. – № 8. – С. 31-34. [Текст]
65. Костиков В.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с. [Текст]
66. Миронова М.В. Нанодисперсный пироуглерод – основная добавка в формовочные смеси на базе речного песка. – Ползуновский альманах.– 2009. – № 3, Том 2. – С. 245–246. [Текст]
67. Гурин В.А. О некоторых возможностях газофазных методов для изготовления углерод-углеродных тепловых узлов для выращивания монокристаллов / В.А. Гурин, И.В. Гурин, Ю.Е. Мурин // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып.4 (76). – С. 46-55. [Текст]
68. Митюшов Е.А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов / Е. А. Митюшов, П. В. Гельдт, Р. А. Адамеску. – М. : Металлургия, 1992. – 145 с. [Текст]
69. Шурик А.Г. Технологические особенности изготовления деталей тепловых узлов из УУКМ / А.Г. Шурик, В.М.Бушуев, П.И.Панов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического

университета. Аэрокосмическая техника.- Пермь: 2013.– № 34.– С. 96-107.
[Текст]

70. Гаращенко Я.Н. Разработка конструкции имплантата позвонка грудного отдела позвоночника с применением углерод-углеродного композита / Я.Н. Гаращенко, Г.К. Крыжный, А.И. Попов, Е.Г. Белый / Сучасні технології в машинобудуванні. – 2016. – вип. 11. – С. 87-91. [Текст]

71. Синани И.Л. Углерод-углеродные материалы для ортопедии и травматологии / И.Л.Синани, А.Г.Шурик, Ю.К.Осоргин, В.М.Бушуев // Российский журнал биомеханики. – Изд. ПНИПУ: Пермь.– 2012. – Том: 16. – № 2. – С. 74-82. [Текст]

72. Зеленский В.Ф. Шаровые ТВЭЛы и ПЭЛы ВТГР [Текст] / В. Ф. Зеленский, В. А. Гурин, Ю. Ф. Конотоп и др // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 56-67. [Текст]

73. Curtin S., Gangi J. Fuel Cell Technologies Market Report 2016 / S. Curti, J. Gangi // Fuel Cell and Hydrogen Energy Association. 2017. Washington, D.C. – 55 p. [Текст]

74. “Government launches £2 million competition to promote roll-out of hydrogen-fuelled fleet vehicles” (2016) / Department for Transport of United Kingdom.

<https://www.gov.uk/government/news/government-launches-2-million-competition-to-promote-roll-out-of-hydrogen-fuelled-fleet-vehicles> [Электронный ресурс]

75. Hetzner Ch. Audi will lead fuel cell cars for VW Group /Automotive News Europe // 03.2016.

<https://europe.autonews.com/article/20160309/ANE/160309884/audi-will-lead-fuel-cell-cars-for-vw-group> [Электронный ресурс].

76. Сайт U.S. Department of Energy
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office> [Электронный ресурс].

77. Карбид кремния: технология, свойства, применения / Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С., Конакова Р.В., Лебедев А.А., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Поляков В.В., Светличный А.М., Чередниченко Д.И. / Под общей редакцией член-корр. НАНУ, д.ф.-м.н., проф. Беляева А.Е. и д.т.н., проф. Конаковой Р.В. – Харьков: «ИСМА». 2010. – 532 с. [Текст]

78. Пат. РФ № 2440956 С1. МПК С04В 33/56 (2006.01), С04В 35/573 (2006.01), F41H 5/00 (2006.01). Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора. / В.Ф. Харченко, В.А. Анискович, В.В. Ленский, И.С. Гавриков, В.А. Быков; Заявитель и патентообладатель – ООО Научно-производительное предприятие «АРМОКОМ-ЦЕНТР». – № 20100133558/03; заявл. 10.03.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 3. – 10 с. [Текст]

79. Муратов Р.Р., Чепурнов В.И. Дефектообразование в структуре rog-SiC/Si . – Книга тезисов IX международной конференции и VIII школы молодых ученых "Кремний-2012", Санкт–Петербург, 2012, 9–13 июля, С. 183. [Текст]

80. Латухина Н. Кремний и карбид кремния / Н. Латухина, В. Чепурнов, Г. Писаренко // Новые технологии. № 4 (00126). 2013. – С. 104-110. [Текст]

81. Madjour K. Silicon Carbide market update: From discrete devices to modules... / Technology & Market Analyst, Yole Développement. 2014. – 18 p. [Текст]

82. Некрасова Г.А., Парфенов Б.Г., Смирнов Ю.В., Пиляев А.С. Производство циркониевых сплавов и технические требования, предъявляемые к ним. // Атомная техника за рубежом, 1978, №3, с.17-27. [Текст]

83. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Обзор. /В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, К.А.

Линдт, А.П. Мухачев, Н.Н. Пипипенко // Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. – 89 с. [Текст]

84. MacDonald, P. (editor), "NGNP Point Design - Results of the Initial Neutronic and ThermoHydraulic Assessment During FY-03," INEEL/EXT-03-00870, Rev. 1, September 2003. [Текст]

85. Reynolds G.H., Janvier J.C., Kaas J.L., Morlevat J.P. "Irradiation Behavior of Experimental Fuel Particles Containing Chemically Vapor Deposited Zirconium Carbide Coatings," J. Nucl. Mater.. 1976. – № 62. – Р. 9. [Текст]

86. Косолапова Т.Я. Карбиды М.: Metallurgy. 1968. – 300 с. [Текст]

87. Палеха В. А. Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике / Палеха В.А., Гетьман А.А. // Литье и металлургия. 2017. № 3 (88). – С. 91 – 94. [Текст]

88. Рисованный В. Д. Бор в ядерной технике. / В. Д. Рисованный, А. В.Захаров, Е. П. Клочков, Т. М. Гусева // Димитровград: ФГУП "ГНЦ РФ НИИАР". 2003. – 345 с. [Текст]

89. Физическое материаловедение. Учебник для вузов: в 6 т. / под общей ред. Б. А. Калина. М.: МИФИ. 2008. – Т. 5. – 672 с. [Текст]

90. Прохоров В.И. Конструкционные материалы для ПЭЛОВ ПС СУЗ ВВЭР-1000 / В.И. Прохоров, В.Д. Рисованный, С.А.Кушманов // Вопросы атомной науки и техники. Серия Обеспечение безопасности АЭС. Выпуск 30 Реакторные установки с ВВЕР. 2011. – С. 5–15. [Текст]

91. Евсеев В.А. Закономерности выгорания изотопа ^{10}B в карбиде бора стержней аварийной защиты ядерных реакторов ВВЭР-1000 и БН-600. Дис. ... канд. ф.-м. наук. 01.04.07. Евсеев Леонид Александрович. – Ульяновск. – 2012. – 130 с. [Текст]

92. Годин Ю.Г. Карбидное ядерное топливо / Ю.Г. Годин, А.В. Тенишев // Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 68 с. [Текст]

93. 5 лет после аварии на "Фукусиме": как Япония решает проблему ядерных отходов.

<https://www.segodnya.ua/world/5-let-posle-avarii-na-fukusime-kak-yaponiya-reshaet-problemu-yadernyh-othodov-697957.html> [Электронный ресурс]

94. Arkadiusz Podniesiński: «Fukushima».

<https://www.podniesinski.pl/portal/fukushima/> [Электронный ресурс]

95. Радиоактивный грунт в Фукусиме начали перемещать в промежуточное хранилище.

<http://www.atomic-energy.ru/news/2015/03/30/55816> [Электронный ресурс]

96. Дезактивация Припяти: как территорию вокруг АЭС «отмывали» от радиации.

<https://mir24.tv/news/14294796/dezaktivaciya-pripyati-kak-territoriyu-vokrug-aes-otmyvali-ot-radiacii> [Электронный ресурс]

97. Основы ликвидации последствий аварий на радиационно-опасных объектах / В. И. Ушаков. – «Издательские решения», 2017. – 26 с. [Текст]

98. Антонова М.Ю. Реакции бронхо-легочной системы у ликвидаторов аварии на Чернобыльской АЭС в отдаленные сроки М.Ю. Антонова Медицина труда и промышленная экология. 2005. № 3. С. 8-13. [Текст]

99. Ключников А.А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. / А.А. Ключников, Э.М. Пазухин, Ю.М. Шигера, В.Ю. Шигера // Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с. [Текст]

100. Гринько А. М. Технологические основы переработки радиоактивных графит содержащих материалов / Гринько А. М., Токаревский В. В. // Материалы V Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (2–3 апреля 2008 года, г. Харьков). – Х. 2008. – С. 59-62. [Текст]

101. Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность: Учебное пособие. – СПб.: Издательство “Лань”, 2013. – с. 304. [Текст]

102. Ободовский И. М. Основы радиационной и химической безопасности: Учебное пособие. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2013. – с. 304. [Текст]

103. Хала Ир., Навратил Джеймс Д. Радиоактивность, ионизирующее излучение и ядерная энергетика: Пер. С англ./ Под ред. Б. Ф. Мясоедова, С. Н. Калмыкова. – М.: Издательство ЛКИ, 2013. – с. 432. [Текст]
104. Radioactive Elements in Coal and Fly Ash. United States Geological Survey.
<http://pubs.usgs.gov/fs/1997/fs163-97/FS-163-97.html> [Электронный ресурс]
105. Amin Y.M., “Radionuclide emissions from a coal-fired power plant” / Y.M. Amin, Ud. Kh. Mayeen, A.K. Shyen, R.H. Mahat, R.M. Nor, D.A. Bradley / Journal of Radiation and isotopes // № 80. 2013. – P.109-116. [Текст]
106. Даваасурэн Д., Воздействие на окружающую среду зольного хранилища тепловой электростанции на примере Монголии / Д. Даваасурэн, С.Чонохуу, О. Бямба, Б. Доржсурэн, Б. Ганхурэл, Х. Ганхуяг, Т. Гэрэлмаа // Молодой ученый. – 2015. – №22. – С. 63-70. [Текст]
107. Lu X., Jia X., Wang F. Natural radioactivity in coal and its by-product in the Baoji coal- fired power plant China. Journal of Current Sciences. 2006. № 91. P. 1508. [Текст]
108. Юдович Я.С., Кетрис М. П. Уран в улях / Я.С. Юдович, М.П. Кетрис // Сыктывкар. Коми научный центр Уро РАН. 2001.– 84 с. [Текст]
109. Суханов Р.А., Сидорова Г.П. Проблемы использования углей с повышенной радиоактивностью // Горный журнал. 2009. № 2. С. 43-45. [Текст]
110. Исхаков Х.А., Счастливцев Е.Л., Кондратенко Ю.А., Лесина М.Л. Радиоактивность углей и золы // Кокс и химия. 2010. № 5. С. 41-45. [Текст]
111. Мауричева Т.С. Количественная оценка поступления радионуклидов в окружающую среду при работе угольных ТЭЦ (на примере ТЭЦ-1 г. Северодвинска) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва. 2007. – 20 с. [Текст]
112. Mehade Hasan M. Measurement of Natural Radioactivity in Coal, Soil and Water Samples Collected from Barapukuria Coal Mine in Dinajpur District of

Bangladesh / M. Mehade Hasan, M.I. Ali, D. Paul, M.A. Haydar, M.A. Islam // Journal of Nuclear and Particle Physics. 2013. vol. 3, № 4, P. 63-71. [Текст]

113. Mehade Hasan M. Natural Radioactivity of Feed Coal and Its byproducts in Barapukuria 2×125 MW Coal Fired Thermal Power Plant, Dinajpur, Bangladesh / M. Mehade Hasan, M. I. Ali, D. Paul, M. A. Haydar, M.A. Islam // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 5, № 6. – P. 32–38. [Текст]

114. Гурин И.В. О возможности использования пироуглеродной матрицы для обратимой иммобилизации радиоактивных отходов / И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Ю. Саенко, В.В. Гуйда, Е.В. Гурина // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2013. №5 (87). – С. 74-78. [Текст]

115. Сімейко К.В. Енергоефективна технологія одержання матеріалів електротермічним піролізом вуглеводневих газів: дис. ... кандидата техн. наук. 05.14.06. Сімейко Костянтин Віталійович. – К. 2014. – 226 с. [Текст]

116. Гурин И. В. Чистота графитовых и углеродных композиционных материалов./ И. В. Гурин, Т.С. Яковицкая, О.Г. Капленко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2011. № 2(132/97). – С. 132-136. [Текст]

117. Федоров С.С. Розвиток наукових основ створення високотемпературних агрегатів з електротермічним киплячим шаром для очищення вуглецевих матеріалів: дис. ... доктора техн. наук. 05.14.06. Федоров Сергій Сергійович. – Дніпро. 2018. – 302 с. [Текст]

118. Lee S., Kang D., & Roh J. Bulk graphite: materials and manufacturing process. Carbon letters. 2015. №16 (3). – P. 135-146. doi:10.5714/cl.2015.16.3.135. [Текст]

119. Black rock mining limited (2016). Thermal processing achieves up to 99.99994% purity of Mahenge graphite concentrates. <http://www.blackrockmining.com.au>. [Електронний ресурс]

120. Xie W. Fixed Carbon Content and Reaction Mechanism of Natural Microcrystalline Graphite Purified by Hydrochloric Acid and Sodium Fluoride /

