7. Akulov L.A. Ustanovki dlya razdeleniya gazovykh smesey. Leningrad : Mashinostroenie, 1983. 216 p. (Rus.)
8. Czigleev V.B., Marty'nenko V.V. [Proizvodstvo dioksida ugleroda iz produktov konversii prirodnogo gaza, ispolzuemykh dlya polucheniya azotovodorodnoy smesi]. *Tekhnicheskie Gazy. [Industrial gases]*. 2005. No.4. pp. 29–35. (Rus.)
9. Lippmann D., Norbert Frisse. First application of the Uhde dual pressure ammonia process for the 3300 mtpd ammonia plant for SAFCO in Saudi Arabia. *Proc. of IFA Technical Conference*. Beijing, China. April 20–23, 2004.
10. Lippmann D., Deutsch S., Khalil R., Moussa M. The New Abu Qir III Ammonia/Urea Complex Design and Start-Up Experiences. *Proc. of the 44th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium Seattle*. Washington, USA, September 27–30, 1999.
11. Alnouss M. Ahmed, Al-Nuaimi A. Ibrahim. An Energy Integration Approach on UHDE Ammonia Process. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2012. 6 (11). pp. 1096–1102.
12. QAFCO Becomes World's Largest Ammonia and Urea Producer. — <http://www.qafco.com>.
13. William L. E., Thomas Wurzel, Ermanno Filippi. MEGAMMONIA®. *The Mega-Ammonia Process for the New Century. Ammonia technical manual*. 2004.
14. Abughazaleh J., Gosnell J., Strait R.B. Single Train 4000–5000 MTPD KBR Ammonia Plant. *Proc. of the 47th Annual Safety in Ammonia Plants Symposium*. San Diego, USA, September, 2002.

Received July 24, 2020

УДК 661.666:621.36:66.096.5
DOI: 10.33070/etars.3.2021.03

**Сімейко К.В.^{1,2}, докт. техн. наук, Маліновський А.І.³,
Карсім С.О.⁴, Сидоренко М.А.¹, Кустовська А.Д.², канд. хім. наук,
Ляпощенко О.О.⁵, докт. техн. наук, проф., Купріяничук С.В.⁶**

¹ Інститут газу Національної академії наук України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: k_simeyko@ukr.net

² Національний авіаційний університет, Київ
просп. Любомира Гузара, 1, 03113 Київ, Україна, e-mail: k_simeyko@ukr.net

³ Інститут тепло- та масообміну ім. А. В. Ликова НАН Білорусі, Мінськ
вул. П. Бровки, 15, 220072 Мінськ, Білорусь, e-mail: a_malin@hmti.ac.by

⁴ Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», Харків
вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна, e-mail: lobach0709@gmail.com

⁵ Сумський державний університет, Суми
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна, o.liaposhchenko@pohnp.sumdu.edu

⁶ Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Чорнобиль
вул. Кірова, 36а, 07270 Чорнобиль, Київська обл., Україна, e-mail: kuprianchuk.s@gmail.com

Дослідження процесу одержання піровуглецю в електротермічному псевдозрідженому шарі

Досліджено процес отримання піровуглецю в електротермічному псевдозрідженому шарі. Дослідження ґрунтуються на експериментальних методах вивчення процесу отримання піровуглецю. Піровуглець осаджується при піролізі (термічній деструкції) вуглеводнів у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром. Як псевдозріджуючий агент був використаний природний газ, як псевдозріджений шар — подрібнений дрібнодисперсний електродний графіт марки ГЕ. При напрацюванні партій піровуглецевого матеріалу з урахуванням того, що розмір частинок буде збільшуватися, ці частинки подрібнювалися

та використовувалися як псевдозріджений шар, тим самим заміщуючи графіт піровуглецем. У результаті проведених експериментальних досліджень у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром отримані партії піровуглецевого матеріалу, нанесеного на штучний графіт. Дослідження із застосуванням електронної мікроскопії показали зміну кольору та структури піровуглецевого покриття у залежності від циклу обробки у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром при температурах 900–1200 °С. Дифрактометричний аналіз показав, що в обробленому матеріалі ідентифіковано піровуглець. Підтверджено адекватність методики розрахунку теплового балансу. *Бібл. 36, рис. 7, табл. 1.*

Ключові слова: піровуглець, електротермічний псевдозріджений шар, піроліз, природний газ.

