

Рухов Артем Викторович

Rukhov Artem Viktorovich

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»

Federal state budgetary educational institution of the higher vocational training

«Tambov state technical university»

Старший преподаватель / The senior teacher

Кандидат технических наук

E-Mail: artem1@inbox.ru

Проектирование стадии утилизации газообразных продуктов пиролиза при синтезе углеродных волокнистых наноматериалов методом газо-фазного химического осаждения

Designing of a stage of salvaging of gaseous products of pyrolysis at synthesis carbon fibrous nanomaterials a method chemical vapour deposition

Аннотация: Представлен новый способ утилизации газообразных продуктов пиролиза путем термического разложения на поверхности нагретой сажи. Рассмотрена математическая модель процесса термического гетерогенного разложения газообразных продуктов пиролиза и поставлена задача проектирования аппарата-утилизатора.

The Abstract: The new way of salvaging of gaseous products of pyrolysis by thermal decomposition on a black surface is presented. The mathematical model of process of thermal heterogeneous decomposition of gaseous products of pyrolysis and a task in view of designing of the apparatus-utilizatora is observed.

Ключевые слова: Углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, нанотехнология, математическое моделирование, проектирование оборудования.

Keywords: Carbon nanotubes, carbon nanofibres, nanotechnology, mathematical modeling, equipment designing.

В настоящее время ожидается существенное увеличение объемов потребления *углеродных волокнистых наноматериалов (УВНМ)* в связи с расширением областей их практического применения. Технологии промышленного синтеза УВНМ должны отвечать всем современным требованиям, включая экологическая безопасность.

Отечественный и зарубежный опыт показал [1-5], что наиболее рациональным для промышленной реализации является метод *газофазного химического осаждения (ГФХО)* наноразмерного углерода на поверхности металлических катализаторов, известный в зарубежной литературе как CVD-процесс (chemical vapour deposition).

Побочным газообразным продуктом синтеза УВНМ является смесь предельных, непредельных углеводородов и реакционный водород, которые при промышленных масштабах производства представляют экологическую опасность. Состав газообразных побочных продуктов синтеза реализованного в промышленных масштабах (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) представлен в табл.1

Таблица 1

Компоненты смеси газообразных продуктов пиролиза

ВОДОРОД, % ОБ.	62,0	ЭТАН, % ОБ.	0,9
Метан, % об.	29,0	Пропан, % об.	6,0
Этилен, % об.	2,1		

Организация рецикла газообразных продуктов пиролиза не обеспечит существенного улучшения экологической ситуации, но приведет к снижению качества основного продукта и усложнению технологической схемы. Кроме того, экономический расчет показал нецелесообразность разделения углеводородов и водорода с целью их последующего использования в производственном цикле.

Для утилизации газообразных продуктов пиролиза предлагается введение в технологическую схему производства УВНМ стадии получения пиролитической сажи и водорода.

Основным аппаратом такого побочного производства является газовый утилизатор. Принцип работы аппарата заключается в термическом разложении газообразных продуктов пиролиза на поверхности сажи при использовании прямого электронагрева. На данный способ получен патент на полезную модель № 80160 РФ.

В настоящее время отсутствует методика расчета подобного оборудования.

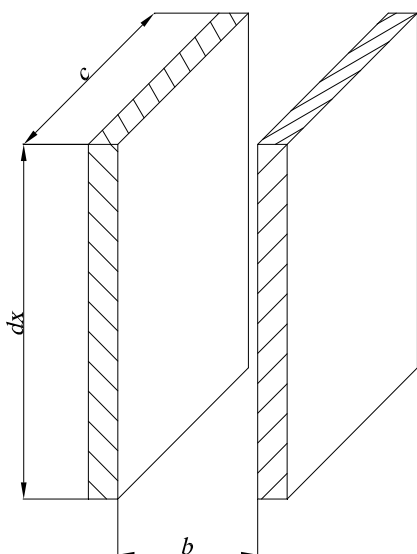


Рис.1. Локальная область аппарата-утилизатора

Выполнение расчетов, необходимых для проектирования и эксплуатации утилизатора газообразных продуктов пиролиза, может быть основаны на математическом моделировании взаимосвязанных полей концентраций и температур во внутреннем объеме аппарата.

