

### References

1. Vol'chin I.A., Dunaevs'ka N.I., Gaponich L.S., Chernyavs'kij M.V., Topal O.I., Zasyad'mo Ya.I., Perspektivy vprovadzhennya chystykh vugil'nykh tekhnologij v energetyku Ukrainy. Kiev : GNOZIS, 2013. 308 p. (Ukr.)
2. Volchyn Y.A., Heorhyev A.V., Yasynetskyi A.A. Termodynamicheskaia otsenka metodov sukhoi desulfuryzatsyy dymovykh gazov. *Enerhetyka: ekonomika, tekhnolohii, ekolohiia*. 2010. No. 2. pp. 85–92. (Rus.)
3. Cordoba P. Status of flue gas desulphurization (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel*. 2015. No 144. pp. 274–286.
4. Heebink Lv, Hassett Dj. Hg release from FGD. Proceeding of international ash utilization symposium, CAER. University of Kentucky. 2003. 75 p.
5. Schroeder K., Kairies C. Distribution of Hg in FGD by-products. Proceedings of world of coal ash conference, CAER, University of Kentucky, April 11 – 1. 2005. Paper 100; 2005.
6. Babcock&Wilcox Power Generation Group (B&W). Steam-its generation and use, Ohio : Babcock and Wilcox Company. 1991. 980 p.
7. Kikkawa H., Nakamoto T., Morishita M., Yamada K. New wet FGD process using granular limestone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002 No. 41. pp. 3028–36.
8. Kiil S., Nygaard H., Johnsson JE. Simulation studies of the influence of HCl absorption on the performance of a wet flue gas desulphurization pilot plant. *Chem. Eng. Sci.* 2002. No. 57. pp. 347–435.
9. Aerov M.E., Todes O.M., Narynskyi D.A. Apparaty so statsyonarnym zernystym sloem, Leningrad : Khymyia. 1979. 176 p. (Rus.)
10. Robert S. Boiton. Khymyia i tekhnolohyia izvesty, Moscow : Stroizdat, 1972, 240 p. (Rus.)

Received October 12, 2017

УДК 661.666

**Семейко К.В.**, канд. техн. наук

**Институт газа НАН Украины, Киев**

*ул. Дегтярская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: k\_simeyko@ukr.net*

## Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий

Одним из вариантов проектируемых ядерных реакторов, обладающих повышенной пассивной защитой, являются реакторы с микровтэлами и шаровыми ТВЭЛами, одним из главных компонентов которых является пироуглерод. Пироуглерод имеет высокую радиационную и коррозионную стойкость, поэтому перспективными также являются исследования, направленные на утилизацию радиационных отходов, что является актуальной проблемой не только для Украины, но и для всего мира. Благодаря уникальным свойствам пироуглерод можно использовать в различных областях науки и промышленности. На протяжении нескольких лет в Институте газа НАН Украины проводились исследования по получению пироуглеродных покрытий пиролизом углеводородных газов в реакторах с электротермическим псевдооживленным слоем. Проведено исследование их материаловедческих характеристик и свойств для определения возможности использования пироуглеродных покрытий, полученных по технологиям Института газа НАН Украины. Представлены результаты исследований по оценке плотности, чистоты, коррозионной стойкости, а также микрорельеф пироуглеродного покрытия. Сделаны промежуточные выводы о возможности применения полученного пироуглерода. *Библ. 16, рис. 3, табл. 1.*

**Ключевые слова:** пироуглерод, пиролиз, электротермический псевдооживленный слой, микровтэл.

Доля атомной энергетики в генерации электроэнергии Украины в первой половине 2017 г. составила более 53 %. К самым важным проблемам современной атомной энергетики относится обеспечение эксплуатационной безопасности действующих и проектируемых АЭС. Одной из задач «Новой энергетичної стратегії України до

2035 року: безпека, енергоефективність, конкурентна спроможність», утвержденной Кабинетом Министров Украины, является выбор реакторных технологий для строительства новых атомных энергоблоков для замещения мощности АЭС, которые будут выводиться из эксплуатации с 2030 г. Перспективным типом ядерных

установок, которые могут быть внедрены в Украине, являются реакторы с микротвэлами.