Виснаження ресурсів та зростання чисельності населення Землі обумовлює необхідність різкого зниження питомого споживання природних ресурсів з подвоєнням віддачі їх застосування [1]. Вуглецеві матеріали, що мають широкий спектр експлуатаційних властивостей, знаходять застосування у різноманітних галузях науки, техніки та промисловості.

Основними властивостями піровуглецевих матеріалів, що обумовлюють їх застосування у різних галузях науки та техніки, є термічна, ерозійна та хімічна стійкість, механічна міцність, зносостійкість та стабільні коефіцієнти тертя, регульована пористість [2–6]. Піровуглець, завдяки описаним вище якостям, а також здатності сповільнювати нейтрони має перспективу застосування як захисне покриття для мікросферичного ядерного палива (мікротвелів) [6, 7], як відновник для одержання карбідів та чистих елементів з термодинамічностійких оксидів [8–11], а також у аерокосмічних технологіях [12–15], теплообмінній апаратурі [16–18], медицині [19–22], машинобудуванні та реакторобудуванні [23].

Дослідженню одержання, механізмів та кінетики утворення піровуглецю присвячена велика кількість робіт, у тому числі Теснера П.А., Becker A.K., Huttinger K.J., Скачкова В.А., Магарилы Р.З., Курбакова С.Д., Гуріна В.А., Гуріна І.В., Саєнка С.Ю. та ін. У світі провадяться активні дослідження кінетики процесу піролізу [24–26], каталітичного синтезу вуглецевих наноматеріалів [27], утворення та структури вуглецевих фаз [28], визначення залежності мікроструктури піровуглецю від способу нагрівання [29], визначення взаємозв'язку між механізмами росту, структурою та властивостями піровуглецю [30], визначення фізико-хімічних основ ущільнення пористої структури піровуглецю з газової фази [31], одержання піровуглецю з пропану [32]. Незважаючи на велику кількість публікацій питання розвитку енергоефективних технологій одержання піровуглецевого матеріалу є недостатньо розкритим.

Однією з невирішених задач є отримання дрібнодисперсного піровуглецевого матеріалу. Одержання дрібнодисперсного піровуглецю дасть можливість розширити сфери його промислового використання.

Якщо використовувати дисперсні матеріали як носії, то першою проблемою буде рівномірність нанесення шару на частинки, тому для даного процесу можливим ефективним варіантом є використання реакторів з псевдозрідженим шаром. Для проведення процесу одержання піровуглецевих матеріалів необхідні високі температури (800–1200 °С) вуглеводня та поверхні, на яку має осаджуватися даний тип вуглецю. Одним з варіантів одержання даних матеріалів, зокрема дрібнодисперсних, є використання технології електротермічного псевдозрідженого шару (ЕТПШ).

Мета досліджень, описаних у статті, — вивчення процесу одержання піровуглецю в електротермічному псевдозрідженому шарі.

У роботі задіяні експериментальні методи дослідження процесу одержання піровуглецю. Для аналізу ефективності теплових процесів та режимів роботи використовуються методи теорії тепломасообміну.

Методика експерименту

Піровуглець осаджували при піролізі (термічній деструкції) вуглеводнів у реакторі з ЕТПШ. Як псевдозріджуючий агент використовували природний газ, як псевдозріджений шар — подрібнений дрібнодисперсний електродний графіт марки ГЕ. При напрацюванні партій піровуглецевого матеріалу з урахуванням того, що розмір частинок буде збільшуватися, ці частинки подрібнювалися та у подальшому використовувалися як псевдозріджений шар, тим самим заміщуючи графіт піровуглецем [33].