Подход, основанный на представлении полей концентраций и температур аппарата виде совокупности полей локальных пространственно-временных областей (рис. 1), моделируемых аналитическими решениями систем линейных дифференциальных уравнений, описан в [6].

Наиболее неблагоприятным является режим работы утилизатора при проскоке тяжелого компонента исходной смеси углеводородсодержащих газов (пропан-бутан, ГОСТ 20448-90) через реактор синтеза УВНМ.

Далее рассматривается именно этот режим.

Сделаны следующие допущения:

1. Процессы нагрева и гетерогенного термического пиролиза для единичного объема газа протекают последовательно.
2. Процесс гетерогенного пиролиза протекает в кинетической зоне.
3. Газовый поток движется в канале, образованном частицами сажи, в режиме идеального вытеснения.
4. Тепловые потери через стенку аппарата в окружающую среду пренебрежимо

малы.

5. Температурный градиент в частицах сажи отсутствует.
6. Процесс гетерогенного термического пиролиза стационарный.

Тогда постановка задачи проектирования аппарата стадии утилизации газообразных продуктов пиролиза будет иметь следующий вид. В качестве варьируемых параметров при определении основных конструктивных и режимных параметров аппарата-утилизатора системы утилизации газообразных продуктов пиролиза производства УВНМ определены следующие характеристики: напряжение между обкладками ячейки утилизатора, U_y ; ширина обкладки ячейки утилизатора, c_y ; расстояние между обкладками ячейки утилизатора, b_y :

$$\{U, c_y, b_y\} \quad (1)$$

В качестве критерия оптимальности при проектировании аппарата-утилизатора побочных газообразных продуктов пиролиза выбрана себестоимость утилизации единицы массы побочных веществ. Так как продуктами переработки побочных газообразных продуктов пиролиза являются техническая сажа и водород, имеющих рыночную стоимость, при определенных условиях себестоимость переработки может быть отрицательной.

$$I = \frac{1}{G_p} \left(\frac{U_y^2 c_y L_y \Pi_{\tau_3}}{\rho_0 (1 - \alpha_R t_p) b_y} + \frac{2 b_y \delta L_y \rho_{Me} \Pi_{Me}}{\tau_3} \right) - \frac{\Pi_{\tau_3} c_{\tau_3} + \Pi_{H_2} (1 - c_{\tau_3})}{1 - c_{УВНМ}} \quad (2)$$

Изменение температурного поля потока газообразных продуктов пиролиза, для стадии нагрева можно записать в виде:

$$t < t_p \left\{ \begin{array}{l} \frac{dt_y(x)}{dx} + K \cdot t_y(x) = K \cdot t_F(x), \\ \text{где } K = \frac{\alpha_y \cdot \Pi}{G_p c_p}; \\ t_F = \frac{Q}{\alpha_y F} + t; \quad Q = \frac{U_y^2 c_y dx}{\rho_0 (1 - \alpha_R t_F) \cdot b_y}; \\ F = \frac{3 b_y c_y dx (1 - \varepsilon)}{R_s}; \quad \Pi = \frac{3 b_y c_y (1 - \varepsilon)}{R_s}. \end{array} \right. \quad (3)$$

Изменение концентрационного поля, для стадии пиролиза:

$$\left. \begin{aligned}
 & Q = \frac{U_y^2 c_y dx}{\rho_0 (1 - \alpha_R t_p) \cdot b_y}; \\
 & G = \frac{Q \cdot M_y}{K_q}; \\
 & t \geq t_p \left\{ \begin{aligned}
 & G < G_{C_x H_y} \left\{ \begin{aligned}
 & G_{C_x H_y} = G_{C_x H_y}^0 - G \\
 & G_{H_2} = G_{H_2}^0 + \frac{G}{5,8}
 \end{aligned} \right. ; \\
 & G > G_{C_x H_y} \left\{ \begin{aligned}
 & G_{C_x H_y} = 0 \\
 & G_{H_2} = G_{H_2}^0 + \frac{G_{C_x H_y}}{5,8}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned} \right. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Ограничения:

$$U_y \leq U_{\max}; c_{y_{\min}} \leq c_y \leq c_{y_{\max}}; b_{y_{\min}} \leq b_y \quad (5)$$

Необходимо найти такие варьируемые параметры (1), что критерий оптимальности (2) достигает своего минимума при выполнении условий (3) – (5).