Как показывают результаты облучения, одним из наилучших покрытий для ТВЭЛов высокотемпературных реакторов является изотропный пироуглерод [1]. Поэтому во всех микротвэлах в качестве первого слоя, располагаемого непосредственно на топливном сердечнике, предусмотрен буферный слой. Этот слой вследствие низкой плотности пироуглерода как бы впитывает в себя продукты деления, предотвращая тем самым разрушение наружных слоев покрытия. Он же компенсирует и объемные изменения топливного сердечника, возникающие за счет образования газообразных или твердых продуктов деления. Наконец, этот внутренний слой служит для передачи усилий между наружным слоем покрытия и топливом. Наружные слои покрытия, имеющие по возможности максимальную плотность, играют роль миниатюрного корпуса давления и диффузионного барьера. Слои пироуглерода обладают большой герметичностью по отношению к таким газообразным продуктам деления, как ксенон и криптон [1].

Использование микротвэлов в качестве топлива для ядерных реакторов в перспективе существенно может повысить безопасность атомной энергетики в целом [2]. В настоящее время не менее 20 фирм и лабораторий США и 14 предприятий в других странах интенсивно работают над получением ядерного горючего в виде микротвэлов [3]. Также пироуглерод в дальнейшем может решить актуальную для Украины проблему утилизации радиоактивных отходов, поскольку экспериментально подтверждена принципиальная возможность иммобилизации золы, полученной при сжигании радиоактивных отходов, в пироуглеродной матрице [4]. Изучается возможность применения пироуглерода в качестве сверхчистого углеродного восстановителя для производства «солнечного» кремния бесхлорным методом [5–7].

В литейной индустрии пироуглерод используется как основная добавка к формовочным смесям на базе речного песка. При использовании этой добавки ускоряется процесс формирования прочности смеси, сокращается время на ее приготовление, повышается эффективность использования потенциальной вяжущей способности глинистого связующего [8]. Пироуглерод в качестве компонента углеродных композиционных материалов представляет интерес для металлургии, машиностроения, реакторостроения, медицины, теплообменной аппаратуры, электротехники [9].

Элемент	Песок с пироуглеродом, % (мас.)				Осажденный пироуглерод*
	без (чистый)	с 1 % (мас.)	с 33 % (мас.)	с 97 % (мас.)	
Mn	0,0003	0,01	0,0003	0,0005	–
Ni	0,0002	0,00006	0,0005	0,0006	–
Co	–	–	–	–	–
Ti	0,02	0,03	0,006	0,0050	–
V	–	0,00006	0,0002	–	–
Cr	0,0003	0,00005	0,0001	0,0002	–
Mo	0,0002	0,00001	0,0003	–	–
Zr	0,0080	0,01	0,004	0,0050	–
Nb	0,0005	–	–	–	–
Cu	0,0010	0,005	0,008	0,030	–
Pb	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–
Bi	–	–	–	–	–
Zn	–	–	0,004	–	–
Sn	–	–	–	–	–
Ge	–	–	–	–	–
La	–	–	–	0,003	–
Fe	~ 0,01	0,08	–	0,030	0,00002
Al	0,005	0,03	–	0,001	0,00003
Ca	–	0,03	–	0,003	–
Na	–	0,005	–	–	–
Mg	–	0,03	–	–	0,00006
Be	–	0,00001	–	–	–

\* На термопаре при внешнем нагревании.

В Институте газа НАН Украины проводились исследования по получению чистого пироуглерода пиролизом углеводородных газов в реакторах с электротермическим псевдооживленным слоем [10–14]. В данной статье проведено исследование характеристик и свойств полученного пироуглерода. Цель данной статьи — исследование материаловедческих характеристик и свойств пироуглеродных покрытий, полученных в Институте газа НАН Украины.

