

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 611.666

Семейко К.В., канд. техн. наук, **Безуглый В.К.**, канд. техн. наук,
Кожан А.П., канд. техн. наук, **Бондаренко Б.И.**, акад. НАН Украины,
докт. техн. наук, проф.

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Процесс осаждения твердого углерода при пиролизе углеводородных газов

Приведены результаты экспериментального исследования процесса осаждения твердого углерода из разогретой смеси углеводородных газов в объем и на поверхность частиц кварцевого песка в реакторах с псевдооживленным слоем двух типов: с внешним нагревом и с нагревом за счет прохождения электрического тока через псевдооживленный слой (электротермический псевдооживленный слой). Для теоретической обработки результатов измерений были проведены расчеты зависимостей разности значений углеродного потенциала газовой смеси и твердого углерода (графита) от температуры и состава смеси. Полученные значения перепада углеродного потенциала позволили определить количественную составляющую в зависимости от состояния газовой смеси, а также от ее равновесия с твердым углеродом. Рассчитаны значения избыточного количества углерода в газовых смесях. Сопоставление рассчитанного максимального количества углеродного избытка в газовой смеси и измеренного количества действительно осажденного твердого углерода позволило определить эффективность процесса образования твердого углерода в каждом конкретном реакторе с участием определенной смеси углеводородов и при заданном режиме проведения процесса. Установлено, что из двух смесей, на основе пропана и на основе метана, испытанных в лабораторном реакторе с внешним обогревом, пропановая смесь обладает большей эффективностью. *Библ. 11, рис. 2, табл. 3.*

Ключевые слова: пиролиз, электротермический псевдооживленный слой, пироуглерод, термодинамический углеродный потенциал.

Пироуглеродные покрытия используются при производстве микроструктур для атомной энергетики [1, 2], в качестве сверхчистых углеродных восстановителей для производства «солнечного» кремния бесхлорным методом [3–5], в производстве пироуглеродных порошков повышенной чистоты. Пироуглеродный материал

представляет интерес для металлургии, машиностроения, реакторостроения, медицины, теплообменной аппаратуры, электротехники [6].

Исследование состоит из двух частей: экспериментальной и симулятивной.

Экспериментальные результаты, которые приведены в этой статье, получены в контексте

более широкого исследования, касающегося технологических аспектов процесса капсулирования пироуглеродом кварцевого песка во время пиролиза углеводородных газов [3, 7, 8].

В настоящей работе были использованы два реактора псевдооживленного слоя: первый — лабораторный реактор цилиндрической формы с внешним нагреванием (ВН) [9]; второй — пилотный реактор с электротермическим псевдооживленным слоем (ЭТПС) [10].

Во время исследования с помощью газового хроматографа Agilent 6890 N измерялись составы на входе и выходе из реакторов при различных значениях температуры в реакционной зоне для каждой из трех газовых смесей (табл.1–3).

Симулятивная часть статьи содержит результаты термодинамических расчетов некоторых характеристик, а именно: углеродных потенциалов газовых смесей π_C и углеродного потенциала графита π_{gr} , а также то количество углерода ($\delta N_C/N_H$)_{TDEq}, которое должно перейти из газовой смеси в графит для достижения термодинамического равновесия (TDEq) в определенной гетерогенной системе. Углеродный потенциал той или иной гомогенной части определяет реакцию этой части на изменение в ней количества углерода от N_C до $N_C + \delta N_C$ (это изменение сопровождается химическими фазовыми преоб-

разованиями) при условии сохранения внутреннего равновесия в каждой из взаимодействующих частей системы [11].

В данном случае гетерогенная термодинамическая система, выступающая в роли модели содержимого рассматриваемых реакторов, состоит из идеальной газовой смеси и твердого углерода в форме графита. Обычно предполагают, что система в целом находится в состоянии механического и термического равновесия (и имеет поэтому определенные значения p и T), а газовая смесь находится еще и в состоянии внутреннего химического равновесия (имеет определенный вещественный состав).