Для вимірювання температури використовувалися термопара типу «К» (ТХА), пірометри

«Промінь» та FLUS IR-866 U. Для вимірювання втрат теплоти у реальному режимі часу використовувався тепловізор HT-02.

Дослідження поверхні вихідного графіту та одержаного матеріалу проводили за допомогою цифрового мікроскопу Magnifier Super Zoom.

Дифрактометричний аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-4-07 у мідному $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні з Ni -селективно поглинаючим фільтром, дифрагване випромінювання реєструвалося сцинтиляційним детектором.

Опис та принцип роботи експериментального обладнання

Для проведення даних досліджень в Інституті газу НАН України створено реактор з ЕТПШ за типом, наведеним у [34], однак з іншим газорозподільним пристроєм для полегшення вивантаження готового продукту. Схема реактора наведена на рис. 1.

Через штуцер 1 подають азот, що проходить через газорозподільний пристрій 2 (виконаний у вигляді конусу) для створення псевдозрідженого шару 3 та виходить через трубу 4. Через клему 5 подають струм, який проходить через електрод 6, псевдозріджений шар 3, газорозподільний пристрій 2 на клему 7. При пропусканні електричного струму за рахунок електроопору та утворення плазми мікророзрядів відбувається нагрівання псевдозрідженого шару та псевдозрідженого агенту. Після виходу на заданий режим через штуцер 8 подають вуглеводневий газ. За умов високої температури псевдозрідженого шару проходить піроліз природного газу з утворенням піровуглецю та водню. Після витримки заданого часу матеріал вивантажують через систему вивантаження 9.

Схематичне зображення принципово-технологічної схеми наведено на рис. 2.

Для створення псевдозрідженого шару та інертної атмосфери у реактор 5 з балону 1 подають азот. Через силовий трансформатор 10 подають напругу на нагрівач реактору 5. Після виходу на температурний режим з магістрального газопроводу 11 подають метан, поступово замінюючи азот. Під час проведення процесу метан розкладається на піровуглець та водень, водень, природний газ, який не прореагував, та утворені інші газоподібні вуглеводні спалюються над витяжною системою 8.

Рис. 1. Схема реактора з ЕТПШ для дослідження процесу одержання піровуглецю: 1 — штуцер для подачі азоту; 2 — газорозподільний пристрій; 3 — псевдозріджений шар; 4 — газовідвідна труба; 5, 7 — клемі; 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.

Fig. 1. Scheme of the reactor with EFBR for the study of the process of obtaining pyrocarbon: 1 — fitting for nitrogen supply; 2 — gas distribution device; 3 — fluidized bed; 4 — exhaust pipe; 5, 7 — terminals; 6 — electrode; 8 — fitting for hydrocarbon gas; 9 — unloading system; 10 — thermocouple; 11 — thermal insulation in the form of carbon black; 12 — thermal insulation in the form of heat resistant cotton wool.

Основні орієнтовні робочі параметри процесу одержання піровуглецю наведені нижче:

Об'єм робочої зони	— 0,3 л
Тип газорозподільного пристрою	— конус
Тип електричного струму між електродами	— випрямлений
Сила струму	— 0–200 А
Напруга	— 30–90 В
Температура процесу	— 800–1200 °С
Тривалість процесу піролізу	— 1 год
Витрата природного газу	— 0,05–0,25 м ³ /год
Витрата азоту у процесі охолодження	— 0,05–0,25 м ³ /год
Витрата азоту у процесі піролізу	— 0,01–0,05 м ³ /год

Рис. 2. Принципово-технологічна схема процесу одержання піровуглецю: 1 — балон з азотом; 2, 11 — вентилі; 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.