Поскольку пироуглерод имеет химические свойства, во многом схожие с графитом, установление его количества в капсулированном кварцевом песке проводили методом определения зольности графита [15]. При температуре 900 °С пироуглерод в воздушной атмосфере окисляется, а кварцевый песок не вступает в реакцию. По оставшейся массе кварцевого песка можно определить содержание пироуглерода в массовых процентах.

В опытах, описанных в [10–14], получен капсулированный пироуглеродом кварцевый песок с широким спектром содержания пироуглерода — от 2 до 97 % (мас.), определена насыпная плотность чистого и покрытого пироуглеродом песка с содержанием пироуглерода 27, 77 и 97 % (мас.) для фракций 0,315 и 1 мм. При по-

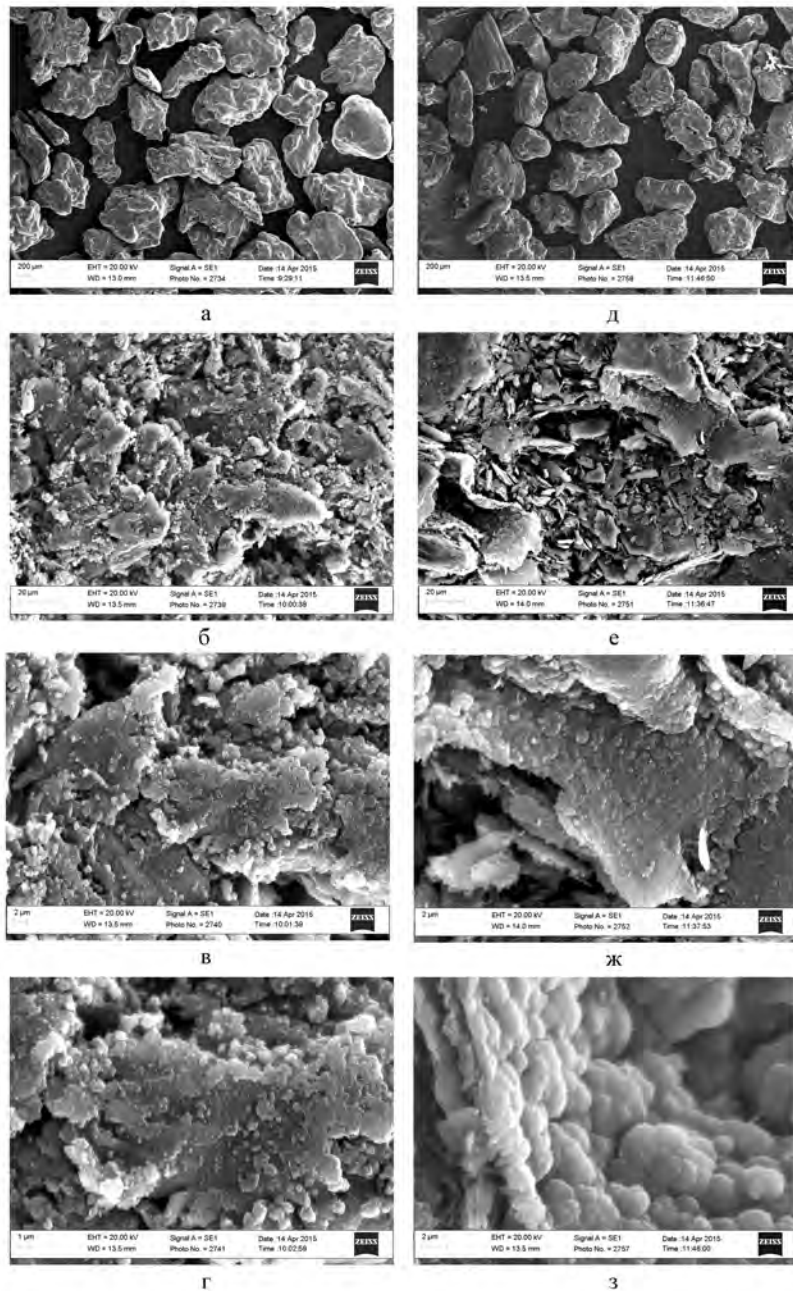


Рис.1. Кварцевый песок, капсулированный пироуглеродом до (а-г) и после (д-з) выдержки в перегретом паре в течение 1 ч при 900 °С. Увеличение  $\times 50$  (а, д),  $\times 1500$  (б, е),  $\times 5000$  (в, ж),  $\times 10000$  (г, з).