В такой термодинамической системе возможен перенос углерода между газовой смесью и графитом. Причиной возможного переноса углерода является разность значений углеродного потенциала в твердофазной и газоподобной частях системы [11]:

$$\Delta\pi_C = \pi_C - \pi_{gr}. \quad (1)$$

Расчеты значений углеродных потенциалов при различных значениях исходного состава газовой смеси и при определенных значениях p и T позволяют выявить (в пространстве состава или температуры) зоны выделения и зоны поглощения углерода газовой смесью. Представ-

Таблица 1. Псевдооживленный слой (ВН), метан

Смесь № 1	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ O
На входе, % (об.)	88,56	0	0	0	7,58	0,03	1,26	0,14	0,24	0,97	1,22
На выходе, % (об.):											
700 °С	77,07	15,72	0	0,96	3,40	0,15	0,39	0	0,05	0,60	1,62
1000 °С	56,10	39,14	1,21	1,25	0	0,03	0	0	0	0,28	1,82
1100 °С	42,96	53,11	1,12	0,78	0	0	0	0	0	0,15	1,88

Таблица 2. Псевдооживленный слой (ВН), смесь углеводородов на основе пропана

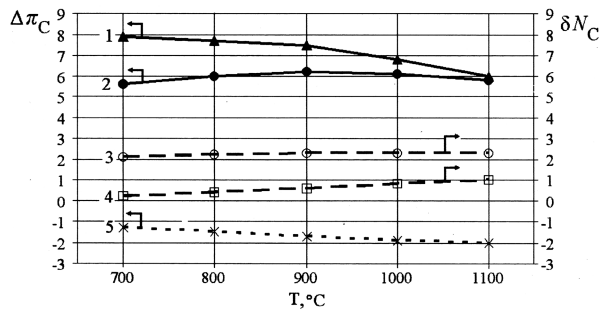
Смесь № 2	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ O
На входе, % (об.)	2,76	0,23	0	0	38,06	0	47,21	3,83	6,64	0,18	1,09
На выходе, % (об.):											
800 °С	41,05	45,05	1,72	8,47	0,78	0	0,10	0	0,15	0	2,53
900 °С	34,90	53,48	2,56	5,78	0,10	0,07	0,10	0,22	0	0	2,79
1000 °С	28,97	63,53	2,21	2,68	0,06	0,03	0	0	0,07	0	2,45

Таблица 3. ЭТПС (влияние ПМР), метан

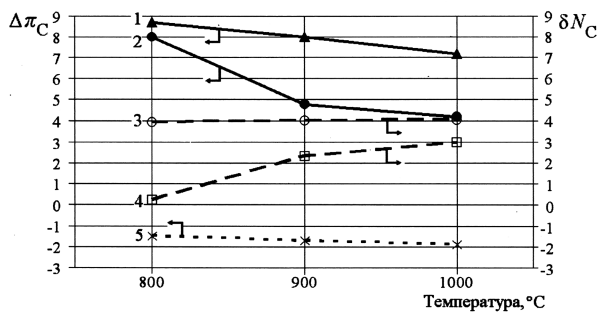
Смесь № 3	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ O
На входе, % (об.)	97,09	0	0	0	2,27	0	0	0	0	0,05	0,58
На выходе, % (об.):											
800 °С	68,08	29,12	0	1,40	0,43	0	0	0	0	0,97	0
900 °С	54,10	42,84	0	1,46	0,43	0	0	0	0	1,17	0
1100 °С	32,99	65,75	0	0,58	0,11	0	0	0	0	0,57	0

ленные на рис.1 графики свидетельствуют о нахождении рассматриваемой системы в области выделения твердого углерода газовой смесью во всем исследованном диапазоне значений температуры (везде $\Delta\pi_C > 0$).

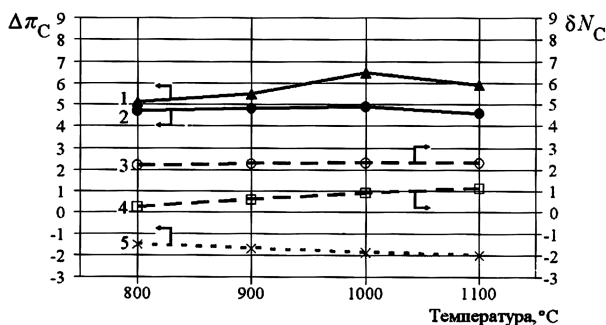
Графики $\Delta\pi_C$ для газовых смесей «inlet» и «outlet» расположены значительно выше нуля, что согласуется с представлением о высоком углеродном потенциале углеводородов.