Fig. 2. Schematic and technological scheme of the process of obtaining pyrocarbon: 1 — nitrogen cylinder; 2, 11 — valves; 3, 12 — rotameters; 4 — fitting for gas supply; 5 — reactor EFBR; 6 — fitting for gas outlet; 7 — burner; 8 — hood; 9 — switch; 10 — power transformer; 11 — main natural gas line.

Розрахунок необхідної кількості теплоти для проведення процесу одержання піровуглецю

Для розрахунку необхідної кількості теплоти для проведення процесу одержання піровуглецю у реакторі ЕТПШ використовували рівняння теплового балансу:

$$Q_{0\text{розр}}(t_z) = 2 [G_A C_A(t_z) (t_z - t_{0A}) k + G_{CH_4} C_{CH_4}(t_z) (t_z - t_{0CH_4}) k] + G_{CH_4} \rho_{CH_4}(t_z) \Delta U_{CH_4} + [m_{ш} C_{ш}(t_z) (t_z - t_{0ш}) / \tau] k + (t_z - t_0) / [L_1 / (\lambda_c F_1) + (L_2 / (\lambda_{тв} F_2))], \quad (1)$$

де $Q_{0\text{розр}}(t_z)$ — кількість теплоти, яку необхідно ввести для проведення процесу при t_z , Вт; t_z — температура процесу, °C; G_A , G_{CH_4} — витрата азоту та метану, м³/год; $C_A(t_z)$, $C_{CH_4}(t_z)$ — теплоємність азоту та метану в залежності від температури процесу, кДж/(м³·°C); t_{0A} , t_{0CH_4} , $t_{0ш}$ — вихід-

на температура азоту, метану та шихти відповідно, °C; k — коефіцієнт переведення кДж/год у Вт; ΔU_{CH_4} — тепловий ефект реакції, кДж/кг; $m_{ш}$ — маса завантаженої шихти, кг; $C_{ш}(t_z)$ — теплоємність шихти у залежності від температури процесу, кДж/(кг·°C); $\rho_{CH_4}(t_z)$ — густина метану в залежності від температури, кг/м³; τ — час процесу, год; t_0 — температура зовнішнього середовища, °C; L_1 , F_1 — довжина (м) та площа (м²) теплоізоляції реактору, виконаного з технічного вуглецю (сажі); λ_c , $\lambda_{тв}$ — теплопровідність технічного вуглецю та термостійкої вати, Вт/(м·°C); L_2 , F_2 — довжина (м) та площа (м²) теплоізоляції, виконаної з термостійкої вати;

$$\Delta U_{CH_4} = I_{\text{ентл}}(T) - \Delta H_{298}^0_{CH_4}, \quad (2)$$

де $I_{\text{ентл}}$ — повна ентальпія, кДж/кг; $\Delta H_{298}^0_{CH_4}$ — ентальпія утворення CH_4 , кДж/кг.

Результати розрахунку теплового ефекту реакції наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Результати розрахунку повної ентальпії та теплового ефекту реакції піролізу метану

t, °C	I _{ентл} , кДж/кг	ΔU, кДж/кг	t, °C	I _{ентл} , кДж/кг	ΔU, кДж/кг
700	2131,500	6782,928	1400	6933,600	11585,028
800	3234,900	7886,328	1500	7510,000	12161,428
900	4006,500	8657,928	1600	8099,000	12750,428
1000	4643,200	9294,628	1700	8707,700	13359,128
1100	5229,800	9881,228	1800	9346,000	13997,428
1200	5799,200	10450,628	1900	10030,000	14681,428
1300	6364,900	11016,328	2000	10770,000	15421,428

Відповідно до результатів, наведених у табл. 1, можна зазначити, що зі збільшенням температури енергія, яку необхідно ввести у систему для проходження реакції, збільшується.

Результати розрахунків необхідної кількості теплоти для проведення процесу одержання піровуглецю піролізом метану в реакторі ЕТПШ (див. рис.1) наведено на рис. 3.