вышении содержания пироуглерода плотность капсулированного кварцевого песка уменьшается, что подтверждает достоверность процентного содержания пироуглерода, поскольку литературное значение плотности углерода меньше значения плотности  $\text{SiO}_2$  [16].

Спектрографическим анализом определен элементный состав примесей, содержащихся в исход-

ном кварцевом песке и в его образцах после обработки в реакторе с электротермическим кипящим слоем, а также в пироуглероде, осажденном на термопаре при опытах в реакторе, в электротермическом псевдоожиженном слое с внешним обогревом (описание в [14]). Из таблицы видно, что самой высокой чистотой обладает образец пироуглерода с термопары, что объясняется отсутствием сердцевинки из кварцевого песка.

С повышением содержания пироуглерода плотность капсулированного кварцевого песка уменьшается, что подтверждает достоверность процентного содержания пироуглерода. Спектрографический анализ, который определял 23 элемента, показал высокую чистоту обработанного материала. Наибольшей чистотой обладает чистый пироуглерод (без сердцевинки из кварцевого песка), поскольку он получен из газовой фазы. Как показывает микроскопический анализ, после выдержки капсулированного кварцевого песка с содержанием пироуглерода 97 % (мас.) в водяном паре в течение 1 ч при температуре 900 °С его поверхность практически не изменилась (рис.1). Разность при увеличении в 10000 раз можно объяснить возможным окислением частичек пироуглеродного покрытия из-за попадания воздуха в реактор, где проводились испытания. Данные результаты свидетельствуют о коррозионной стойкости пироуглеродного покрытия.

Далее был определен микрорельеф поверхности пироуглерода. Для выделения чистого пироуглерода кварцевый песок, капсулированный пироуглеродом в количестве 97 % (мас.), обрабатывали плавиковой кислотой, после чего нейтрализовали 55 %-м раствором КОН. Следующим этапом было отделение осадка от жидкой фазы методом центрифугирования (3000 об./мин), в результате чего получено 3 фазы: нижняя — оса-

док примесей; средняя — жидкость; верхняя — пироуглерод.

Затем пироуглерод был отобран, высушен и залит толуолом. Выделенный пироуглерод проанализирован на атомно-силовом микроскопе. Топография поверхности показала, что в образце присутствуют наночастицы углерода размером в диапазоне от 1 до 100 нм (рис.2). Пироуглерод имеет листовидную форму, в выделенном пироуглероде отдельные гранулы не определены.

### Выводы

Проведенные испытания открывают широкие перспективы применения полученных в Институте газа НАН Украины пироуглеродных покрытий. Данный пироуглерод имеет высокую чистоту, коррозионную стойкость, а также обеспечивает максимальный контакт фаз «покрытие — сердцевина». Поскольку пироуглерод представлен в форме наночастичек, его можно использовать как добавку к формовочным смесям на базе речного песка. Учитывая результаты проведенных опытов, среди отраслей применения пироуглеродных покрытий можно отметить атомную энергетику и спецметаллургию (восстановление термодинамически стойких оксидов, восстановленные элементы которых нуждаются в низком содержании примесей), а также в других отраслях науки и промышленности, где нужна высокая чистота углерода. Для применения его в качестве покрытия микротрещала необходимо провести ряд исследований, в том числе радиационного материаловедения и облучения, чтобы определить дальнейшие пути использования пироуглерода.

### Список литературы

1. Дмитриев С.М. Атомные газотурбинные установки : Учеб. пособие. Нижний Новгород : Нижненовгород. гос. техн. ун-т, 2012. 144 с.