а



б



в

Рис.1. Разница значений углеродного потенциала $\Delta\pi_C$ при входе в реактор («inlet», линия 1), при выходе из реактора («outlet», линия 2), а также графит (линия 5) и соответствующие количества образованного твердого углерода измеренного ($10(\delta N_C/N_C)_{mes}$, линия 4) и вычисленного ($10(\delta N_C/N_C)_{TDEq}$, линия 3) при условии термодинамического равновесия в системе «газовая смесь — графит» для рассматриваемых смесей: а — метан, лабораторная установка (ВН); б — смесь углеводородных газов на основе пропана, лабораторная установка (ВН); в — метан, пилотная установка (влияние ПМР).

Как можно было ожидать (в связи с тем, что в пространстве реактора газовая смесь лишается определенного количества углерода), углеродный потенциал газовой смеси на выходе из реактора становится ниже того, что был перед попаданием смеси в пространство реактора.

На рис.1,а графики «inlet» и «outlet» с поднятием температуры сближаются. В частности, при 1100 °С углеродный потенциал смеси, прошедшей через реактор, почти не изменяется несмотря на утрату ею углерода в пространстве реактора.

На рис.1,б сближение графиков «inlet» и «outlet» имеет место при 700 °С. С повышением температуры потеря углерода газовой смесью существенно уменьшает ее углеродный потенциал.

На рис.1,в углеродный потенциал смеси № 3 изменяет значения при потере углерода в пространстве реактора во всем исследованном интервале температур.

Углеродный потенциал π_C дает термодинамическую реакцию газовой смеси на потерю или приобретение смесью порции углерода. В тех областях значений состава и температуры, где физико-химический механизм выделения твердого углерода из газообразной смеси является постоянным (вдоль изменения значений T или N_C/N_H), не изменяется реакция смеси δG на потерю ею порции δN_C , что означает постоянство значений π_C .

Наоборот, там, где на протяжении изменения N_C/N_H (или T) происходит изменение значения π_C , можно говорить об изменении физико-химического механизма переноса углерода от газообразной части системы к графиту или о наличии нескольких механизмов, действующих одновременно, и о перераспределении вкладов отдельных механизмов в суммарный результат.

Таким образом, анализ только результатов термодинамических расчетов позволяет выдвигать определенные предположения относительно действующих механизмов переноса углерода между газовой смесью и графитом.

График $(\delta N_C/N_H)_{TDEq}$ получен в результате расчетов химического равновесия в системе «газовая смесь — графит». Эти значения $\delta N_C/N_H$ являются максимально возможными для каждой газовой смеси.

График $(\delta N_C/N_H)_{mes}$ дает измеренные значения потерь углерода газообразной частью системы. В исследованном интервале значений температуры и состава эти потери углерода значительно меньше «равновесных» значений потерь для каждой смеси. Это означает, что газовые смеси при выходе из реактора (время пре-

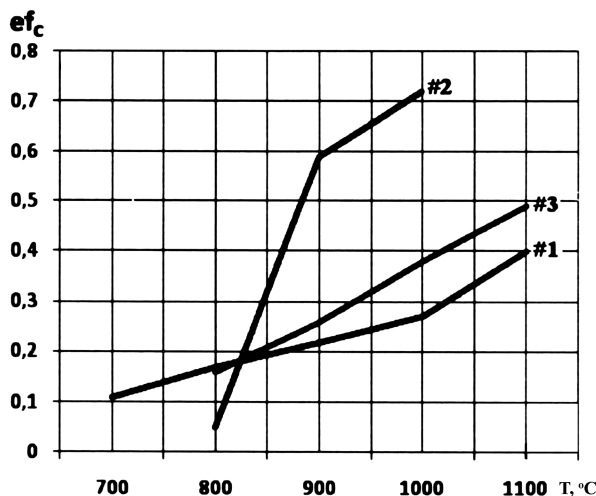


Рис. 2. Эффективность процесса образования твердого углерода из газовой смеси углеводородов как функция температуры смесей №№ 1–3.

бывания в реакторе составляет менее 1 с) остаются существенно неравновесными по отношению к процессу выделения углерода.