Рис. 3. Результати розрахунку необхідної кількості теплоти для проведення процесу одержання піровуглецю піролізом природного газу в реакторі ЕТПШ.

Fig. 3. The results of the calculation of the required amount of heat for the process of obtaining pyrocarbon by pyrolysis of natural gas in the EFBR reactor.

Результати розрахунку мають орієнтовний характер та використовуються для підбору приблизних значень вихідної потужності трансформатора. Адекватність методики розрахунку буде перевірена у порівнянні з експериментальними даними ($Q_{\text{експ}} = I \cdot U$). Методика розрахунку розроблялася спільно з Інститутом тепло- та масообміну НАН Білорусі та Сумським державним університетом.

Результати експериментальних досліджень

Після проведення експериментів можна візуально зазначити, що вихідний графіт змінив колір та форму частинок. Порівняння мікрострук-

тури вихідного штучного графіту та покритого піровуглецем у залежності від циклу обробки наведено на рис. 4.

Відповідно до рис. 4 можна зазначити, що вихідний графіт змінив колір з блискучого сірого після осадження піровуглецю на чорний матовий. Також частинки набули більш округлу форму. Мікроскопічний аналіз та опис результатів проводився у Національному авіаційному університеті.

Дифрактограма зразку одержаного піровуглецевого матеріалу представлена на рис. 5. У зразку ідентифіковано піровуглець з параметрами решітки: $a = 0,2462$ нм; $c = 0,6728$ нм. Інших фаз у межах чутливості приладу не виявлено. Дифракційні лінії піровуглецю мають значне розширення, що свідчить про незначний розмір області когерентного розсіювання (ОКР), тому була проведена оцінка субструктурних характеристик для цієї фази. Розрахунок проводився за методом Вільямсона-Холла.

Як еталон для визначення інструментального уширення ліній взято порошок кремнію (Si). За значеннями інтегральної ширини ліній еталонного зразка одержана інструментальна функція, за допомогою якої із загального уширення ліній досліджуваних зразків виділялося істинне фізичне розширення. Розмір ОКР піровуглецю складає $D = 29,8$ нм при рівні мікрореформацій $\epsilon = 2,77 \cdot 10^{-3}$. Лінії графіту мають затягнуті «хвости» в сторону менших кутів 2θ . Це свідчить про наявність значної кількості дефектів упаковки (ДУ) у піровуглеці, що, за літературними даними, характерно для цього матеріалу. Дифрактометричний аналіз та опис результатів проводився спільно з Національним науковим центром «Харківський фізико-технічний інститут» та Інститутом проблем безпеки АЕС НАН України.

Динаміка нагрівання реактору наведено на рис. 6.

Рис. 4. Порівняння мікроструктури піровуглецю з вихідним матеріалом.

Fig. 4. Comparison of the microstructure of pyrocarbon with the source material.

Рис. 5. Дифрактограма одержаного зразку піровуглецю.

Fig. 5. Diffractogram of the obtained pyrocarbon sample.

Співставлення експериментальних значень теплового балансу з розрахунковими наведено на рис. 7. З урахуванням цих даних можна зазначити, що в інтервалі 800–1200 °С температура процесу з часом дещо знижується, що пов'язано з використанням теплоти на подолання ендотермічних ефектів реакції. Для збільшення та стабілізації температури збільшували потужність установки.

Висновки

У реакторі ЕТПШ напрацьовані партії піровуглецевого матеріалу, нанесеного на штучний графіт. Дослідження поверхні із застосуванням електронної мікроскопії показали зміну кольору та структури піровуглецевого покриття у залежності від циклу обробки у реакторі ЕТПШ при температурах 900–1200 °С. Дифрактометричний аналіз показав, що в обробленому матеріалі іден-

Рис. 6. Динаміка нагрівання реактору ЕТПШ під час дослідження процесу одержання піровуглецю.

Fig. 6. Dynamics of heating of the EFBR reactor during the study of the process of obtaining pyrocarbon.