W. Xie, Z. Wang, J. Kuang, H. Xu, S. Yi, Y. Deng, T. Cao, Z. Guo // International Journal of Mineral Processing. 2016. № 155. – P. 45-54. doi 10.1016/j.minpro.2016.08.002. [Текст]

121. Брагина В.И., Бакшеева И.И. Разработка технологии обогащения графитовых руд. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2012. №9. – С. 133-137. [Текст]

122. Беляев С.В., Королева Г.А., Лыткина С.И., Мамина Л.И., Гильманшина Т.Р. Перспективные способы подготовки литейных графитов. Журнал Сибирского федерального университета. Инженерия и Технологии. 2014. № 4 (7). – С. 462–466. [Текст]

123. Syarifuddin F., Florena F.F., Hanam E.S., Trisko N., Kustiyanto E., E., Arinton G. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). AIP Conference Proceedings: 2nd Padjadjaran International Physics Symposium 2015. 2016. – P. 1712(1). doi:10.1063/1.4941905. [Текст]

124. Thi H.T., Hong N.D. Sulfuric Acid Leaching Process for Producing High Purity Graphite from 92.6% C to 98% C. World Journal of Research and Review. 2017. №5(1). – P. 23-26. [Текст]

125. Peng W., Qiu Y., Zhang L., Guan J., & Song S. Increasing the Fine Flaky Graphite Recovery in Flotation via a Combined Multiple Treatments Technique of Middlings. Minerals. 2017. № 7(11). – P. 208. doi:10.3390/min7110208. [Текст]

126. Ding S.F., & Niu Y.P. (2013). Research on Purification Technics of some Flake Graphite. Advanced Materials Research. № 119. – P. 753-755. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.753-755.119. [Текст]

127. Олійник М.О., Макачова А.І. Удосконалення технології збагачення графітової сировини Заваллівського родовища. Гірничий вісник. 2014. № 97. – С. 210-215. [Текст]

128. Hayes T. (November 2016). Graphite for batteries (Edison Report). Retrieved from Seneca Global Income & Growth Trust.

<http://www.edisoninvestmentre-search.com>. [Електронний ресурс]

129. Coosa Graphite Project. (n.d.). Retrieved February 20, 2018.

<http://alabamagraphite.com/coosa-graphite-project>. [Електронний ресурс]

130. Gubinskiy M.V., Fedorov S.S., Livitan N.V., Gogotsi A.G., Barsukov I.V., Rohathi U. (2013). Analysis of Energy Efficiency of Furnaces for High Temperature Treatment of Carbon Materials. Metallurgical and Mining Industry, № 5(2). – P. 71-76. [Текст]

131. Zaghib K., Songb X., Guerfia A., Rioux R., Kinoshita K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. Journal of Power Sources, 2003. № 119-121. – P. 8-15. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00116-2. [Текст]

132. Лакомский В.И. Электрические и электроконтактные свойства электродного термоантрацита. Киев: Академперіодика. 2008. – 105 с. [Текст]

133. Петров Б.Ф. Энергосбережение при производстве электродного термоантрацита. Киев: Экотехнология. 2006.– 144 с. [Текст]

134. Gasik M.M., Gasik M.I., Urazlina O.Yu., Kutuzov S.V. Modelling and optimisation of anthracite treatment in an electrocalcinator. Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future, Helsinki, June 6-9. 2010. – P. 339-348. [Текст]

135. Patent USA № US568323A. C04B35/532 Manufacture of graphite / E.G. Acheson // U.S. Patent Office. Application date: 27.12.1895. Publication date: 29.09.1896. [Текст]

136. Ragan S., Marsh H. Science and technology of graphite manufacture. Journal of Materials Science. 1983. №18(11). – P. 3161-3176. doi:10.1007/bf00544139. [Текст]

137. Форись С.Н., Федоров С.С., Губинский М.В. Математическое моделирование шахтных известково-обжиговых печей. Системні технології: Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. 2008. №2. – С. 98-104. [Текст]

138. Форись С.Н., Федоров С.С., Федоров О.Г. Исследование влияния турбулентной диффузии газа на работу шахтных известково-обжиговых печей. Інтегровані технології та енергозбереження: щоквартальний науково-практичний журнал. 2008. №2. – С. 146-150. [Текст]

139. Федоров С.С., Форись С.Н., Хейфец Р.Г., Губинский М.В., Усенко А.Ю., Ковпак А.Г., Агаджанян А.В. Исследование процессов смесеобразования в шахтных известково-обжиговых печах. Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика: Збірник наукових праць. 2010. №2. – С. 184-197. [Текст]

140. Chng E.L., Poh H.L., Sofer Z., & Pumera M. Purification of carbon nanotubes by high temperature chlorine gas treatment. Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. № 15(15). – P.5615. doi:10.1039/c3cp50348h. [Текст]

141. Purification Furnaces. Retrieved February 20, 2018, <http://www.tevtechllc.com/graphite-purification.jsp>. [Електронний ресурс]

142. Syarifuddin F., Florena F. F., Hanam E. S., Trisko N., Kustiyananto E., E., Arinton G. (2016). Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). AIP Conference Proceedings: 2nd Padjadjaran International Physics Symposium 2015,1712(1). doi:10.1063/1.4941905. [Текст]

143. Thi H.T., Hong N.D. Sulfuric Acid Leaching Process for Producing High Purity Graphite from 92.6% C to 98% C. World Journal of Research and Review. 2017. № 5(1). – P. 23-26. [Текст]

144. Олейник Т.А, Дзюба О.И., Харитонов В.Н., Кулаков Е.В. Химическое обогащение графит содержащих продуктов. Наукові праці Донецького національного університету, 2008. № 15(131). – С. 139-151. [Текст]

145. Коробко Д.І., Хоменко В.Г., Барсуков В.З. Макеева І.С. Вплив домішок та методологія їх визначення в графіті як в активному матеріалі літій-іонних джерел струму. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія: Технічні науки. 2015. №3. – С. 220-226. [Текст]

146. Canadian Patent № CA2163221C. / Lalancette, J.-M. // 2001.Canadian Intellectual Property Office. [Текст]

147. The Future of North American Graphite Production. (n.d.). Retrieved February 20, 2018.

<http://northerngraphite.com>. [Электронный ресурс]

148. Patent USA № US5419889A. Method for manufacturing high purity graphite material. C01B32/215 / T. Matsumoto, T. Hoshikawa // Applicant and patent holder: Toyo Tanso Co Ltd. Application date: 14.12.1994. Publication date: 30.05.1995 U.S. Patent Office. [Текст]

149. Gupta C. K. and Sathiyamoorthy D. Fluid Bed Technology in Materials Processing. New York: CRC Press LLC, 1999. – 512 p. [Текст]

150. Бородуля В.А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое. Минск: Наука и техника, 1973. – 176 с. [Текст]

151. Малиновский А.И. Локальная проводимость кипящего слоя, состоящая из электропроводящих частиц / А.И. Малиновский, О.С. Рабинович, В.А. Бородуля, А.Ж. Гребеньков, А.М. Сидорович // Инженерно-физический журнал, 2012, т.85, № 2 – С. 239-245. [Текст]

152. Кожан А.П., Махорин К.Е., Гориславец С.П. Электросопротивление кипящего слоя графитовых частиц. Инженерно-физический журнал. 1968. № 15(4). – С. 648-652. [Текст]

153. US Patent №,US4160813A / R.F. Markel, W.M. Goldberger // 1979. U.S. Patent Office. [Текст]

154. Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. Уфа: ГУП ИНХП РБ. 2010. – 180 с. [Текст]

155. European Patent № EP 0274165B1. / W.M. Goldberger, P.R. Carney, A.K. Reed // 1988. Munich, Germany: European Patent Office. [Текст]

156. Patent USA № US20050062205A1 / M. Zak, W.Harrison, J. Doninger // 2005. U.S. Patent Office. [Текст]

157. Chudnovsky Ya., Kozlov A. (2013). Development and Testing of the Advanced CHP System Utilizing the Off-Gas from the Innovative Green Coke Calcining Process in Fluidized Bed. (Report No. DE-EE0000434). Des Plaines, IL, US: Gas Technology Institute.

<https://www.osti.gov/servlets/purl/1123883>. [Электронный ресурс]

158. Kozlov, A., Chudnovsky, Y., Khinkis, M., Yuan, H., & Zak, M. (2014). Advanced Green Petroleum Coke Calcination in an Electrothermal Fluidized Bed Reactor. EPD Congress 2014. P. 45-53. doi: 10.1002/9781118889664.ch6. [Текст]

159. Федоров С.С., Губинский М.В., Форись С.Н. Выбор размеров рабочего пространства электротермических печей кипящего слоя для переработки углеродных материалов. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2014. № 4. – С. 87-90. [Текст]

160. Fedorov S.S., Gubinskii M.V., Foris S.N. Mathematical Simulation of the Structural Properties of Packed and Fluidized Beds. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2016. № 89(3). – P. 627-635. [Текст]

161. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / П.А. Теснер. – М.: Химия, 1972. – 321 с. [Текст]

162. Степанов Ю.Б. Образование и удаление отложений пироуглерода (графита) в коксовых печах / Ю.Б. Степанов, Н.А. Беркутов, В.Н. Круглов // Кокс и химия. – 2001. – № 8. – С. 18–26. [Текст]

163. Теснер П.А. Кинетика образования пироуглерода / П.А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – 111–118 с. [Текст]

164. Городецкий А.Е. Структура тонких плёнок пироуглерода при термическом разложении метана / А.Е. Городецкий, П.А. Теснер // Доклады АН СССР. – 1972. – Т.203, № 2. – С. 402–405. [Текст]

165. Арефьева Э.Ф. Кинетика образования пироуглерода из метана и ацетилена при температуре выше 1000 °С / Э.Ф. Арефьева, И.С. Рафалькес, П.А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1977. – №5. – С. 113–116. [Текст]

166. Теснер П.А. О причинах нарушения кинетики первого порядка процесса образования пироуглерода из метана / П.А. Теснер, Т.В. Текунова,

Т.Д. Снигирева // Химия твердого топлива. – 1980.– №4. – С. 114–119.
[Текст]

167. Скачков В.А. Научно-технические основы формирования функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода. дис. ... докт. техн. наук. 05.16.06 / Скачков Виктор Алексеевич. – Запорожье, 2018. – 392 с. [Текст]

168. Магарил Р.З., Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. / Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1973. – 144 с. [Текст]

169. Laferve R.L. A model of pyrocarbon and its deposition mechanism / R.L. Laferve // Carbon. 76.2. Int. Kohlenstofftag, Baden-Baden. – 1976. – P. 521–524. [Текст]

170. Марьясин И.Л. Переработка природного газа / И.Л. Марьясин, П.А. Теснер // Труды ВНИИГАЗ. – 1961. – вып. 12 (20). – С. 195. [Текст]

171. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов/ Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1970. – 215 с. [Текст]

172. Бушуев В.М. Кинетика объемного насыщения пироуглеродом пористой углеродной среды / В.М. Бушуев, Я.В. Лямин, И.Л. Синани // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – №1. – С. 121–124. [Текст]

173. Pat. 6274191 USA, C23C16/442, C23C14/52, B01J8/24. Precise regulation of pyrocarbon coating / M. R. Emken; Applicant and patent holder: Medtronic, Inc. – № 08/206,973; applic. date: 7.03.1994; publ. date: 14.08. 2001. [Текст]

174. Пат. РФ №2199608, МПК C17, C23C. Способ получения углеродосодержащих покрытий / М.В. Воробьева; А.В. Елютин; Л.С. Иванов; В.В. Митин; И.В. Петрусевич // Заявник та патентовласник: Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности; Московский государственный институт стали и сплавов

(технологический университет). – заявка № 2001106310/02; заявл. 05.03.2001; опубл. 27.02.2003. [Текст]

175. Елютин А.В. Получение покрытий на основе пироуглерода методом водородного восстановления тетрахлорида углерода / А.В. Елютин, М.В. Воробьева // Доклады Академии наук.– 1999. – т. 369, №1. – С.61–63. [Текст]

176. Пат. 2149215 РФ, МПК C23C16/26. Способ получения слоев пироуглерода. А.В. Елютин; Л.С. Иванов; М.В. Воробьева; В.В. Митин; Т.В. Симонова; И.В. Петрусевич; В.В. Чинаров; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности; Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет). – № 98113173/02; заявл. 03.07.1998; опубл. 20.05.2000. [Текст]

177. Хомкин К. А. Экспериментальные исследования в обоснование технологии комплексной переработки органических отходов и природного газа в водород и углеродные материалы. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук.: 05.14.01 / Хомкин Константин Александрович. – М., 2005. – 141 с. [Текст]

178. Фиалков А.С. Пирографит, получение, структура, свойства / А.С. Фиалков, А.И. Бавер, Н.М. Сидоров, М.И. Чайкун, С.М. Рабинович // Успехи химии. – 1965. –Вып.1. – С. 134 –137. [Текст]

179. Becker A.K. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime / A.K. Becker, K.J. Huttinger // Carbon. – 1998. –Vol.36, №3. – P. 201–211. [Текст]