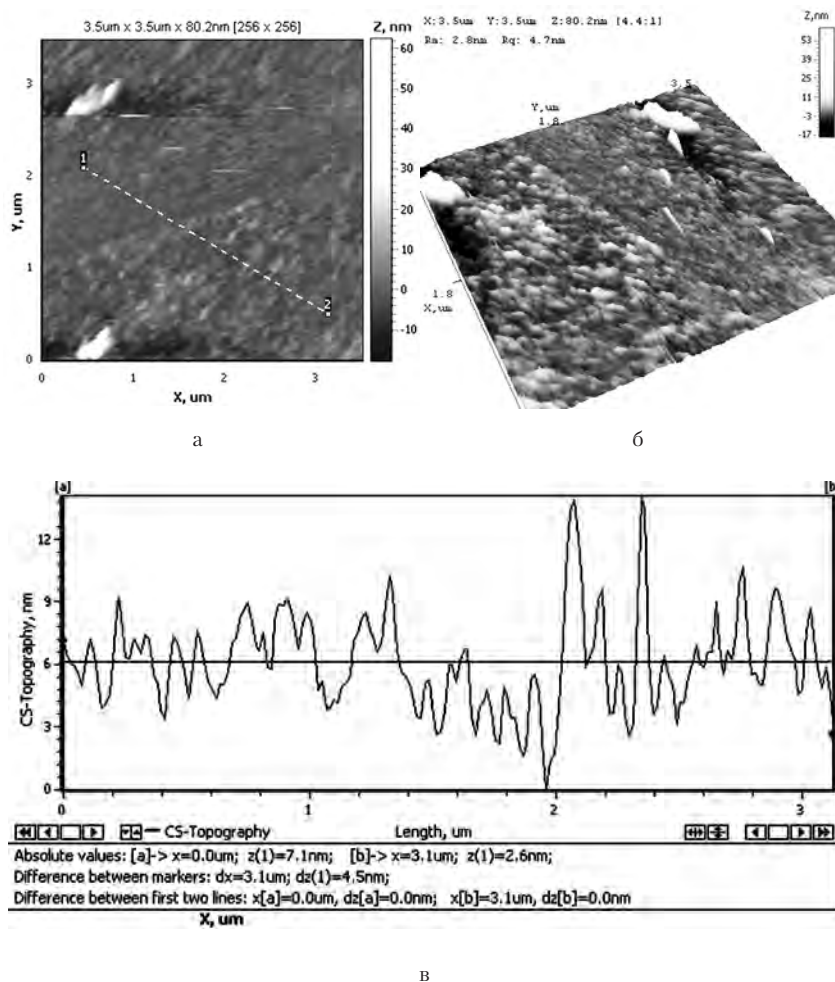


Рис.2. Топография поверхности выделенного пироуглерода (область сканирования  $3 \times 3$  мкм): а — проведенная поперечная разрезная линия на изображении 2D; б — изображение 3D; в — визуализация профиля выделенной линии.

2. Семейко К.В. Перспективы использования микротрещал в атомной энергетике. *Энергетика и ТЭК*. 2015. № 7/8. С. 14–16.
3. Гребенник В.Н., Кухаркин Н.Е., Пономарев-Степной Н.Н. Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы — инновационное направление развития атомной энергетики. М. : Энергоатомиздат, 2008. 212 с.
4. Гурин И.В., Гурин В.А., Саенко С.Ю. и др. О возможности использования пироуглеродной матрицы для обратимой иммобилизации радиоактивных отходов. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2013. № 5. С. 74–78.
5. Bondarenko B., Bogomolov V., Kozhan A. et al. Development of technological foundations for pure silicon production by carbothermic reduction. *Intern. J. Energy of Clean Environment*. 2013. Vol. 14, No. 2–3. P. 183–189.