Линия 1 на рис. 1, а показывает зависимость $\Delta\pi_C$ от температуры при неизменном количестве углерода (соответствующем входной смеси), зато вдоль линии 2 (смесь на выходе из реактора) $\Delta\pi_C(t)$ содержание углерода N_C/N_H снижается вместе с повышением температуры t в реакционной зоне (см. табл. 1).

На рис. 1, а при 700 °C газовая смесь теряет меньше углерода, но при этом перепад углеродного потенциала $\Delta\pi_C$ (и сам потенциал π_C , то есть реакция системы на эту маленькую потерю углерода) является самым большим. Эти два обстоятельства можно связать между собой следующим предположением относительно способа перехода углерода за пределы газовой смеси при низких значениях температуры: здесь выделение углерода сопровождается разрушением многоатомных углеводородов. Преобразование с участием многоатомных соединений сопровождаются относительно большими изменениями значений таких функций, как энтальпия или свободная энергия. При таких предположениях для тех смесей, которые содержат заметное количество многоатомных соединений, и $\pi_C = \delta G/\delta N_C$ должен быть относительно высоким. Снижение π_C при 700 °C для газовой смеси при ее преобразовании из «inlet» в «outlet» можно объяснить расходом многоатомных углеводородов, доля которых в исследуемом интервале температур является относительно небольшой. Малость порции утраченного углерода (за короткое время пребывания смеси в реакционной

зоне) соответствует представлениям об относительно малой скорости процессов с участием многоатомных соединений.

При 1100 °C (рис. 1, а) расстояние между графиками для смесей «inlet» и «outlet» является относительно небольшим, а порция перенесенного углерода является относительно большой. Имея в виду, что смесь «outlet» содержит меньше углерода (N_C/N_H), чем смесь «inlet», эту информацию можно объяснить следующим образом: при 1100 °C механизм потери газовой смесью № 1 углерода почти не зависит от количества углерода в этой газовой смеси.

Смесь № 2 на входе в реактор имеет наибольшее количество углерода из всех исследованных смесей (см. табл. 2). Именно эта смесь демонстрирует наибольшую способность отдавать углерод в твердофазную часть. Это обстоятельство заставляет определить эффективность процесса образования твердого углерода (обозначим ее ef_C) с участием той или иной смеси по следующей формуле:

$$ef_C = \delta N_{C,mes} / \delta N_{C,TDEq} \quad (2)$$

На рис. 2 приведены графики зависимостей $ef_C(t)$ для трех смесей. Наибольшую эффективность в диапазоне температур 850–1100 °C демонстрирует смесь № 2, для которой отношение N_C/N_H на входе в реактор является наибольшим.

Выводы

В результате экспериментального исследования пиролиза углеводородов в проточном реакторе получены зависимости состава газовой смеси от температуры в диапазоне температур 700–1100 °C.

Применение метода термодинамического анализа с использованием углеродного потенциала привело к определению новой характеристики процесса — эффективности процесса образования твердого углерода ef_C .

Установлено, что в исследованном интервале температур и для принятых к рассмотрению газовых смесей эффективность процесса возрастает с увеличением «углеродной» характеристики смеси N_C/N_H .

Список литературы

1. Гришанин Е.И. Антитеррористическое топливо для АЭС // Атомная стратегия. — 2007. — № 29. — С. 42–44.
2. Пат. 2387030 РФ, МПК (08.2008) G 21 C 3/28 Микротвэл легководного ядерного реактора /