180. Becker A.K. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime / A.K. Becker, K.J. Huttinger // Carbon. – 1998. – Vol.36., №3. – P. 213–224. [Текст]

181. Becker A.K. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon V. Influence of reactor volume/deposition surface area ratio / A.K. Becker, K.J. Huttinger // Carbon . – 1998. – Vol.36., №3. – P. 225–232. [Текст]

182. Mirosław Dors, Helena Nowakowska, Mariusz Jasiński, Jerzy Mizeraczyk Chemical Kinetics of Methane Pyrolysis in Microwave Plasma at Atmospheric Pressure // Plasma Chemistry and Plasma Processing. Volume 34, Issue 2, 2014. – P. 313–326. [Текст]

183. Maryam Younessi-Sinaki, Edgar A. Matida, Feridun Hamdullahpur Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane // International journal of hydrogen energy. № 34 (2009). – P. 3710–3716. [Текст]

184. Cho Young-Gil, Choi Kyong-Hoon, Kim Young-Rok, Lee Sung-Han Kinetic investigation of oxidative Methane pyrolysis at high CH_4/O_2 ratio in a quartz flow microreactor below 1073 K // Bull. Korean Chem. Soc. 2008, Vol. 29, №8. – P. 1609. [Текст]

185. Jasirnski M, Dors M, Mizeraczyk J. Production of hydrogen via methane reforming using atmospheric pressure microwave plasma // J Power Sources 181. 2008. P. 41–45. [Текст]

186. Lee D.H., Kim K.T., Song Y.H., Kang W.S., Jo S. Mapping plasma chemistry in hydrocarbon fuel processing processes // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2013. Volume 33. P. 249–269. [Текст]

187. Стрельцов И.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Мельгунов М.С. Синтез углеродных наноматериалов из углеводородного сырья на катализаторе Ni/SBA-15 // Химия в интересах устойчивого развития. № 22. 2014. С. 187–194. [Текст]

188. Курбаков С.Д. Углеродные фазы, образующиеся при пиролизе газообразных углеводородов в реакционном объеме аппарата кипящего слоя. Неорганические материалы. – 2009. - том 45, № 1. - С. 26-37. [Текст]

189. Курбаков С.Д. Влияние площади поверхности псевдоожиженного слоя на скорость осаждения пироуглерода / С.Д. Курбаков, А.С. Чернишов,

В.В Тесленко // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т.63, №7. С. 1589–1590.
[Текст]

190. Berbis N.K.. Synthesis and Investigation of Porous Pyrocarbon – Modified Silicas/ N.K. Berbis, Yu.S. Nikitin., A.A. Pyatygin, N.K. Shoniya // J. Chromatogr. – 1986. – V. 364. – P. 409–424. [Текст]

191. Grace J. Hydrogen Production in Fluidized Beds with In-Situ Membranes/ J. Grace, S. Said, C. Elnashaie, J. Lim // Int. J.Chtm. React. – 2005. – V.3. Article A41 – P. 52–55. [Текст]

193. Гурин В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы фрикционного назначения / В.А. Гурин, И.В. Гурин, И.М. Неклюдов, С.Г. Фурсов // Порошковая металлургия. – 2001. – №3/4. – С. 1-7. [Текст]

194. Pat. 6596084 B1 USA, B01J 8/08. Pyrolytic carbon coating apparatus having feed gas actuator / Nandkishor G. Patke; Applicant and patent holder: Medicalcv, Inc. – №09/573,479; applic. date: 19.05.2000; publ. date: 22.07.2003. [Текст]

195. Евланов С.В. Исследования механизма образования пироуглерода из метана / С.В. Евланов, Н.В. Лавров // Химия твердого топлива. – 1976. – № 6. – С. 82–84. [Текст]

196. Богомолов В.А. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдоожиженном слое / В.А. Богомолов, А.П. Кожан, Б.И. Бондаренко, А.И. Ховакко, К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 5. – С. 36–40. [Текст]

197. Сімейко К.В. Теплові характеристики реактору для одержання капсульованого піровуглецем кварцевого піску при проходженні процесу піролізу метану / К.В. Сімейко // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – 2013. – № 4. – С. 119–123. [Текст]

198. Simeiko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon / K. Simeiko // Proccedings of the National Aviation University. – 2014. – №2. – P.131-135. [Текст]

199. 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. [Текст]
200. Берзан В.П., Анисимов В.К. О физико-энергетических процессах при электролитическом разложении воды. Проблемы региональной энергетики. №1. 2006. С. 87–97. [Текст]
201. Hydrogen production and storage R&D priorities and gaps. OECD/IEA, 2005. – 36 p. [Текст]
202. Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Бахин А.Н., Ибрагимова А., Славнов Ю.А. "Разработка новой элементной базы для щелочных электролизеров воды" // Естественные и технические науки. М. – 2011 г. – № 6. – С. 75-79. [Текст]
204. Пат. України 35677 Спосіб підвищення ефективності електролізу МПК: C25B 1/00 / С.А. Русаков; заявник і патентовласник: ВАТ «Хартрон». – № u201807114; заявл. 22.05.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. №18. – 2 с. [Текст]
205. Пат. РФ 2501890С1 МПК Y02E60366 Электролизер для получения водорода и кислорода из воды / В.В. Баранников, К.Г. Большаков, Д.Г. Кондратьев, А.В. Потанин, Е.Г. Шихов // заявитель и собственник: ОАО «Уральский электрохимический комбинат». – № 2012119503А; заявл. 11.05.2012; опубл. 20.12.2013; – 5 с. [Текст]
206. Ramato Ashu Tufaa, Jaromír Hnáta, Michal Němečka, Roman Kodýma, Efrem Curciobc, Karel Bouzeka Hydrogen production from industrial wastewaters: An integrated reverse electrodialysis - Water electrolysis energy system. Journal of Cleaner Production. 2018. Volume 203. – P. 418-426. [Текст]
207. Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Удрис Е.Я., Кулешов В.Н., Бахин А.Н. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды. Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т.12. – №2 (21). – С. 51–58. [Текст]

208. Haotian Wang, Hyun-Wook Lee, Yong Deng, Zhiyi Lu, Po-Chun Hsu, Yayuan Liu, Dingchang Lin & Yi Cui Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. Nature communications. 2015. Macmillan Publishers Limited. – 8 p. [Текст]

209. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> [Электронный ресурс]

210. Yaser Khojasteh, Salkuyeh Bradley A. Saville Heather L. MacLean Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, Issue 30. – P. 18894-18909. [Текст]

211. Gary J. Stiegela, Massood Ramezanb Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future International Journal of Coal Geology. 2006. Vol. 65, Issues 3–4, – P. 173-190. [Текст]

212. Xing L. Yan, Ryutaro Hino Nuclear Hydrogen Production Handbook. Taylor and Francis Group LLC. 2011. – 433 p. [Текст]

213. Пат. РФ №2277138 МПКС25В1/04 (2006.01) Устройство для получения водорода и кислорода / Ф.М. Канарев, А.И. Тлішев // Заявник та патентовласник: Кубанский Государственный аграрный университет. Заявл.: 02.02.2004; опубл.: 27.05.2006. [Текст]

214. Жадановский Н.Б. Получение водорода высокой чистоты на никель-медном катализаторе. / Сборник научных трудов «Получение водорода из углеводородного сырья». К. «Наукова думка». 1979. – С.165-170. [Текст]

215. Гунько Б.М. Полупромышленное испытание процесса паровой конверсией природного газа в кипящем слое катализатора под давлением. / Б.М. Гунько, М.Х. Сосна, Б.Д. Агранат, А.Н. Прокопенко, В.Н. Ненахова, П.К. Фишбейн, Е.Г. Блюмштейн. / Сборник научных трудов «Получение водорода из углеводородного сырья». К. «Наукова думка». 1979. – С.123-133. [Текст]

216. Брун-Цеховой А.Р. Об особенностях конверсии углеводородов в кипящем слое под давлением / А.Р. Брун-Цеховой, Я.Р. Кацобашвили, Б.К. Ильенко, В.Ф. Стадник // Каталитическая конверсия углеводородов. – 1974. Вып.1. – С. 73-78. [Текст]

217. Брун-Цеховой А.Р. Некоторые характеристики промышленной установки получения водорода конверсией в кипящем слое с подводом тепла твердым теплоносителем / А.Р. Брун-Цеховой, Я.Р. Кацобашвили, С.С. Курдюмов, Б.К. Ильенко, В.Ф. Стадник, С.И. Журавлев, М.Д. Зицер, А.В. Грибанов, С.М. Мельников, А.Д. Ярославцев // Сборник научных трудов «Получение водорода из углеводородного сырья». К. «Наукова думка». 1979. – С.114-123. [Текст]

218. Дубинин А.М., Щеклеин С.Е., Тупоногов В.Г., Лабинцев Е.С. Автотермическая воздушная конверсия метана / «Альтернативная энергетика и экология». 2016. № 15-18 (203-206). – С. 87–95. [Текст]

219. Зырянова М.М. Каталитическая конверсия углеродного сырья в топливо для энергоустановок / М.М. Зырянова, С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, Ю.И. Амосов, П.В. Снытников, В.А. Кириллов, В.А. Собянин // Катализ в промышленности. 2013. № 3. – С. 22–27.[Текст]

220. Paunovic V., Zichittella G., Moser M., Amrute A.P., Perez-Ramirez J., Catalyst design for natural-gas upgrading through oxybromination chemistry, Nat. Chem.. 2016. №8. – P 803–809. [Текст]

221. Gur T.M., Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas, Prog. Energ. Combust.. № 54. 2016. – P. 1-64. [Текст]

222. Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2005. № 2. – С. 26–32. [Текст]

223. Igumnov V.S. Technical and technological methods of realization of steam catalytic conversion of natural gas with a methane-water proportion close to

stoichiometric ratio // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterial, NATO security science series – A: Chemistry and Biology. The NATO Programmer for Security through science. 2007. P. 555–561. [Текст]

224. Игумнов В.С., Визель Я.М. Каталитическая конверсия углеводородов в обогреваемой трубке при отношении пар/газ близком к стехиометрическому// Катализ в промышленности. 2010. № 6. – С. 34–40. [Текст]

225. Шафиров А., Хамроев Ф.Б. Исследование кинетики реакции конверсии метана со смесью водяной пар – двуокись углерода // Доклады академии наук республики Таджикистан. 2010. Т. 53, № 12. – С. 936–940. [Текст]

226. Pat. US № 2,389,636 C01B 31/00 (20060101) Cracking hydrocarbon gases and vapor / C.F. Ramseyer // Applicant and patent holder: C.F. Ramseyer. Appl. date: 19.10.1943; Publ. date: 27.11.1945. [Текст]

227. Pat. US № 2,600,078 C04B 35/52 (20060101); C10B 55/06 (20060101); C10B 55/00 (20060101); F28C 3/14 (20060101); F28C 3/00 (20060101) Heat transfer pebble / A.H. Schutte // Appl. date: 25.08. 1948; Publ. date: 10.06.1952. [Текст]

228. Pat. US № 5,486,216 C10L 5/32 Coke having its pore surfaces coated with carbon and method of coating/ Y. Shigeno, J.W. Evans // Applicant and patent holder: The Regents of the University of California, Oakland, Calif. Appl. № 370,215. Appl. date: 4.06.1992; Publ. date: 6.01.1995. [Текст]

229. Pat. US № 6,670,058 B01J 19/24 (20060101); B01J 8/38 (20060101); B01J 8/24 (20060101) Thermocatalytic process for CO₂-free production of hydrogen and carbon from hydrocarbons / Muradov, Z. Nazim // Applicant and patent holder: University of Central Florida Appl. № 09/824,437. Appl. date: 2.04.2001; Publ. date: 30.12.2003. [Текст]

230. Pat. US № 3,264,210 C01B 3/30 (20060101); C01B 3/00 (20060101); C10B 55/10 (20060101); C10B 55/00 (20060101) Fluid bed process to produce

coke and hydrogen / R.H. Waghorne, V.M. Byron // Appl. date: 27.12.1963; Publ. date: 02.08.1966. [Текст]

231. Pat. US № 2,799,640 B01J 8/24 (20060101); B01J 8/42 (20060101); B01J 19/08 (20060101) Spark discharge activated chemical reactions / E.F. Pevere / Appl. date: 31.12.1953; Publ. date: 16.06.1957. [Текст]

232. Pat. US № 3,259,565 C10G 9/00 (20060101); C10G 9/32 (20060101) Fluidized bed coking process / C.N. Kimberlin // Appl. date: 26.03.1963; Publ. date: 5.06.1966. [Текст]

233. Пат. України № 112778, МПК C01B 3/28 (2006.01), C01B 31/02 (2006.01) C01B 3/30 (2006.01) / Х-Юр. Маас, Ф. Гьоке, От. Маххаммер, М. Гуцманн Маркус, К. Шнайдер, В. Хортмут, Ан. Боде, Д. Клінгер, М. Керн, Г. Коліос // Заявник та власник: Лінде акцієнгезельшафт, БАСФ СЕ. Заявл. 05.07.2012, опубл. 25.10.2016. № заявки: а 2014 01039. Бюл.№ 20. [Текст]