Рис. 7. Залежність теплової потужності від температури під час процесу одержання піровуглецю.

Fig. 7. Dependence of thermal power on temperature during the process of obtaining pyrocarbon.

тифіковано піровуглець. Підтверджено адекватність методики розрахунку теплового балансу.

Напрямки подальших досліджень

Інститутом газу НАН України спільно з Інститутом тепло- та масообміну ім. А. В. Ликова НАН Білорусі, Національним науковим центром «Харківський фізико-технічний інститут», Сумським державним університетом, Інститутом проблем безпеки АЕС НАН України та Національним авіаційним університетом проводяться дослідження щодо застосування піровуглецю для покриття мікросферичного ядерного палива (мікротвелів) [35], одержання карбіду кремнію карботермічним відновленням (піровуглець використовується як відновник [36]) для створення толерантного ядерного палива та застосування як конструкційних матеріалів у аерокосмічних технологіях.

Стаття підготовлена в рамках гранту для підтримки проектів науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Розвиток енергоефективної технології одержання піровуглецевих та пірографітових матеріалів», № держреєстрації 0119U102685; спільного конкурсу НАН України – НАН Білорусі «Розробка і дослідження енергоефективної інноваційної технології синтезу дрібнодисперсного карбіду кремнію з підвищеним ступенем чистоти в електро-термічному киплячому шарі», № держреєстрації 0120U101740, та прикладних науково-дослідних робіт МОН України «Створення нових гранульованих матеріалів для ядерного палива і каталізаторів в активному гідродинамічному середовищі, № держреєстрації 0120U102036.

Список літератури

1. Войцеккер Э., Ловинс Э., Ловинс Л. Фактор четыре. Затрат — половина, отдача двойная : Новый доклад Римскому клубу. М. : Академия, 2000. 400 с.
2. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы. Справочник. М. : Металлургия, 1994. 128 с.
3. Буря А.И., Байгушев В.В., Бурмистр М.В. Углерод-углеродные композиты — получение, свойства и применение в электротермии. Днепропетровск : Изд-во Федорченко, 2012. 132 с.
4. Ажажа В.М., Гурин В.А., Неклюдов И.М. Углерод-углеродные композиты : Препринт. Харьков : ХФТИ, 2009. 22 с.

5. Фялков А.С. Межслоевые соединения и композиты на их основе. М. : Аспект-Пресс, 1997. 709 с.
6. Гурин В.А., Гурин И.В., Мурин Ю.Е. О некоторых возможностях газофазных методов для изготовления углерод-углеродных тепловых узлов для вырабатывания монокристаллов. *Вопросы атомной науки и техники*. 1999. Вып. 4. С. 46–55.
7. Зеленский В.Ф., Гурин В.А., Конотоп Ю.Ф., Одейчук Н.П. Шаровые ТВЭЛы и ПЭЛы ВТГР. *Вопросы атомной науки и техники*. 1999. Вып. 4. С. 56–67.
8. Семейко К.В. Дослідження можливості карботермічного відновлення кремнію. *Відновлювальна енергетика*. 2014. № 1. С. 44–47.
9. Bondarenko B., Bogomolov V., Kozhan A., Khovavko A., Nazarenko V., Simeiko K. Development of technological foundations for pure silicon production by carbothermic reduction. *International journal of energy of clean environment*. 2013. 14 (2–3). P. 183–189.
10. 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. Семейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. № а201109562; заявл. 29.07.2011; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11.
11. Семейко К.В. Теплофизический анализ процесса получения карбида урана с использованием технологии электротермического псевдооживленного слоя. *Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан*. 2018. Вып. 3. С. 111–116.
12. Алексеев Ю.С., Джур О.Е., Кулик О.В., Кучма Л.Д. Технология производства ракетно-космичних літальних апаратів. Днепропетровск : Арт-Пресс, 2007. 477 с.
13. Джур О.О., Кучма Л.Д., Манько Т.А. Полімерні та композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці. Київ : Вища освіта, 2003. 399 с.
14. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1998. 516 с.
15. Бичков С.А., Гайдачук О.О. Технология производства літальних апаратів із композитних матеріалів. Харків : ІСДО, 1995. 376 с.
16. Колесников С.А. Углеродные композиционные материалы для высокотемпературного металлургического оборудования. *Металлург*. 1996. № 2. С. 18–22.
17. Колесников С.А., Кравецкий Г.А. Пиролитическая технология сборки жаростойких конструкций из углеродных материалов. *Металлург*. 1996. № 8. С. 31–34.
18. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М. : Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
19. Гаращенко Я.Н., Крыжний Г.К., Попов А.И., Белый Е.Г. Разработка конструкции имплантата позвонка грудного отдела позвоночника с применением углерод-углеродного композита. *Сучасні технології в*