6. Пат. 98747 Укр., МПК С 01 В 33/023 (2006/01). Спосіб одержання високочистого кремнію / В.О.Богомолів, Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, К.В.Сімейко, Ін-т газу НАН України. — Опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11.
7. Сімейко К.В. Дослідження можливості карбо-термічного відновлення кремнію. *Відновлювальна енергетика*. 2014. № 1. С. 44–47.
8. Миронова М.В. Нанодисперсний піроуглерод — основна добавка в формовочні суміші на базі речного піску. *Ползуновський альманах*. 2009. Т. 2, № 3. С. 245–246.
9. Скачков В.А. Научно-технические основы формирования функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода : Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Запорожье, 2018. 20 с.
10. Богомолів В.А., Кожан А.П., Бондаренко Б.І. і др. Капсулювання кварцевого піску піроуглеродом в електротермічному псевдооживленому шарі. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2013. № 5. С. 36–40.
11. Сімейко К.В., Безуглий В.К., Кожан А.П., Бондаренко Б.І. Исследование процесса осаждения твердого углерода при пиролизе углеводородных газов. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2015. № 2. С. 18–24.
12. Simeiko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon. *Proceedings of the National Aviation University*. 2014, No. 2. P. 131–135.
13. Сімейко К.В. Теплові характеристики реактора для одержання капсульованого піроуглецем кварцевого піску при проходженні процесу піролізу метану. *Вісник Сум. держ. ун-ту. Сер. Техн. науки*. 2013. № 4. С. 119–123.
14. Сімейко К.В. Использование электротермического псевдооживленного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2015. № 1. С. 58–64.
15. ГОСТ 17818.4-90. Графит. Метод определения зольности. Введ. 20.01.90.
16. Физико-химические свойства элементов : Справ. Под ред. Г.В.Самсонова. Киев : Наук. думка, 1965. 808 с.

Поступила в редакцію 12.01.18

**Сімейко К.В.**, канд. техн. наук

*Інститут газу НАН України, Київ*

*вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: k\_simeyko@ukr.net*

## **Дослідження характеристик та властивостей піроуглецевих покриттів**

Одним з варіантів проєктованих ядерних реакторів, що мають підвищений пасивний захист, є реактори з мікротвелями та кульовими ТВЕЛами, одним з головних компонентів яких є піроуглець. Піроуглець має високу радіаційну та корозійну стійкість, тому перспективними також є дослідження, спрямовані на утилізацію радіаційних відходів, що є актуальною проблемою не тільки для України, але й для всього світу. Завдяки унікальним властивостям піроуглець можливо використовувати у різних областях науки та промисловості. Протягом декількох років в Інституті газу НАН України проводилися дослідження з одержання піроуглецевих покриттів піролізом вуглеводневих газів у реакторах з електротермічним псевдооживленим шаром. Проведено дослідження їх матеріалознавчих характеристик та властивостей для визначення можливості використання піроуглецевих покриттів, одержаних за технологіями Інституту газу НАН України. Представлено результати дослідження з оцінки щільності, чистоти, корозійної стійкості та мікрорельєфу піроуглецевого покриття. Зроблено проміжні висновки щодо можливості застосування одержаного піроуглецю. *Бібл. 16, рис. 2, табл. 1.*

**Ключові слова:** піроуглець, піроліз, електротермічний псевдооживлений шар, мікротвел.

**Simeiko K.V.**, Candidate of Technical Sciences  
**The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**  
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: k\_simeyko@ukr.net

## Research of Characteristics and Properties of Pyrocarbon Coatings

One of the variants of the projected nuclear reactors possessing increased passive protection are reactors with coated particles and spherical fuel elements, one of the main components of which is pyrocarbon. Pyrocarbon has a high radiation and corrosion resistance, therefore, the researches aimed at the disposal of radiation wastes are also promising, as the problem of radiation wastes disposal is urgent problem not only for Ukraine, but for the whole world. It should be noted that due to its unique properties, pyrocarbon can be used in various fields of science and industry. For several years, the Gas Institute of NASU conducted studies of the production of pyrocarbon coatings through the pyrolysis of hydrocarbon gases in reactors with electrothermal fluidized bed. In order to determine the possibility of using pyrocarbon coatings obtained by the Gas Institute of NASU, it is necessary to conduct studies of their material-science characteristics and properties. The article presents studies of the assessment of density, purity, corrosion resistance and microrelief of pyrocarbon coatings. Intermediate conclusions concerning the possibility of using the obtained pyrocarbon were made. *Bibl.16, Fig. 2, Tab.1.*