234. British Patent № 17911 Synthese von SiC während des Schmelzprozesses. von Kohlenstoff und Aluminiumsilikaten.1892. [Текст]

235. Lely J.A. Darstellung von einkristallen von siliziumcarbid und beherrshing von art und mende der eingebeunten verun-reininungen // Ber.Dt.Keram.Ges. – 1955. – 32. – P. 229–231. [Текст]

236. Волкович В. А. Metallurgiya urana i tekhnologiya ego soedineniy: kurs lektsiy : v 3 ch. / В. А. Волкович, А. Л. Смирнов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – Ч. 3. – 140 с. [Текст]

237. Алексеева Т.И. Производство карбида циркония: современное состояние, доминирующие тенденции, технологические и экономические прогнозы / Т. И. Алексеева, Г. В. Галевский, В. В. Руднева, С. Г. Галевский // Вестник Российской Академии естественных наук. Западно-Сибирское отделение. – Новокузнецк, 2016. – Вып. 19. – С. 110–125. [Текст]

238. Alekseeva T.I. Application of zirconium carbide: assessment, determination of dominant trends and prospects / T.I. Alekseeva, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 411. – P. 1–5. [Текст]

239. Науменко В.Я. Получение карбидов переходных металлов IV-V групп в областях их гомогенности // Порошковая металлургия. – 1970. – № 10. – С. 20–22. [Текст]

240. In situ synthesis of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating reaction from Al-Zr-C elemental powders / M.S. Song, B. Huang, M.X. Zhang, J.G. Li // Powder Technology. – 2009. – Vol. 191, iss. 1–2. – P. 34–38. – doi: 10.1016/j.powtec.2008.09.005. [Текст]

241. Thermal explosion synthesis of ZrC particles and their mechanism of formation from Al-Zr-C elemental powders / Q. Hu, M. Zhang, P. Luo, M. Song, J. Li // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 251–256. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.06.008. [Текст]

242. Study of formation behavior of ZrC in the Cu-Zr-C system during combustion synthesis / M.X. Zhang, B. Huang, Q.D. Hu, J.G. Li // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 31. – P. 230–235. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.11.008. [Текст]

243. Study of formation behavior of ZrC in the Fe-Zr-C system during combustion synthesis / M.X. Zhang, Q.D. Hu, B. Huang, J.Z. Li, J.G. Li // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – Vol. 29, iss. 5. – P. 596–600. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.04.002. [Текст]

244. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов / С. Т. Ростовцев. – М., Металлургиздат, 1956. – 516с. [Текст]

245. Pat. 4543240 USA C01B 31/36 Method for the continuous production of carbides / William M. Goldberger.; Applicant and patent holder: Superior Graphite Co. – № 691076; applic. Date: 14.01.85; publ. date: 24.09.85. [Текст]

246. Карлин В.В. Науглероживание кремнезема методом пиролиза углеводородов / В.В. Карлин, Н.А. Васютинский, А.И. Лысцов, А.В. Бережко // Абразивы. – 1969. – №1. – С. 2–6. [Текст]

247. Карлин В.В. Получение карбида кремния из науглероженного песка. / В.В. Карлин, И.С. Кац, В.В. Ларионова, А.Н. Порада, Н.А. Васютинский // Абразивы. – 1971. – №3. – С. 2–5. [Текст]

248. Богомолов В.А. Исследование процесса и разработка технологии пиролиза природного газа в дисперсных средах: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.13 / Богомолов Валерий Алексеевич. – К., 1982. – 211с. [Текст]

249. Бородуля В.А. Исследование получения карбида кремния восстановлением нефтекоксом в электротермическом кипящем слое / В.А. Бородуля, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, А.А. Михайлов, А.М. Сидорович // Тепло– и массоперенос–2011: Сб. науч. тр. / Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. Минск, 2011. – С. 74–80. [Текст]

250. Бородуля В.А. Исследование получения карбида кремния в электротермическом кипящем слое. / В.А. Бородуля, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, О.С. Рабинович // Тезисы докладов [XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы] Волгоград. – 2011. – С. 26. [Текст]

251. Бородуля В.А. Карботермическое восстановление SiO_2 и образование карбида кремния в электротермическом кипящем слое / В.А. Бородуля, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, А.А. Михайлов, А.М. Сидорович // Тепло- и массоперенос-2012. – Минск. – 2013. – С.121-127. [Текст]

252. Pat. EP 1529121 A4 France F27B15/08, F27B15/04, C22B4/08 Procédé et appareil de réduction directe d'oxydes de fer dans un lit fluidisé électrothermique et produit résultant / W.M. Goldberger, M.S. Zak; Applicant and patent holder: Superior Graphite Co. – № EP20030723770; applic. date: 19.03.03; publ. date: 7.03.07. [Текст]

253. Tuod J. The electrothermal fluidizes bed and its application to the production of titanium carbide: A Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in Partial Fulfilment of the Réquirements for the Degree of Doctor of Philosophy / James Tuod. – Montreal, Canada, 1977. – 568 p. [Текст]

254. Petkus E.J., Tevebaugh A.D., Payne C., Bartos J.P. The synthesis of stoichiometric uranium mono carbide in a fluidized bed by the uranium metal–hydrocarbon gas reaction, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 62(67), 76, 1966. [Текст]

255. Hyde K.R., Landsman D.A., Morris, J.B., Seddon W.E., Tulloch H.J. The Preparation of Uranium Nitride and Carbonitrides from Uranium Oxide in a Fluidized Bed, U.S. Atomic Energy Research and Development Report ANL-6902, Argonne, National Laboratory, Argonne, IL, 1964. [Текст]

256. Sinjarev G. Using of computers in metallurgical processes calculations/ G. Sinjarev, N. Vatolin, B. Trusov, H. Moiseev – Moscow: Nauka, 1982. [Текст]

257. Trusov B. Thermodynamic research of high-temperature states and processes, method and practical use. Ph.D. Theses, 1984. [Текст]

258. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник в 4 т. / [ред. Глушко В.П.]. – Москва: Академия Наук, 1978-1982. [Текст]

259. JANAF Thermochemical tables: - Waschington: US Gov.Print. Office, 1971. [2-nd edition. NSRDS-NBS 37].- 1141p. [Текст]

260. Метод и алгоритм расчета равновесного состава и свойств многокомпонентных гетерогенных систем / Описание к программе Terra. – 17 с.

261. Дульнев Г.Н. Теория тепло- и массообмена. – СПб: НИУ ИТМО, 2012. – 195 с. [Текст]

262. Махорин К.Е., Пикашов В.С., Кучин Г.П. Теплообмен в высокотемпературном кипящем слое. Киев: «Наукова думка». 1981. – 148 с. [Текст]

263. Пикашов В.С., Забродский С.С., Махорин К.Е., Ильченко А.И. Исследование составляющих сложного теплопереноса в кипящем слое. – Изв. АН БССР, Сер. физ.-энерг. наук. 1969. № 2. – С. 100-109. [Текст]

264. Махорин К.Е., Пикашов В.С., Кучин Г.П. Перенос тепла между псевдооживленными частицами и поверхностью. Химическая технология. 1976. № 2. – С. 41-44. [Текст]

265. Махорин К.Е. Высокотемпературные процессы в кипящем слое. дис. докт. техн. наук. / Махорин Константин Елифанович. – Киев, 1967. – 349 с. [Текст]

266. Махорин К.Е. Высокотемпературные установки с кипящим слоем / К.Е. Махорин, А.Т. Тищенко; К. Техника, 1966. – 194 с.

267. Кожан А.П. Исследование электротермических псевдоожиженных систем (применительно к высокотемпературной переработке природного газа). дис. канд. техн. наук. 05.14.13. / Кожан Алексей Пантелеймонович. – Киев, 1978. – 198 с. [Текст]

268. Кутателадзе С. С. Анализ подобия и физическое моделирование / С.С. Кутателадзе. Новосибирск, 1986. – 295 с. [Текст]

269. Веников В.А. Теория подобия и моделирования (применительно к задачам электроэнергетики). Москва: «Высшая школа». 1966. – 488 с. [Текст]

270. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожижения. Москва: «Химия». 1967. – 664 с. [Текст]

271. Баскаков А.П. Процессы тепло- и массопереноса в кипящем слое / А.П. Баскаков, Б.В. Берг, А.Ф. Рыжков, Н.Ф. Филипповский // М., «Металлургия», 1978. – 248 с. [Текст]

272. Сыромятников Н.И. Тепло- и массообмен в кипящем слое / Н.И. Сыромятников, Л.К. Васанова, Ю.Н. Шиманский // М.: «Химия». 1967. – 176 с. [Текст]

273. Сыромятников Н.И., Волков В.Ф. Процессы в кипящем слое. Свердловск: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. 1959. – 247с. [Текст]

274. Бородуля В.А., Гупало Ю.П. Математические модели химических реакторов с кипящим слоем. Минск: «Наука и техника». 1976. – 208 с. [Текст]

275. Забродский С.С. Высокотемпературные установки с псевдоожиженным слоем (общие вопросы разработки и исходные закономерности). М.: Энергия, 1971. – 328 с. [Текст]

276. Басов К.А. ANSYS для конструкторов. М.: ДМК Пресс. 2009. – 248 с. [Текст]
277. ГОСТ 17818.4-90 - Графит. Метод определения зольности - введен. 20.01.1990 - М. Изд. стандартов, 1989. – 7с. [Текст]
278. Чумак В.Л. Основи наукових досліджень: підр. / В.Л. Чумак, С.В. Іванов, М.Р. Максимюк. – К.: «НАУ-друк», 2009. – 309 с. [Текст]
279. 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. [Текст]
280. Пат. 86131 Україна, МПК (2013.01) B01J 8/18(2006.01), B01J 12/00. Реактор для високотемпературних процесів / В.О. Богомолів, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u201309320; заявл. 25.07.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. №23. – 7 с. [Текст]
281. 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. [Текст]
282. Пат. 83147 Україна, МПК C10G 9/32 (2006.01). Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів / В.О. Богомолів, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u201303318; заявл. 18.03.2013. опубл. 27.08.2013, Бюл.№16. – 7 с. [Текст]
283. Сімейко К.В., Сидоренко М.А. Теплові параметри процесу високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів у електротермічному псевдозрідженому шарі «Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2019. Том 30 (69), № 1. – С. 18–22. [Текст]
284. 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. [Текст]

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

286. Кожан А.П. Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородов в аппарате с электротермическим псевдоожигенным слоем / А.П. Кожан, В.А. Богомолов, А.И. Ховавко, Б.И. Бондаренко, К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 2. – С. 27–31. [Текст]

287. Сімейко К.В. Дослідження теплофізичних характеристик процесу піролізу метану в електротермічному псевдозрідженному шарі / К.В. Сімейко // Промислова теплотехніка. – 2018. – т.40, № 4. – С. 83 – 90. [Текст]

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

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

290. Сайт компанії Air Liquide [https:// www.engineering-airliquide.com/ru/adsorbtsiya-priperemennom-davlenii-psa-ochistka-vodoroda](https://www.engineering-airliquide.com/ru/adsorbtsiya-priperemennom-davlenii-psa-ochistka-vodoroda) [електронний ресурс]

291. Пат. РФ № 2466928 МПК C01B 3/56(2006.01), B01D 53/047 (2006.01) Способ выделения водорода из газовой смеси / С.В. Суворкин, В.И. Сорокин, Ю.К. Байчток, Н.А. Костиков, А.К. Аветисов, Н.В. Дудакова Ю.И.

Шумяцкий, Г.В. Косарев // Заявник та власник: Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова». Заявл.: 24.12.2009; опубл. 20.11.2012. Бюл. № 32. [Текст]

292. Бородуля В.А., Рабинович О.С., Блинова А.Н., Кузницов В.Л., Делидович А.И. Моделирование каталитического синтеза углеродных нанотрубок в кипящем слое. Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. ст. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2011. – С. 122 – 128. [Текст]

293. Бородуля В.А., Рабинович О.С., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Акулич А.В., Иванов В.Е., Михайлов А.М., Сидорович А.М. Синтез высокотехнологических материалов в кипящем слое: новые подходы и перспективы. Тезисы докладов и сообщений XIV Минского международного форума по тепло- и массообмену (10 – 13 сентября 2012г.). – Минск: Институт тепло и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2012. – С. 228 – 231. [Текст]

294. Бондаренко Б.И., Святенко А.М., Котов В.Г., Ховавко А.И., Филоненко Д.С., Небесный А.А. Технология получения углеродных нанотрубок с заданными свойствами. Тезисы докладов международной конференции «Энергоэффективность 2010» (23 – 25 сентября 2010 г.). – Киев: Институт газа НАН Украины, 2010. – С. 238 – 240. [Текст]

295. Семейко К.В. Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 1. – С. 37–43. [Текст]

296. Миронова М.В. Нанодисперсный пироуглерод – основная добавка в формовочные смеси на базе речного песка. – Ползуновский альманах.– 2009. – № 3, Том 2. – С. 245–246. [Текст]

297. Пат. 98747 Україна, МПК C01B 33/023 (2006/01). Спосіб одержання високочистого кремнію / В.О. Богомоллов, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України.