машинобудуванні. 2016. Вип. 11. С. 87–91.

20. Bellemire P. Pyrocarbon implants for the hand and wrist. *Hand Surgery and Rehabilitation*. 2018. vol. 37, Iss. 3. pp. 129–154. — <https://doi.org/10.1016/j.hansur.2018.03.001>

21. Pettersson K., Amilon A., Rizzo M. Pyrolytic carbon hemiarthroplasty in the management of proximal interphalangeal joint arthritis. *The journal of hand surgery*. 2014. Vol. 40, Iss. 3. P. 462–468. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhsa.2014.12.016>

22. Синани И.Л., Шурик А.Г., Осоргин Ю.К., Бушуев В.М. Углерод-углеродные материалы для ортопедии и травматологии. *Российский журнал биомеханики*. 2012. Т. 16, № 2. С. 74–82.

23. Скачков В.А. Науково-технічні основи формування функціональних властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецю : Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Київ, 2018. 39 с.

24. Dors M., Nowakowska H., Jasiński M., Mizeraczyk Je. Chemical Kinetics of Methane Pyrolysis in Microwave Plasma at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2014. Vol. 34, № 2. P. 313–326.

25. Younessi-Sinaki M., Matida E.A., Hamdullahpur F. Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane. *International journal of hydrogen energy*. 2009. № 34. P. 3710–3716.

26. 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.

27. 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*. 2014. № 22. С. 187–194.

28. Курбаков С.Д. Углеродные фазы, образующиеся при пиролизе газообразных углеводородов в реакционном объеме аппарата кипящего слоя. *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45, № 1. С. 26–37.

29. Semeiko K.V., Kustovskyi S.S., Kupriyanchuk S.V., Chumak R.E. Dependence of the pyrocarbon structure on the parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases in an electrothermal fluidized bed. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*.

2020. Vol. 93, №. 3. P. 677–684. DOI: [10.1007/s10891-020-02166-9](https://doi.org/10.1007/s10891-020-02166-9)

30. Xavier Bourrat, Francis Langlais, Georges Chollon Gйrard, Louis Vignoles. Low temperature pyrocarbons : A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006. Vol. 17, Iss. 6. P. 1090–1095. DOI: [10.1590/s0103-50532006000600005](https://doi.org/10.1590/s0103-50532006000600005)

31. Skachkov V.A., Berezhnaya O.R. Physicochemical Foundations of Compactification of the Porous Structure of Pyrocarbon from the Gas Phase. *Materials Science*. 2015, Vol. 50, Iss. 4. P. 585–592.

32. Isabelle Ziegler, Renй Fournet, Paul-Marie Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part II: Experimental and modeling study of polyaromatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. Vol. 73, Iss. 2. P. 231–247. — <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.007>

33. Пат. 146598 Україна, МПК С 23 С 16/26 (2006.01). Спосіб одержання піровуглецю. К.В. Сімейко, В.А. Бородуля, С.Ю. Саєнко, К.В. Лобач, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін, С.С. Кустовський, Р.Є. Чумак; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. № u202006806; заявл. 22.10.2020; опубл. 03.03.2021, Бюл. № 9.