**Key words:** pyrocarbon, pyrolysis, electrothermal fluidized bed, coated particle.

### References

1. Dmitriev S.M. [Atomic gas-turbine plants]. Nizhny Novgorod : Nizhny Novgorod State Technical University, 2012. 144 p. (Rus.)
2. Simeiko K.V. [Prospect of application coated fuel particle (microfuel) in nuclear power engineering]. *Energetika i TEK*. 2015. No. 7/8. pp. 14–16. (Rus.)
3. Grebennik V.N., Kuharkin N.E., Ponomarev-Stepnoy N.N. [High-temperature gas-cooled reactors – an innovative direction in the development of nuclear energy]. Moscow : Energoatomizdat, 2008. 212 p. (Rus.)
4. Gurin I.V., Gurin V.A., Saenko S.Yu., Guyda V.V., Gurina E.V. [On the possibility of using a pyrocarbon matrix for reversible immobilization of radioactive waste], *VANT. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie, [Problems of atomic science and technology. Ser. Physics of Radiation Damage and Radiation Material Science]*. 2013. No. 5. pp. 74–78. (Rus.)
5. 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.
6. Pat. 86131 Ukraine, B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. [Reactor for high temperature processes]. V.O.Bogomolov O.P.Kozhan, B.I.Bondarenko, K.V. Simeyko; Applicant and patent holder: Gas institute of NASU, № u201309320; applic. date: 25.07.2013; publ. date: 10.12.2013. Bull. 23. (Ukr.)
7. Simeiko K.V. [Research opportunities karbotermichnoho recovery of silicon], *Vidnovlyuvalna energetika, [Renewable energy]*. 2014. No. 1. pp. 44–47. (Ukr.)
8. Mironova M.V. [Nanodispersed pyrolytic carbon is the main additive in molding mixtures based on river sand]. *Polzunovskiy almanah*. 2009. 2 (3). pp. 245–246. (Rus.)
9. Skachkov V.A. [Scientific and technical basis for the formation of the functional properties of composite materials based on carbon] : Autoref. dis. ... doctor of technical sciences. Zaporozh'е. 2018. 36 p. (Rus.)
10. Bogomolov V.O. Kozhan A.P., Bondarenko B.I., Khovavko O.I., Simeiko K.V. [Research of the process of quartz sand encapsulation by pyrolytic carbon]. *Energotehnologii i resursozbezhenie*. 2013. No. 5. pp. 36–40. (Rus.)
11. Simeiko K.V., Bezuglyiy V.K., Kozhan A.P., Bondarenko B.I. [Research of the process of solid carbon deposition in the course of pyrolysis of hydrocarbon gases]. *Energotehnologii i resursozbezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2015, No. 2. pp. 18–24. (Rus.)
12. Simeiko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon. *Proceedings of the National Aviation University*. 2014. No. 2. pp. 131–135.
13. Simeiko K.V. [Thermal characteristics of the reactor for pyrocarbon encapsulated quartz sand while passing the pyrolysis of methane]. *Visnik SumDU. Ser. Tehnichni nauki, [Sumy State University Visnik. Series Technical Sciences]*. 2013. No. 4. pp. 119–123. (Ukr.)
14. Simeiko K.V. [Efficiency of electrothermal fluidized bed applying as the outer heating element of reactor]. *Energotehnologii i resursozbezhenie*. 2015. No. 1. pp. 58–64. (Rus.)
15. State standard (GOST) 17818.4-90. [Graphite. Method for determination of ash content-introduced]. 1990. Jan. 20. (Rus.)
16. [Physical and chemical properties of elements. Directory]. Ed. G.V.Samsonova. Kiev : Naukova dumka, 1965. 808 p. (Rus.)

Received January 12, 2018