– № а201109562; заявл. 29.07.2011; опубл. 11.06.2012, Бюл. №11. – 8 с. [Текст]

298. 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. – 14(2–3). – 2013. – P. 183–189. [Текст]

299. Пат. 117157 Україна, МПК B01J 8/18(2006.01), B01J 8/42(2006.01), B01J 19/14(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C30B 25/10(2006.01), C30B 28/14(2006.01), C30B 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. [Текст]

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

301. Пат. 133969 Україна, МПК (2019.01) C04B 3500, C04B 35/56 (2006.01) C01B 32/956 (2017.01). Спосіб одержання карбїду 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. [Текст]

302. Семейко К.В. Исследование процесса получения в электротермическом псевдоожиженном слое композитных углеродных материалов для нужд энергетики / К.В. Семейко, Н.И. Сидоренко // Энергетика и ТЭК. № 11/12. – С. 20 – 23. [Текст]

303. Пат. 134617 Україна, МПК G21F 9/16. Спосіб іммобілізації радіоактивних відходів / К.В. Сімейко, С.В. Купріяничук, 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. – № u 2018 12787. заявл. 22.12.2018; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 10. – 4с. [Текст]

304. Сімейко К.В. Дослідження процесу іммобілізації зольних залишків об'єктів енергетики в електротермічному псевдозріженому шарі / К.В. Семейко, С.В. Купріянчук, Ю.М. Степаненко, Я.О Івачкін., С.Ю. Саєнко, К.А. Улибкіна // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2019. № 4. – С. 49–55. [Текст]

305. 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. [Текст]

306. 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. [Текст]

307. Конюшков А.Г. Экспериментальное обоснование узлов уплотнений реакторных установок с ВВЭР.: автореф. дис. канд. техн. наук. Подольск, 2007. 32 с. [Текст]

308. Рыжов С.Б. Разработка, расчетно-экспериментальное обоснование и опытно-промышленная эксплуатация узлов уплотнения реактора ВВЭР-1000.: автореф. дис. канд. техн. наук, Санкт-Петербург. 2007. 27 с. [Текст]

309. Русьянов В.Г., Денисов В.П., Драгунов Ю.Г., Селезнев А.В., Рыжов С.Б., Геронтьев А.Е., Конюшков А.Г. Уплотнительные устройства разъемных соединений оборудования реакторных установок ВВЕР. М. ИКЦ «Академкнига», 2004. 134 с. [Текст]

310. Селезнев А.В., Геронтьев А.Е., Конюшков А.Г., Рыжов С.Б. Разработка и внедрение узлов уплотнений с прокладками из расширенного

графита в оборудовании реакторных установок ВВЕР // Годовой отчет ФГУП ОКБ «Гидропресс» за 2001 г. Основные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы. – Подольск, РФ, 2002. – С. 153 –155. [Текст]

311. Геронтьев А.Е., Страхов А.А., Конюшков А.Г., Алексеев Д.Е. Модернизация уплотнительных устройств парогенераторов ПГВ-440 и ПГВ-1000М с применением прокладок из расширенного графита. Вопросы атомной науки и техники. 2005. Вып. 9. С. 95–101. [Текст]

312. Геронтьев А.Е., Страхов А.А., Конюшков А.Г., Алексеев Д.Е. Модернизация уплотнительных устройств парогенераторов АЭС с ВВЭР-440, ВВЭР-1000. Атомная энергия. 2005. Вып.6. С. 476–481. [Текст]

313. Рыжов С.Б., Конюшков А.Г., Титов О.В. Разработка, расчётно-экспериментальное обоснование и опытно-промышленная эксплуатация узлов уплотнений реакторов типа ВВЭР-1000. Вопросы атомной науки и техники. 2005. Вып. 9. С. 103–115. [Текст]

314. Конюшков А.Г., Русьянов В.Г., Геронтьев А.Е. Общие вопросы уплотнений разъемных соединений РУ с ВВЭР. Сборник трудов ФГУП ОКБ «Гидропресс». 2004. Вып. 5, Часть 2. С. 287–293. [Текст]

315. Селезнев А.В., Геронтьев А.Е., Конюшков А.Г. Разработка и внедрение узлов уплотнений с прокладками из расширенного графита в оборудовании реакторных установок ВВЕР. Сборник трудов ФГУП ОКБ «Гидропресс». 2001. Вып.2, Часть 3. С. 435 – 439. [Текст]

316. 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. [Текст]

317. 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. Стари́ковський; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № а 201608315. заявл. 28.07.2016.

318. Бондаренко Б.І. Розробка технології та створення дослідного виробництва наночаруватих 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. – т. 14, № 5. – С. 68–77. [Текст]

319. 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. [Текст]

320. 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. [Текст]

321. Хорбенко И. Г. Звук, ультразвук, инфразвук. – М. : Знание, 1986. – 192 с. [Текст]

322. Синтез высокотехнологических материалов в кипящем слое: новые подходы и перспективы / В.А. Бородуля, О.С. Рабинович, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, А.В. Акулич, В.Е. Иванов, А.М. Михайлов, А.М. Сидорович // Тезисы докладов и сообщений XIV Минского международного форума по тепло- и массообмену (10 – 13 сентября 2012г.). – Минск: Институт тепло и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2012. – С. 228 – 231. [Текст]

323. Семейко К.В. Исследование влияния механиковибрационной звуковой частоты на гидродинамику псевдооживленного слоя / К.В. Семейко,

Н.А. Сидоренко, Р.Е. Чумак // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 2. – С. 43 – 49. [Текст]

324. Федоров С.С., Губинский М.В., Тищенко Т.А., Barsukov I. Особенности процессов нагрева углеродсодержащего сырья в электротермических печах кипящего слоя. Metallургическая и горнорудная промышленность. 2015. №3. С. 103 – 107. [Текст]

325. 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. [Текст]

326. 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. [Текст]

327. Сімейко К.В. Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому 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. [Текст]

328. 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. [Текст]

329. 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]

330. 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. [Текст]

331. 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. [Текст]

332. 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. [Текст]

333. Блінов І.В. Наукові основи організації взаємодії сегментів ринку електричної енергії.–Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дис. ... док. техн. наук 05.14.01. – Блінов Ігор Вікторович Київ, 2018. – 520 с. [Текст]

ДОДАТКИ

Рецензія ДП НАЕК «Енергоатом»



МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ВУГІЛЬНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ

ЕНЕРГО
АТОМ
НАЦІОНАЛЬНА
АТОМНА
ЕНЕРГОГЕНЕРАЦІЙНА
КОМПАНІЯ вул. Назарівська, 3
№ 4320/М від 24.08. 201 5 р.

На № _____ від _____ 201 ____ р.

Україна, 01032, Київ, вул. Вєстрова, 3
Тел.: +38 044 206-97-57, факс: 277-78-83Розрахунковий рахунок № 26062100019275
у ПАТ «Укрспісбанк» м. Київ,
МФО 322313, код ЗКПО 24584661

Директору Інституту газу НАН
України – академіку, д.т.н., проф.
Бондаренку Б.І.

Про розгляд проекту науково-
дослідної програми

Шановний Борисе Івановичу!

У відповідь на Ваш запит від 26.01.2015 № 97/6-34 за результатами розгляду проекту науково-дослідної програми «Використання електротермічного псевдозрідженого шару в атомній енергетиці» повідомляємо таке.

Результати наданої роботи заслуговують на увагу та всебічне вивчення щодо їх практичного застосування у ядерній галузі.

Разом з тим звертаємо Вашу увагу на деякі питання, які потребують додаткових обґрунтувань, а саме:

- стор. 3 другий абзац: «...швидкий нагрів і випаровування теплоносія в аварійних режимах...» може призвести до швидкого оголення та можливого розплавлення твєлів, що є ядерною аварією згідно з нормативною документацією України. Якщо температура мікротвєлу (далі – МТ) при відсутності теплоносія нижче температури його плавлення, необхідно це показати;
- стор. 6 другий абзац: «ТВЗ з МТ можуть застосовуватися в діючих блоках АЕС без зміни конструкції реактора» – такий висновок потребує окремого розгляду. Використання ТВЗ з МТ може призвести до зміни нейтронно-фізичних характеристик активної зони, що у свою чергу потребуватиме змін у системі керування реакторною установкою (далі – РУ), системі внутрішньореакторного контролю, системах поводження з ТВЗ тощо;
- стор. 7 третій буліт: «- значне поліпшення техніко-економічних характеристик АЕС за рахунок зниження вартості паливного циклу» – це твердження уявляється оптимістичним. Структура витрат на ЯПЦ включає видобуток урану, його збагачення, фабрикацію палива тощо. При цьому основні витрати пов'язані зі збагаченням урану, що у разі використання палива з МТ також є необхідною складовою;
- стор. 7 шостий буліт: «- продовження терміну служби АЕС першого покоління...». Подовження терміну експлуатації РУ проводиться на основі аналізу стану корпусу реактора та зварних швів за рахунок накопиченого флюенса нейтронів. Тому використання МТ може бути здійснено у «подовжених» РУ, а не є умовою їх подовження. Зазначимо, що в Україні РУ першого покоління відсутні;
- стор. 9 останній абзац: «Застосування МТ з вільним засипанням в ТВЗ дозволяє створити реактор з безперервним завантаженням». Це твердження справедливе для високотемпературних РУ з кульовими твєлами. Для РУ типу ВВЕР не

055050

можливо проводити безперервне завантаження палива, враховуючи технологічні особливості (наявність високого тиску в корпусі РУ, конструкція ТВЗ тощо).

ДП «НАЕК «Енергоатом» як експлуатуюча організація підтримує позицію щодо дотримання принципів безпечної експлуатації АЕС та необхідності всебічної реалізації відповідних досліджень. Також ми підтримуємо інтерес громадськості до аспектів функціонування ядерної генерації.

Враховуючи вимоги нормативної документації України щодо практичної апробації модернізацій перед їх промисловим впровадженням, вважаємо за можливе розпочати роботи з дослідження застосування на АЕС України ядерного палива з МТ після вивчення досвіду використання МТ на АЕС з РУ типу ВВЕР.

Додатково надаємо пропозиції спеціалістів НТК «Ядерний паливний цикл» ННЦ ХФТІ НАН України, що отримані листом від 20.03.2015 № 12-00/07-65 за результатами звернення ВП «Науково-технічний центр» ДП «НАЕК «Енергоатом» з проханням щодо розгляду проєкту вказаної науково-дослідної програми.

Додаток: копія листа НТК ЯПЦ від 20.03.2015 № 12-00/07-65 з рецензією на 4 арк. в 1 прим.

З повагою

Тимчасово виконуючий обов'язки
президента



О.В. Шавлаков

ДОДАТОК Б

Додаткові результати термодинамічних розрахунків

На рис. 1. наведено рівноважні криві системи 1 моль CH_4 та 2 моль N_2 , діапазон температур: 300 – 3278 К, тиск 0,1 МПа:

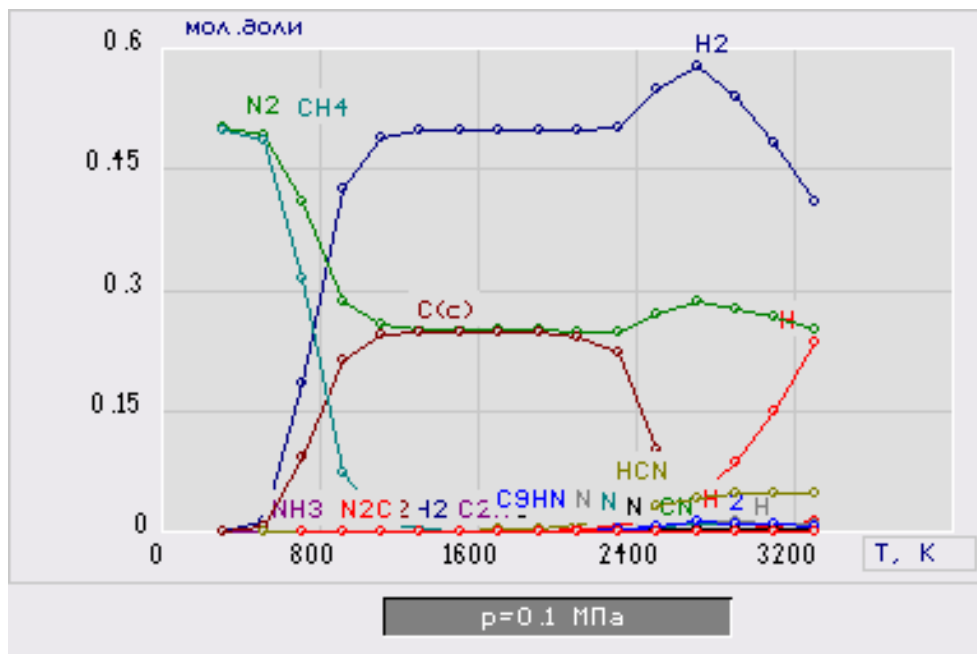


Рис. 1. Рівноважні криві системи “ $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ 1:2”

Рівноважний склад системи наведений у Табл. 1.

Таблиця 1.