- С.М.Башкирцев, В.П.Денискин, С.Д.Курбаков и др. — Оpubл. 20.04.10.
3. Bondarenko V., Bogomolov V., Kozhan A. et al. Development of technological foundations for pure silicon production by carbothermic reduction // International Journal of Energy of Clean Environment. — 2013. — Vol. 14, № 2–3. — P. 183–189.
 4. Пат. 98747 Укр., МПК (01.2006) С 01 В 33/023. Спосіб одержання високочистого кремнію / В.О. Богомолов, Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, К.В. Сімейко. — Оpubл. 11.06.12, Бюл. № 11.
 5. Сімейко К.В. Дослідження можливості карбо-термічного відновлення кремнію // Відновлювальна енергетика. — 2014. — № 1. — С. 44–47.
 6. Скачков В.А. Научно-технические основы формирования функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода : Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Запорожье, 2013. — 36 с.
 7. Богомолов В.А., Кожан А.П., Бондаренко Б.И. и др. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдоожиге-ном слое // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2013. — № 5. — С. 36–40.
 8. Simeyko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon // Proceedings of the National Aviation University. — 2014. — № 2. — P. 131–135.
 9. Пат. 86131 Укр., МПК (2013.01) В 01 J 8/18 (2006.01), В 01 J 12/00. Реактор для високотемпературних процесів / В.О.Богомолов, Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, К.В.Сімейко. — Оpubл. 10.12.13, Бюл. № 23.
 10. Пат. 83147 Україна, МПК (01.2006) С 10 G 9/32. Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів / В.О.Богомолов, Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, К.В.Сімейко. — Оpubл. 27.08.13, Бюл. № 16.
 11. Бондаренко Б.И., Сорока Б.С., Безуглий В.К. Межфазный углеродообмен: термодинамика и процессы переноса. — Киев : Наук. думка, 2013. — 223 с.

Поступила в редакцию 12.05.15

Сімейко К.В., канд. техн. наук, **Безуглий В.К.**, канд. техн. наук,
Кожан О.П., канд. техн. наук, **Бондаренко Б.І.**, акад. НАН України,
докт. техн. наук, проф.

Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Процес осадження твердого вуглецю під час піролізу вуглеводневих газів

Наведено результати експериментального дослідження процесу осадження твердого вуглецю з розігрітої суміші вуглеводневих газів в об'єм та на поверхню частинок кварцевого піску в реакторах з псевдозрідженим шаром двох типів: з зовнішнім нагріванням та з нагріванням за рахунок проходження електричного струму через псевдозріджений шар (електротермічний псевдозріджений шар). Для теоретичної обробки результатів вимірювань було проведено розрахунки залежностей різниці значень вуглецевого потенціалу газової суміші та твердого вуглецю (графіту) від температури та складу суміші. Одержані значення перепаду вуглецевого потенціалу дали змогу визначити кількісну складову у залежності від стану газової суміші, а також від її рівноваги з твердим вуглецем. Розраховано значення надлишкової кількості вуглецю у газових сумішах. Співставлення розрахованої максимальної кількості вуглецевого надлишку у газовій суміші та виміряної кількості дійсно осадженого твердого вуглецю дали змогу визначити ефективність процесу утворення твердого вуглецю у кожному конкретному реакторі за участі певної суміші вуглеводнів та при заданому режимі проведення процесу. Встановлено, що з двох сумішей, на основі пропану та на основі метану, які досліджувалися у лабораторному реакторі з зовнішнім нагріванням, пропанова суміш має більшу ефективність. *Бібл. 11, рис. 2, табл. 3.*

Ключові слова: піроліз, електротермічний псевдозріджений шар, піровуглець, термодинамічний вуглецевий потенціал.

Simeiko K.V., Candidate of Technical Sciences, **Bezuglyi V.K.**, Candidate of Technical Sciences, **Kozhan O.P.**, Candidate of Technical Sciences, **Bondarenko B.I.**, Academician of National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor

The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev
39, Degtjarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: k_simeyko@ukr.net

The Process of Solid Carbon Deposition in the Course of Pyrolysis of Hydrocarbon Gases

The results of experimental research of the process of solid carbon deposition from heated mixture of hydrocarbon gases into the volume and to the surface of particles of quartz sand in the reactors of fluidized bed with the external heating and with heating due to current passing through the fluidized bed (electrothermal fluidized bed) are shown in the article. Calculations of dependence of carbon potential difference of gas mixture and solid carbon (graphite) on temperature and proportion mixture were carried out for theoretical interpretation of measurement outputs. Obtained values of carbon potential difference made it possible to give the quantitative measure of gas mixture distance from its equilibrium with the solid carbon. At the same time, the values of excessive carbon in gas mixture were calculated. Comparison of calculated highest possible quantity of carbon surplus in gas mixture and measured quantity of actually deposited solid carbon made it possible to estimate the efficiency of the process of solid carbon formation in each reactor applying the stated hydrocarbon mixture and processing conditions. It was found that the mixture based on propane is more efficient than the mixture based on methane. These results were obtained in laboratory reactor with the external heating. *Bibl. 11, Fig. 2, Table 3.*

Key words: pyrolysis, electrothermal fluidized bed, pyrocarbon, thermodynamical carbon potential.