Результаты численного эксперимента представлены на рис. 2

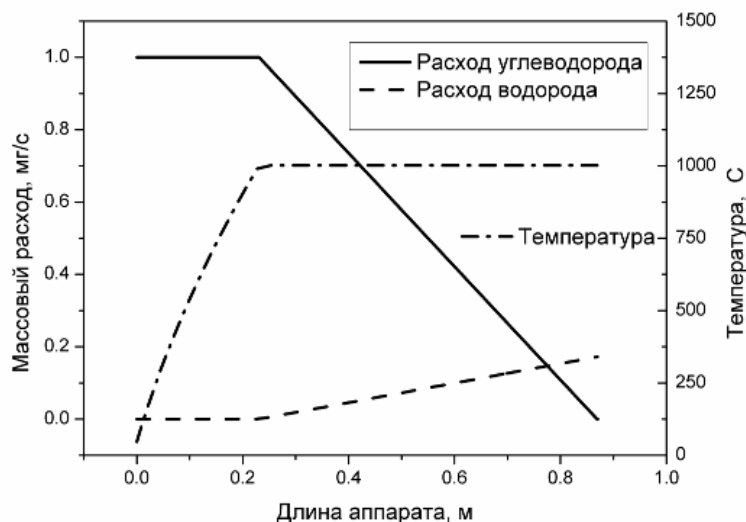


Рис. 2. Результаты расчета поля температуры и расходов углеводорода и водорода в процессе гетерогенного термического пиролиза

Выводы

Предложен способ утилизации побочных газообразных продуктов синтеза углеродных наноматериалов. Разработана математическая модель процесса гетерогенного термического разложения углеродсодержащих веществ и поставлена задача проектирования аппарата-утилизатора.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Использованные обозначения

b_y – расстояние между электродами ячейки аппарата утилизатора, м; c_p – теплоемкость газообразных продуктов пиролиза, Дж/(кг·К); c_y – ширина электродов ячейки аппарата-утилизатора, м; c_{ty} – степень превращения в технический углерод; $c_{УВНМ}$ – степень превращения исходного сырья в УВНМ; $G_{C_{xH_y}}$, G_{H_2} – массовый расход газообразных продуктов пиролиза и водорода, соответственно, кг/с; K_q – удельный тепловой эффект гетерогенного термического пиролиза, Дж/моль; L_y – высота ячейки утилизатора, м; t_F – температура поверхности сажи в аппарате-утилизаторе, °С; t_p – температура процесса гетерогенного термического пиролиза, обеспечивающая полную конверсию сырья, °С; t_y – температура газового потока в аппарате-утилизаторе, °С; α_y – коэффициент теплоотдачи от частиц сажи к газовому потоку в аппарате-утилизаторе, Вт/(м²·К); $\bar{\alpha}_s$ – температурный коэффициент сопротивления сажи, 1/°С; ε_c – порозность слоя частиц сажи в ячейки аппарата-утилизатора; ρ_0 – удельное сопротивление слоя сажи, Ом·м; ρ_{Me} – плотность материала корпуса, кг/м³; C_{ω} , C_{ty} , C_{H_2} – цены на электроэнергию, технический углерод и водород, соответственно, руб./(кВт·ч), руб./кг, руб./кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeong S.W., Son S.Y., Lee D.H. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes using Co-Fe-Mo/Al₂O₃ catalytic powders in a fluidized bed reactor. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21, 93-99.
2. Zhou J.-M., Lin G.-D., Zhang H.-B. Efficient growth of MWCNTs from decomposition of liquefied petroleum gas on a Ni_xMg_{1-x}O catalyst. *Catal. Comm.*, 2009, 10, 1944-1947.
3. Kumar Mukul, Ando Yoshinori. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010. vol. 10. P. 3739-3758.
4. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Российский химический журнал*, 2004, Т. 48, № 5, С. 12-20.
5. Ткачев А.Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов. / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.И. Коновалов. // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 100-108.
6. Туголуков Е.Н. Математическое моделирование технологического оборудования многоассортиментных химических производств. Монография. М.: Машиностроение – 2004. – 100 с.

Рецензент: Карпушкин Сергей Викторович, профессор каф. «Автоматизированное проектирование технологического оборудования» ТГТУ, д.т.н., Тамбовский государственный технический университет.