Рівноважний склад системи “ $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ 1:2”(моль/кг)

T	H	H_2	N_2	$C(c)$	CH_4	HCN	C_5HN	C_7HN
300	1,93E-22	0,001319	22,7147	0,00318	22,6637	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
500	3,76E-20	0,64007	22,7079	0,332743	22,3341	4E-12	1,93E-22	1,93E-22
700	5,73E-13	10,1809	22,702	5,11204	17,5546	1,34E-07	1,93E-22	1,93E-22
900	5,37E-09	33,767	22,7072	16,8972	5,76956	3,62E-05	2,95E-17	3,33E-22
1100	1,39E-06	43,2929	22,7127	21,6506	1,01533	0,000975	1,4E-12	4,17E-16
1300	6,11E-05	44,8529	22,7107	22,4217	0,236232	0,008795	2,24E-09	6,43E-12
1500	0,000976	45,1526	22,694	22,5442	0,078214	0,043379	4,9E-07	7,4E-09
1700	0,008178	45,1846	22,643	22,4795	0,033487	0,145818	2,98E-05	1,6E-06
1900	0,044003	45,0678	22,5263	22,2257	0,01717	0,377243	0,000755	0,00011
2100	0,172258	44,7407	22,3001	21,5969	0,009976	0,807905	0,01022	0,003356
2300	0,531316	43,9925	21,8613	19,5315	0,006275	1,49598	0,086402	0,055279
2500	1,35406	42,0705	20,6523	7,73219	0,004016	2,41918	0,498008	0,557038
2700	3,01328	40,2838	19,905	2,21E-19	0,002189	2,9416	0,750632	0,876059
2900	6,02487	38,4767	19,756	2,86E-30	0,001192	3,29224	0,782773	0,834332
3100	10,9386	35,7446	19,6549	1E-30	0,000649	3,56213	0,785564	0,768818
3300	18,2288	31,8742	19,6181	1E-30	0,000337	3,7077	0,747662	0,671286

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

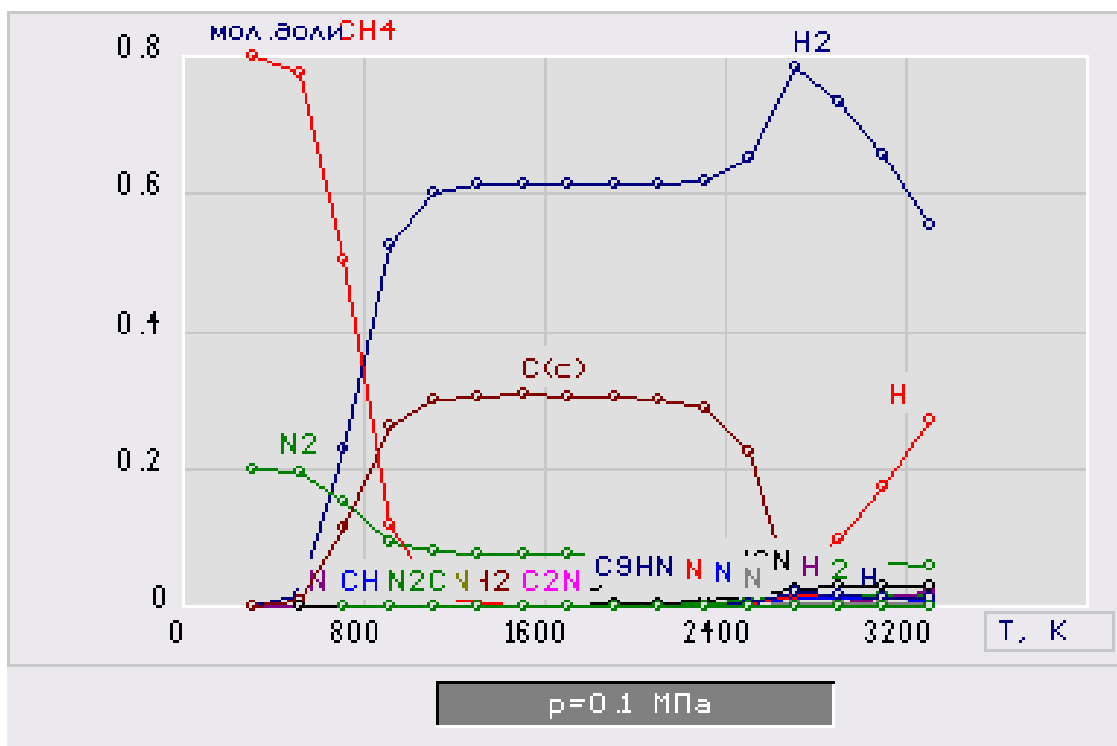
2.

Таблиця 2

Теплофізичні характеристика процесу піролізу в системі «CH₄ + N₂ – 1:2»

T	ν	$S_{ЕНТР}$	$I_{ЕНТЛ}$	$U_{ВН}$	C_p'	MMg	$C_p'g$
300	1,132	8,84714	-1688,43	-1689,13	1,47396	22,0338	1,47249
500	1,89979	9,71168	-1344,16	-1420,85	2,23976	21,7948	1,76367
700	2,93717	10,9916	-560,83	-729,446	6,24122	18,5985	2,18417
900	4,65904	12,8555	924,942	613,38	6,66603	12,8015	2,69783
1100	6,13028	13,8091	1864,25	1417,37	3,40573	11,0394	2,931
1300	7,3295	14,3195	2473,89	1909,04	2,8753	10,7754	3,05911
1500	8,47704	14,7284	3045,35	2366,14	2,87004	10,7284	3,19615
1700	9,61421	15,0939	3629,64	2836,83	2,98917	10,7321	3,2569
1900	10,7507	15,4381	4249,03	3342,65	3,23225	10,7715	3,35664
2100	11,8948	15,7838	4940,76	3920,15	3,76485	10,8711	3,62781
2300	13,063	16,1874	5830,54	4693,57	5,56149	11,2048	4,19463
2500	14,2879	16,9388	7645,76	6387,36	15,3076	13,1968	4,83527
2700	15,6275	17,5886	9318,03	7927,84	5,97123	14,3649	5,97123
2900	17,1718	18,0852	10710,2	9169,55	8,08602	14,0414	8,08602
3100	19,0426	18,7169	12607,9	10886,8	11,0494	13,5352	11,0494
3300	21,3803	19,5186	15176,4	13231,5	14,7269	12,833	14,7269

На рис. 3 наведено рівноважні криві системи 2 моль CH₄ та 1 моль N₂, діапазон температур: 300 – 3278 К, тиск 0,1 МПа:



Рівноважний склад системи наведений у Табл. 3

Таблиця 3

Рівноважний склад системи “CH₄ + N₂ 2:1”(моль/кг)

<i>T</i>	<i>H</i>	<i>H2</i>	<i>N2</i>	<i>C(c)</i>	<i>CH4</i>	<i>HCN</i>	<i>C5HN</i>	<i>C7HN</i>	<i>C9HN</i>
300	1,93E-22	0,001994	10,8626	0,003709	43,3591	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
500	5,07E-20	0,970195	10,8552	0,498774	42,8639	3,41E-12	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
700	7,99E-13	16,037	10,8484	8,04234	35,3198	1,16E-07	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
900	8,31E-09	59,8609	10,8533	29,9469	13,4154	3,34E-05	2,71E-17	3,06E-22	1,93E-22
1100	2,28E-06	81,6219	10,8598	40,8163	2,54539	0,000925	1,33E-12	3,96E-16	1,02E-19
1300	0,000101	85,5152	10,8585	42,7536	0,600396	0,008397	2,14E-09	6,14E-12	1,5E-14
1500	0,001615	86,3013	10,8428	43,1197	0,199419	0,041454	4,68E-07	7,07E-09	9,01E-11
1700	0,013545	86,4688	10,7941	43,1229	0,085546	0,139274	2,85E-05	1,53E-06	6,87E-08
1900	0,072949	86,3822	10,683	42,8782	0,043991	0,359669	0,00072	0,000105	1,28E-05
2100	0,28601	85,9992	10,4689	42,1931	0,025699	0,767456	0,009708	0,003188	0,000864
2300	0,884877	85,0405	10,0583	39,9736	0,016342	1,41082	0,081484	0,052132	0,027374
2500	2,27464	82,6491	8,96023	28,4179	0,010789	2,23343	0,459771	0,514268	0,469878
2700	5,04564	78,4446	6,9603	1,46E-17	0,006499	2,73668	1,12831	1,67386	2,02008
2900	10,1411	75,379	6,871	1E-30	0,003576	3,07119	1,19115	1,62153	1,78928
3100	18,5614	70,6414	6,8626	1E-30	0,001967	3,34667	1,20771	1,51197	1,5294
3300	31,2979	63,7627	6,96737	1E-30	0,001035	3,52886	1,15685	1,32434	1,22143

Основні теплофізичні характеристики даного процесу наведені у Табл.

4.

Таблиця 4

Теплофізичні характеристика процесу піролізу в системі «CH₄ + N₂ – 2:1»

<i>T</i>	<i>ν</i>	<i>S_{ЕНТР}</i>	<i>I_{ЕНТЛ}</i>	<i>U_{ВН}</i>	<i>C_p'</i>	<i>MMg</i>	<i>C_p'g</i>
300	1,3526	10,3983	-3232,12	-3232,96	1,86822	18,4401	1,86608
500	2,2743	11,5439	-2774,05	-2865,87	3,12176	18,1695	2,39436
700	3,62225	13,4429	-1608,25	-1816,2	9,79227	14,5154	3,21063
900	6,29703	16,6606	966,616	545,517	12,5774	7,60894	4,81405
1100	8,69183	18,4284	2705,11	2071,51	5,84153	5,3638	6,02461
1300	10,4829	19,2554	3691,52	2883,64	4,46197	5,01604	6,45479
1500	12,146	19,8802	4564,56	3591,38	4,3393	4,95011	6,79661
1700	13,7824	20,4297	5442,88	4306,35	4,47133	4,94361	7,0392
1900	15,4152	20,9424	6365,31	5065,69	4,79325	4,97013	7,26325
2100	17,0596	21,4523	7385,51	5921,76	5,51248	5,048	7,8468
2300	18,7437	22,0294	8657,26	7025,86	7,65921	5,30398	8,99987
2500	20,5239	22,9654	10915,2	9107,62	17,395	6,67082	9,75049
2700	22,5015	24,4935	14868	12866,3	9,60265	9,97659	9,60265
2900	24,8337	25,3027	17137,1	14909	13,3418	9,70924	13,3418
3100	27,7445	26,3593	20311,8	17804,2	18,721	9,28996	18,721
3300	31,5067	27,7365	24724,6	21858,6	25,6169	8,70843	25,6169

Розрахунок теплових ефектів основних реакцій

1.) «CH₄ + SiO₂ – 3 : 1»

Ентальпія утворення початкових реагентів:

$$\text{CH}_4 = -74621 \cdot 0,4445 / 16,0426 = -2067,56 \text{ кДж/кг}$$

$$\text{SiO}_2 = -910701 \cdot 0,5555 / 60,0848 = -8419,67 \text{ кДж/кг}$$

$$\Delta H^0_{\text{вих. сум. (298)}} = -2067,30 + (-8420,52) = -10487,23 \text{ кДж/кг}$$

Результати розрахунків ефекту реакції (ΔU) для реакції $3\text{CH}_4 + \text{SiO}_2$ наведено у Табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків теплових ефектів для реакції «CH₄ + SiO₂ – 3 : 1»

$t, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{ЕНТЛ}} \text{ кДж/кг}$	$\Delta U, \text{ кДж/кг}$
300	-10485,20	2,03
500	-10137,50	349,73
700	-9351,42	1135,81
900	-7634,84	2852,39
1100	-6397,49	4089,74
1300	-5641,41	4845,82
1500	-4659,09	5828,14
1700	1109,07	11596,30
1900	1730,09	12217,32
2100	2397,46	12884,69
2300	3174,17	13661,40
2500	4238,09	14725,32
2700	6472,04	16959,27
2900	11324,80	21812,03
3100	13800,40	24287,63
3300	16926,60	27413,83

2.) «C+ SiO₂ – 3 : 1»

Ентальпія утворення початкових реагентів:

$$C = 0 \cdot 0,3749/12,0110 = 0 \text{ кДж/кг}$$

$$SiO_2 = -910701 \cdot 0,6251/60,0848 = -9474,60 \text{ кДж/кг}$$

$$\Delta H^0_{\text{вих.сум.}(298)} = 0 + (-9474,60) = -9474,60 \text{ кДж/кг}$$

Результати розрахунків ефекту реакції (ΔU) для реакції $3C + SiO_2$ наведено у Табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків теплових ефектів для реакції «C+ SiO₂ – 3 : 1»

$t, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{ЕНТЛ}}, \text{кДж/кг}$	$\Delta U, \text{кДж/кг}$
300	-9473,49	1,11
500	-9287,27	187,33
700	-9049,93	424,67
900	-8772,1	702,50
1100	-8493,13	981,47
1300	-8187,82	1286,78
1500	-7882,50	1592,10
1700	-7577,76	1896,84
1900	-1155,43	8319,17
2100	-887,138	8587,46
2300	-612,978	8861,62
2500	-310,718	9163,88
2700	200,807	9675,40
2900	2239,04	11713,64
3100	5816,47	15291,07
3300	6354,56	15829,16

3.) «CH₄ + UO₂ – 3 : 1»

Ентальпія утворення початкових реагентів:

$$\text{CH}_4 = -74621 \cdot 0,1513 / 16,0426 = -703,76 \text{ кДж/кг}$$

$$\text{UO}_2 = -1085001 \cdot 0,8487 / 270,0278 = -3410,17 \text{ кДж/кг}$$

$$\Delta H^0_{\text{вих.сум.}(298)} = -703,76 + (-3410,17) = -4113,93 \text{ кДж/кг}$$

Результати розрахунків ефекту реакції (ΔU) для реакції $3\text{CH}_4 + \text{UO}_2$ наведено у Табл. 3.