References

1. Grishanin E.I. Antiterroristicheskoe toplivo dlja AJeS [Anti-terrorism fuel for NPP (nuclear Power Plant)]. *Atomnaja strategija [Nuclear strategy]*, 2007, (29), pp. 42–44. (Rus.)
2. Pat. 2387030 RF, G 21 C 3/28. Mikrotvjl legkovodnogo jadernogo reaktora [Microfuel of light-water nuclear reactor], S.M.Bashkircev, V.P.Deniskin, S.D.Kurbakov, I.I.Fedik, G.A.Filippov, A.S.Chernikov, D.V.Shestyh; Applicant and patent holder: Federal State Unitary Enterprise: Scientific-Research Institute of Scientific and Production Association «Luch» (RU), № 2008132176/06; appl. date: 04.08.2008, publ. 20.04.2010. (Rus.)
3. Bondarenko B., Bogomolov V., Kozhan A., Khovavko A., Nazarenko V., Simeyko K. Development of technological foundations for pure silicon production by carbothermic reduction, *International Journal of Energy of Clean Environment*, 2013, 14 (2–3), pp. 183–189.
4. Pat. 98747 UA, C 01 B 33/023 (2006/01). Sposib oderzhannja visokochistogo kremniju [The method for producing high-purity silicon], V.A.Bogomolov, B.I.Bondarenko, A.P.Kozhan, K.V.Simeiko; Applicant and patent holder: Gas institute of National Academy of Science of Ukraine. № a201109562; appl. date: 29.07.2011. Publ. 11.06.2012, Bull. № 11. (Ukr.)
5. Simeiko K.V. Doslidzhennja mozhlivosti karbotermichnogo vidnovlennja kremniju [Research of the possibility of carbothermic reduction of silicon], *Vidnovljuval'na Jenergetika [Renewable Energy]*, 2014, (1), pp. 44–47. (Ukr.)
6. Skachkov V.A. Nauchno-tehnicheskie osnovy formirovanija funkcional'nyh svojstv kompozicionnyh materialov na osnove ugleroda [Scientific and technical basis for the formation of the functional properties of composite materials based on carbon] : Dissertation of the Doctor of Technical Sciences, Zaporozhye, 2013, 36 p. (Rus.)
7. Bogomolov V.O. Kozhan A.P., Bondarenko B.I., Khovavko O.I., Simeyko K.V. Kapsulirovanie kvarcovoogo peska pirouglerodom v jelektrotermicheskom psevdoozhizhenom sloe [Research of the process of quartz sand encapsulation by pyrolytic carbon]. *Jenergotehnologii i resursozbezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (5), pp. 36–40. (Rus.)
8. Simeyko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon. *Proceedings of the National Aviation University*, 2014, (2), pp. 131–135.
9. Pat. 86131 UA, B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. Reaktor dlja visokotemperaturnih procesiv

- [Reactor for high temperature processes], V.O.Bogomolov O.P.Kozhan, B.I.Bondarenko, K.V.Simeiko; Applicant and patent holder: Gas institute of National academy of science of Ukraine, № u201309320; applic. date: 25.07.2013; publ. date: 10.12.2013, Bull. № 23. (Ukr.)
10. Pat. 83147 UA (2013.01) B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. Reaktor dlja visokotemperaturnih procesiv [Reactor for pyrolysis of gaseous hydrocarbons], V.O.Bogomolov O.P.Kozhan, B.I. Bondarenko, K.V.Simeiko; Applicant and patent holder: Gas institute of National academy of science of Ukraine, № u201303318; applic. date: 18.03.2013, publ. date: 27.08.2013, Bull. № 16. (Ukr.)
11. Bondarenko B.I., Soroka B.S., Bezuglyi V.K. Mezhfaznyj uglerodoobmen: termodinamika i processy perenosa. [Interphase carbon exchange : Thermodynamics and transport processes], Kiev : Naukova dumka, 2013, 223 p. (Rus.)

Received May12, 2015