Таблиця 3

Результати розрахунків теплових ефектів для реакції «CH₄ + UO₂ – 3 : 1»

$t, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{ЕНТЛ}}, \text{кДж/кг}$	$\Delta U, \text{кДж/кг}$
300	-4112,70	1,23
500	-3982,37	131,56
700	-3706,17	407,76
900	-3119,07	994,86
1100	-2776,69	1337,24
1300	-2434,30	1679,63
1500	-2204,52	1909,41
1700	-1949,81	2164,12
1900	-1308,22	2805,71
2100	800,01	4913,94
2300	1062,52	5176,45
2500	1379,23	5493,16
2700	1779,08	5893,01
2900	2485,01	6598,94
3100	3193,96	7307,89
3300	4161,06	8274,99

4) «CH₄ + Sm₂O₃ + N₂ – 4 : 1 : 0,5»

Ентальпія утворення початкових реагентів:

$$\text{CH}_4 = -74621 \cdot 0,1503 / 16,0426 = -699,11 \text{ кДж/кг}$$

$$\text{UO}_2 = -1827102 \cdot 0,8169 / 270,0278 = -4281,34 \text{ кДж/кг}$$

$$\text{N}_2 = 0 \cdot 0,0328 / 28,0134 = 0 \text{ кДж/кг}$$

$$\Delta H_{\text{вих. сум. (298)}}^0 = -699,11 + (-4279,15) + 0 = -4978,26 \text{ кДж/кг}$$

Результати розрахунків ефекту реакції (ΔU) для реакції $4\text{CH}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_3 + 0,5\text{N}_2$ наведено у Табл. 4.

Таблиця 4

Результати розрахунків теплових ефектів для реакції «CH₄ + Sm₂O₃ + N₂ – 4 : 1 : 0,5»

$t, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{ЕНТЛ}} \text{ кДж/кг}$	$\Delta U, \text{ кДж/кг}$
300	-4977,36	0,90
500	-4827,69	150,57
700	-4526,19	452,07
900	-3915,07	1063,19
1100	-3469,94	1508,32
1300	-3183,59	1794,67
1500	-2930,40	2047,86
1700	-2673,20	2305,06
1900	-2367,70	2610,56
2100	-1707,65	3270,61
2300	1802,03	6780,29
2500	2886,02	7864,28
2700	3306,81	8285,07
2900	3879,59	8857,85
3100	4667,39	9645,65
3300	5725,38	10703,64

Акт здачі-приймання робіт ТОВ «Завальєвський графіт»

ІНСТИТУТ ГАЗУ НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
«ЗАВАЛЬЄВСЬКИЙ ГРАФІТ»

АКТ № 1

від 10 грудня 2018 р.

здачі-приймання робіт за договором № 33-2017/23-17 від 07 квітня 2017 р.

Ми, що нижче підписалися, директор Інституту газу НАН України Бондаренко Б.І. (Виконавець), що діє на підставі Статуту, з одного боку, та директор Товариства з обмеженою відповідальністю «Завальєвський графіт» Волошин І.А. (Замовник), що діє на підставі Статуту, з другого боку, склали цей акт про те, що роботи за п. 1.2.1. 1.2.2. Договору задовольняють умовам Технічного завдання та Договору. Роботи виконані в строк, передбачений умовами договору.

Зміст проведеної роботи та одержані результати.

Видача замовнику технічних рекомендацій щодо виготовлення лабораторного устаткування з електродинамічним киплячим шаром для очищення графіту при надвисоких температурах.

Було розроблено технічні засади очищення природного графіту при надвисоких температурах в умовах електротермічного киплячого шару. Шляхом термодинамічних розрахунків визначено залежність ступеню чистоти обробленого графіту від температури та тривалості обробки. Визначено динаміку змін параметрів електротермічного киплячого шару в процесі обробки вихідного матеріалу. Підготовлено відповідний звіт про «Проведення технологічних досліджень по термічній обробці графіту марки ГЭ-3 та ГЕО-92. Експериментальне визначення питомого електроопору електротермічного киплячого шару графіту ГЭ-3 та ГЕО-92 в залежності від температури шару, щільності струму, гідродинамічного режиму роботи шару та інших технологічних параметрів.»

Розроблено технологічний регламент очищення природного графіту в електротермічному киплячому шарі при температурах 2000-2300 °С.

Загальна вартість робіт за Договором становить 1 494 700,00 (один мільйон чотириста дев'яносто чотири тисячі сімсот) гривень, у тому числі ПДВ 249 116,67 гривень.

Було виконано перші 2 етапи (за пунктами 1.2.1. та 1.2.2 Договору). Виконавець та Замовник погодили коригування ціни. Виконавець передав Звіт №1 та Звіт №2, а Замовник сплатив за послуги 433450, 00 (чотириста тридцять три тисячі чотириста п'ятдесят) гривень, у тому числі ПДВ 72241,67 гривень

Сторони підтверджують, що зобов'язання виконані належним чином і Сторони не мають претензій одна до одної.

Роботу здав:

Директор Інституту газу НАН України

Б.І. Бондаренко



Роботу прийняв:

Директор ТОВ «Завальєвський графіт»

І.А. Волошин



**Техніко-економічне обґрунтування розробки та впровадження технології
імобілізації радіоактивних матеріалів на об'єктах атомної та
теплоенергетики**

Дослідження в першу чергу направлено на вирішення екологічної проблеми – зменшення впливу іонізуючого випромінювання. Однак в процесі проведення процесу імобілізації утворюється водень, використання якого у різних технологічних процесах дозволить окрім екологічної складової мати й економічну. У якості прикладу, наведено витрати на створення умовної технологічної лінії та проведення дослідно-промислового процесу імобілізації радіоактивно забрудненого ґрунту продуктивністю 15 кг/год.

Прогнозовані орієнтовні затрати для створення технологічної лінії для імобілізації радіоактивних матеріалів:

-основні конструкційні матеріали реактора з електротермічним псевдозрідженим шаром (електродний графіт, технічний вуглець, теплоізоляційна термостійка вата, нержавіюча сталь, елементи різьбових з'єднань, зварні матеріали, мідь) $\approx$ 20 тис. грн.

-виготовлення основної конструкції реактора з електротермічним псевдозрідженим шаром (зовнішній корпус, внутрішній графітовий корпус, електроди, газорозподільні ковпачки, канали вивантаження) $\approx$ 15 тис. грн.

- технологічне устаткування (силовий трансформатор, підведення лінії магістрального газу або балони з пропан-бутаном, балон з газоподібним азотом, циклонний очисник, ресивер для уловлювання водню, підведення води для охолодження, термопари хромель-алюмель, механізм регулювання висоти електроду, витяжна вентиляція) $\approx$ 50 тис. грн.

-додаткове спеціальне устаткування (аналізатори водню та вуглеводневих газів в атмосфері, дозиметрія навколишнього середовища, виведення основних параметрів процесу на ЕОМ) $\approx$ 50 тис. грн.

Орієнтовна вартість: $\approx$ 135 тис. грн., без додаткового устаткування $\approx$ 75 тис. грн.

Прогнозовані основні затрати на проведення іммобілізації 20 кг радіоактивно забрудненого ґрунту (без врахування виходу на режим та заробітної плати обслуговуючого персоналу):

- магістральний природний газ - $10 \text{ м}^3/\text{год} \approx 0,1$ тис. грн.

- електрична енергія - $20 \text{ кВт} \cdot \text{год} \approx 0,04$ тис. грн.

- газоподібний азот - $1 \text{ м}^3/\text{год} \approx 0,01$ тис. грн.

- водоохолодження - $0,3 \text{ м}^3/\text{год} \approx 0,005$ тис. грн.

Орієнтовна вартість: $\approx 0,155$ тис. грн.

Орієнтовно під час процесу утворюється 10 м^3

водню за годину. Середня вартість 1 м^3 водню $\approx 0,217$ тис. грн.

Під час проведення процесу прибуток по собівартості складатиме за 1 год - 2,015 тис. грн. Можна зазначити, що прогнозована окупність умовної технологічної лінії півроку.

Слід зазначити, що даний розрахунок має лише орієнтовний характер.

Одним із можливих економічних ефектів від виконання даної науково дослідної роботи є трансфер технології в іноземні держави, зокрема в Японію, де проблема радіоактивнозабрудненого ґрунту після аварії на АЕС Фукусіма є дуже актуальною.

Лист ВП «АТОМЕНЕРГОМАШ» ДП НАЕК «Енергоатом»



МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ВУГІЛЬНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ

ЕНЕРГОАТОМ

НАЦІОНАЛЬНА АТОМНА
ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧА КОМПАНІЯ

Відокремлений підрозділ

АТОМЕНЕРГОМАШ

а/с 306 м. Енергодар, Запорізька обл., Україна, 71503
Телефон: (06139) 6-47-02, тел./факс: (06139) 6-34-88

№ 2011/02 від 13.05. 2017 р.
на № _____ від _____ 201 р.

Р/р 2600501752037 в філії АТ «Укресімбанк»
м. Запоріжжя, МФО 313979, Інд. код 26444970

**Першому віце-президенту
Національної академії наук України
Академіку НАН України**

Наумовцю А.Г.

Шановний Антоне Григоровичу!

В 2016 році та на початку 2017 року Вашою установою було виконано комплекс науково-дослідних робіт «Розроблення технологічної документації та виготовлення дослідних зразків прокладок з ТРГ для вузлів ущільнення парогенераторів АЕС» в рамках господарського договору з ВП «КБ «АТОМПРИЛАД» ДП «НАЕК «Енергоатом». Згідно з умовами договору було розроблено та випробувано на дослідному рівні технологію одержання ущільнюючих елементів з напівпродукту – графітової фольги, виготовлено дослідні зразки прокладок різного типорозміру.

Згідно з дорученням керівництва Державного підприємства «НАЕК «Енергоатом» нашому підприємству доручено виконання робіт з впровадження розробленої Вашою установою технології на нашому підприємстві зі створенням повноциклічного виробництва ущільнюючих елементів для вузлів технологічного обладнання АЕС, що працюють в критичних умовах і, таким чином, виконати вкрай важливе для України завдання – ліквідування імпортозалежності в сфері виробництва критичних вузлів обладнання АЕС, що обумовлюють загальний рівень безпеки в цій сфері енергетики.

На даний час має місце невідкладна потреба налагодження вітчизняного виробництва ущільнюючих елементів з ТРГ для потреб ДП «НАЕК «Енергоатом». У зв'язку з довготривалістю та складністю організаційно-фінансових процедур, пов'язаних з укладанням повномасштабного господарського договору з Інститутом газу НАН України, просимо забезпечити безперервний авторський супровід при впровадженні розробленої Вашою установою технології виготовлення ущільнюючих елементів з ТРГ на нашому підприємстві в рамках трудової угоди з працівниками Інституту газу НАНУ.

З повагою,

Т.в.о. генерального директора

С.І. Лавров

Вик.: ЗВ, Павелко І.П.
06139 64702

0100323

ДОДАТОК Ж

**Акт використання результатів дисертації «Таврійським Національним
університетом ім. В.І. Вернадського»**



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ТАВРІЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. І. ВЕРНАДСЬКОГО**

V. I. VERNADSKY TAURIDA NATIONAL UNIVERSITY
вул. І. Кудрі, 33, м. Київ, 01042, тел. (044) 529 05-16, <http://tnu.edu.ua>,
e-mail: crimea.tnu@gmail.com код ЄДРПОУ 02070967

10.12.2018 № 09/01-1110

на № _____ від _____

**Акт
використання результатів**

В зв'язку з планами створення дослідницького ядерного реактору у Севастопольському національному університеті ядерної енергії та промисловості, який буде відновлений у м. Славутич під патронатом Таврійського Національного університету імені В. І. Вернадського, вважаємо, що одним з перспективних видів реакторної установки є технологія реактору з газовим теплоносієм. У зв'язку з цим результати дослідження докторанта Інституту газу НАН України к.т.н. Костянтина Сімейка, а саме технологія нанесення захисного піровуглецевого покриття мікротвелу та високотемпературна технологія очистки графіту до ядерної чистоти у електротермічному псевдозрідженому шарі є вельми актуальними і обов'язково будуть враховані при конструюванні дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм.

В. о. ректора Таврійського
національного університету імені
В. І. Вернадського,
д.філол.н., проф.

В. П. Казарін

Директор Інституту газу НАН
України, академік НАН України,
д.т.н., проф.



ДОДАТОК 3

Розрахунок середніх значень та критеріїв похибки за допомогою програми Microsoft Excel для дослідів з визначення густини піровуглецю

Піровуглець утворений при $t = 800 \dots 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ЗН)

ρ	n вимірів	($\bar{x}_i - \bar{x}_{\text{сер.}}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,43	1	0,003906	0,063	0,55	0,43
0,53	1	0,001406	-0,038		
0,55	1	0,003306	-0,058		
0,44	1	0,002756	0,053		
0,48	1	0,000156	0,013		
0,54	1	0,002256	-0,048		
0,53	1	0,001406	-0,038		
0,44	1	0,002756	0,053		
E N =	8	0,01795			

$\rho_{\text{сер.}} =$	0,493	Q =	0,833	Q табл. =	0,48
S ² =	0,0026	$\beta =$	1,319	β табл. =	2,172
S =	0,0506				
d груб.					
= 0,063 > ρ > 0,121					

Піровуглець утворений при $t = 1000 \dots 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ЗН)

ρ	n вимірів	($\bar{x}_i - \bar{x}_{\text{сер.}}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,63	1	0,002256	-0,048	0,63	0,53
0,61	1	0,000756	-0,028		
0,55	1	0,001056	0,033		
0,59	1	5,62E-05	-0,007		
0,58	1	6,25E-06	0,003		
0,54	1	0,001806	0,043		
0,53	1	0,002756	0,053		
0,63	1	0,002256	-0,048		
E N =	8	0,01095			

$\rho_{\text{сер.}} =$	0,583	Q =	0,200	Q табл. =	0,48
S ² =	0,0016	$\beta =$	1,419	β табл. =	2,172
S =	0,0396				
d груб.					
= -0,048 > ρ > 0,121					

Піровуглець утворений при $t \geq 1200$ °C (ЗН)

ρ	n вимірів	($\bar{x}$ - $x_{сер.}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,63	1	0,000025	0,005	0,68	0,59
0,61	1	0,000625	0,025		
0,65	1	0,000225	-0,015		
0,59	1	0,002025	0,045		
0,68	1	0,002025	-0,045		
0,64	1	0,000025	-0,005		
0,65	1	0,000225	-0,015		
0,63	1	0,000025	0,005		
E N =	8	0,0052			

$\rho_{сер.} =$	0,635	Q =	0,222	Q табл. =	0,48
-----------------------------------	--------------	------------	--------------	------------------	-------------

S² =	0,0007	$\beta =$	1,765	β табл. =	2,172
------------------------	---------------	-----------------------------	--------------	-----------------------------------	--------------

S =	0,0273
------------	---------------

 d груб. 	=	0,005	> ρ >	0,121
------------------	----------	--------------	------------------------------------	--------------

Піровуглець утворений при $t = 800 \dots 1000$ °C (ПМР)

ρ	n вимірів	($\bar{x}$ - $x_{сер.}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,43	1	0,008327	0,091	0,61	0,43
0,61	1	0,007877	-0,089		
0,54	1	0,000352	-0,019		
0,59	1	0,004727	-0,069		
0,48	1	0,001702	0,041		
0,54	1	0,000352	-0,019		
0,45	1	0,005077	0,071		
0,53	1	7,66E-05	-0,009		
E N =	8	0,028488			

$\rho_{сер.} =$	0,521	Q =	1,000	Q табл. =	0,48
-----------------------------------	--------------	------------	--------------	------------------	-------------

S² =	0,0041	$\beta =$	1,529	β табл. =	2,172
------------------------	---------------	-----------------------------	--------------	-----------------------------------	--------------

S =	0,0638
------------	---------------

 d груб. 	=	0,091	> ρ >	0,121
------------------	----------	--------------	------------------------------------	--------------

Піровуглець утворений при $t = 1000 \dots 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ПМР)

ρ	n вимірів	($\bar{x}$ - $x_{\text{сер.}}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,74	1	0,000306	0,018	0,84	0,69
0,69	1	0,004556	0,068		
0,84	1	0,006806	-0,082		
0,79	1	0,001056	-0,033		
0,78	1	0,000506	-0,023		
0,74	1	0,000306	0,018		
0,71	1	0,002256	0,048		
0,77	1	0,000156	-0,013		
E N =	8	0,01595			

$\rho_{\text{сер.}} =$	0,758	Q =	0,333	Q табл. =	0,48
------------------------	-------	-----	-------	-----------	------

S ² =	0,0023	$\beta =$	1,512	β табл. =	2,172
------------------	--------	-----------	-------	-----------------	-------

S =	0,0477
-----	--------

d груб.	
=	0,018 > ρ > 0,121

Піровуглець утворений при $t \geq 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ПМР)

ρ	n вимірів	($\bar{x}$ - $x_{\text{сер.}}$) ²	відхих.	ρ_{max}	ρ_{min}
0,85	1	0,000452	0,021	0,94	0,79
0,91	1	0,001502	-0,039		
0,83	1	0,001702	0,041		
0,79	1	0,006602	0,081		
0,88	1	7,66E-05	-0,009		
0,94	1	0,004727	-0,069		
0,91	1	0,001502	-0,039		
0,86	1	0,000127	0,011		
E N =	8	0,016688			

$\rho_{\text{сер.}} =$	0,871	Q =	0,400	Q табл. =	0,48
------------------------	-------	-----	-------	-----------	------

S ² =	0,0024	$\beta =$	1,779	β табл. =	2,172
------------------	--------	-----------	-------	-----------------	-------

S =	0,0488
-----	--------

d груб.	
=	0,021 > ρ > 0,121

ДОДАТОК І

Розрахунок питомих енерговитрат для досліджуваних процесів та порівняння їх з існуючими технологіями

Розрахунок має направлений характер і виконаний з метою визначення конкурентоспроможності процесів у ЕТПШ з традиційними технологіями

1. Розрахунок питомих енерговитрат процесу очищення природного графіту (ε_G) у ЕТПШ:

Як приклад, взято графіт марки ГПМ-92. Для одержання 1 кг очищеного графіту використовувався реактор з ЕТПШ потужністю (P_C) 7,5 кВт описаний у 4.6. Температура процесу: 2900 °С, час витримки (τ_{1C}) 0,5 год, вихід на режим (τ_{0C}) 0,5 год.

$$\varepsilon_C = P_C \times (\tau_{1C} + \tau_{0C}) \quad (1)$$

Після проведення розрахунку $\varepsilon_C = 7,5 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{кг}$

2. Розрахунок питомих енерговитрат процесу одержання водню (ε_{H_2}) у ЕТПШ:

Для одержання 10 м³ водню використовувався лабораторний реактор з «класичним» ЕТПШ потужністю (P_{H_2}) 10 кВт описаний у 4.8. Температура процесу: 1500 °С, час витримки (τ_{1H_2}) 3 год, вихід на режим (τ_{0H_2}) 0,5 год.

$$\varepsilon_{H_2} = P_{H_2} \times (\tau_{1H_2} + \tau_{0H_2}) / 10 \quad (2)$$

Після проведення розрахунку $\varepsilon_{H_2} = 3,15 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^3$

3. Розрахунок питомих енерговитрат процесу одержання карбіду кремнію (ε_{SiC}) у ЕТПШ:

Для одержання 1 кг карбіду кремнію на першій стадії використовувався пілотний реактор з ЕТПШ потужністю (P_{SiO_2+C}) 18 кВт описаний у 4.8. Для другої стадії використовувався реактор з ЕТПШ потужністю (P_{SiC}) 7 кВт

описаний у 4.6. Температура першої стадії процесу: 800 °С, час витримки (τ_{1SiO_2+C}) 0,5 год, вихід на режим (τ_{0SiO_2+C}) 1 год; другої стадії процесу: 2500 °С. час витримки (τ_{1SiC}) 0,5 год, вихід на режим (τ_{0SiC}) 0,5 год.

$$\varepsilon_{SiC} = P_{SiO_2+C} \times (\tau_{1SiO_2+C} + \tau_{0SiO_2+C}) + P_{SiC} \times (\tau_{1SiC} + \tau_{0SiC}) \quad (3)$$

Після проведення розрахунку $\varepsilon_{SiC} = 93,5$ кВт·год/кг

Порівняння з існуючими технологіями наведено у табл. 1:

Таблиця 1

Порівняння питомих енерговитрат для досліджуваних процесів з існуючими технологіями

Процес	Одержання графіту у ЕТПШ, кВт·год/кг	Метод Ачесона [1],	Одержання водню у ЕТПШ кВт·год/м ³	Електроліз води [2], кВт·год/м ³	Одержання SiC у ЕТПШ кВт·год/кг	Метод Ачесона [3], кВт·год/кг
ε_i	7,50	8,00	3,15	5,50	34,00	37,00

Список посилань:

1. Федоров С.С. Розвиток наукових основ створення високотемпературних агрегатів з електротермічним киплячим шаром для очищення вуглецевих матеріалів: дис. ... доктора техн. наук. 05.14.06. Федоров Сергій Сергійович. – Дніпро. 2018. – 302 с. [Текст]

2. <https://bigenc.ru/chemistry/text/1922269> [Електронний ресурс]

3. Derevyanko I. V. Mathematical Modeling of Heat Power Processes of Silicium Carbide Production in Acheson Furnace /I. V. Derevyanko, A. V. Zhadanos // Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 5. – P. 330 – 335. [Текст]

ДОДАТОК К

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Публікації:

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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.

11. Семейко К.В. Применение техники электротермического псевдоожигенного 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

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.

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

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

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

16. Бондаренко Б.І. Розробка технології та створення дослідного виробництва наночастинок 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.

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/ttpe.2.2019.5

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

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

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

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

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

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.

24. Пат. 117157 Україна, МПК B01J 8/18(2006.01), B01J 8/42(2006.01), B01J 19/14(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C30B 25/10(2006.01), C30B 28/14(2006.01), C30B 31/12(2006.01). Реактор для високотемпературних процесів у псевдозріженому 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.

25. Пат. 133969 Україна, МПК (2019.01) C04B 3500, C04B 35/56 (2006.01) C01B 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.

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

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.

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.

29. Рішення про видачу патенту України № 4532/3А/18 від 21.02.2018, МПК (2018.01) C04B 35/536 (2006.01), B32B 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

30. 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

31. 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.

32. Сімейко К.В. Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому 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.

33. 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.

34. 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]

35. 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.

36. 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.

37. 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.

38. 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.

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.

Відомості про апробацію результатів дисертації:

1. FISA 2019: 9th European Commissions Conference on EURATOM Reserch and Training in Safety of Reactor Systems. Pitesti, Romania (4 – 7 June 2019) [Очна участь (Постер)];

2. XV Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених та фахівців: «Проблеми сучасної ядерної енергетики». м. Харків (13 – 15 листопада 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

3. XIV Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених та фахівців: «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків) (14 – 16 листопада 2018 р.) [Очна участь (Доповідь)];

4. Школа–конференція молодих вчених: «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ –2019)». м. Ужгород (27 – 31 травня 2019 р.) [Заочна участь];

5. II Міжнародна конференція: «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» INUDEKO. м. Славутич, Чорнобильська АЕС (25 – 27 квітня 2017 р.) [Очна участь (Доповідь)];

6. III Міжнародна конференція: «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища»

ИНУДЕКО. м. Славутич, Чорнобильська АЕС (25 – 27 квітня 2018 р.) [Очна участь (Доповідь)];

7. IV Міжнародна конференція: «Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища» ИНУДЕКО. м. Славутич, Чорнобильська АЕС (24 – 26 квітня 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

8. International scientific and practical conference: «Prospects for the development of technical sciences in EU countries and Ukraine». Wloclawek, Republic of Poland (December 21 – 22, 2018) [Заочна участь];

9. Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України. м. Київ (8–12 квітня 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

10. IV Міжнародний молодіжний форум Українського ядерного товариства. м. Нетішин, м. Острог, Хмельницька АЕС (14 – 17 червня 2018 р.) [Очна участь (Доповідь)];

11. V Міжнародний молодіжний форум Українського ядерного товариства. м. Нетішин, м. Острог, Хмельницька АЕС (20 – 23 червня 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

12. Науковий семінар відділення енергетичних систем, процесів та технологій Інституту тепло- і масообміну ім. А.В. Ликова НАН Білорусі. м. Мінськ (23 жовтня 2018 року) [Очна участь (Доповідь)];

13. Круглий стіл «Перспективи впровадження інновацій у атомній енергетиці України» м. Київ (27 вересня 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

14. Круглий стіл «Перспективи впровадження інновацій у атомній енергетиці України» м. Київ (28 вересня 2018 р.) [Очна участь (Доповідь)];

15. Науковий семінар відділу термохімічних процесів і нанотехнологій Інституту газу НАН України. м. Київ (28 лютого 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

16. Науковий семінар відділу термохімічних процесів і нанотехнологій Інституту газу НАН України. м. Київ (24 жовтня 2019 р.) [Очна участь (Доповідь)];

17. Об'єднаний науковий теплотехнічного семінар Інституту газу НАН України. м. Київ (18 грудня 2019 року) [Очна участь (Доповідь)].