34. Пат. 83147 Україна, МПК С 10 G 9/32 (2006.01). Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів. В.О. Богомолов, 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.

35. Семейко К.В. Исследование некоторых теплофизических особенностей процесса нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модель микротрещала. *Вестник Национального ядерного центра Республики Казахстан*. 2020. Вып. 1. С. 23–29.

36. Пат. 133969 Україна, МПК (2019.01) С 04 В 35/00, С 04 В 35/56 (2006.01), С 01 В 32/956 (2017.01). Спосіб одержання карбиду кремнію. К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, В.О. 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. № u201811907; заявл. 3.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8.

Надійшла до редакції 24.06.21

**Семейко К.В.^{1,2}, докт. техн. наук, Малиновский А.И.³,
Карсим С.О.⁴, Сидоренко Н.А.¹, Кустовская А.Д.², канд. хім. наук,
Ляпощенко А.А.⁵, докт. техн. наук, проф., Куприянчук С.В.⁶**

¹ **Институт газа Национальной академии наук Украины, Киев**

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

² **Национальный авиационный университет, Киев**

просп. Любомира Гузара, 1, 03058 Киев, Украина, e-mail: akust7@gmail.com

³ **Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск**

ул. П. Бровки, 15, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: a_malin@hmti.ac.by

⁴ **Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков**

ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина, e-mail: lobach0709@gmail.com

⁵ **Сумской государственный университет, Сумы**

ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина, e-mail: o.liaposhchenko@pohnp.sumdu.edu.ua

⁶ **Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль**

ул. Кирова, 36а, 07270 Чернобыль, Киевская обл., Украина, e-mail: kupriianchuk.s@gmail.com

Исследование процесса получения пироуглерода в электротермическом псевдооживленном слое

Исследован процесс получения пироуглерода в электротермическом псевдооживленном слое. Исследования основываются на экспериментальных методах изучения процесса получения пироуглерода. Пироуглерод осаждается при пиролизе (термической деструкции) углеводородов в реакторе с электротермическим псевдооживленным слоем. В качестве псевдооживляющего агента был использован природный газ, в качестве псевдооживленного слоя — измельченный мелкодисперсный электродный графит марки ГЭ. При наработке партий пироуглеродного материала с учетом того, что размер частиц будет увеличиваться, эти частицы измельчались и использовались как псевдооживленный слой, тем самым замещая графит пироуглеродом. В результате проведенных экспериментальных исследований в реакторе с электротермическим псевдооживленным слоем получены партии пироуглеродного материала, нанесенного на искусственный графит. Исследования с использованием электронной микроскопии показали изменение цвета и структуры пироуглеродного покрытия в зависимости от цикла обработки в реакторе с электротермическим псевдооживленным слоем при температурах 900–1200 °С. Дифрактометрический анализ показал, что в обработанном материале идентифицирован пироуглерод. Подтверждена адекватность методики расчета теплового баланса. *Библ. 36, рис. 7, табл. 1.*

Ключевые слова: пироуглерод, электротермический псевдооживленный слой, пиролиз, природный газ.

**Simeiko K.V.^{1,2}, Doctor of Engineering Sciences,
Malinouski A.I.³, Karsim S.O.⁴, Sydorenko M.A.¹,
Kustovska A.D.², Candidate of Chemical Sciences,
Liaposhchenko O.O.⁵, Doctor of Technical Sciences, Professor,
Kupriyanchuk S.V.⁶**

¹ The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Dehtyariivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: k_simeyko@ukr.net

² National Aviation University, Kyiv

1, Liubomyra Huzara Ave. 03058 Kyiv, Ukraine, e-mail: akust7@gmail.com

³ A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk

15, Brouki Str., 220072 Minsk, Belarus, e-mail: a_malin@hmti.ac.by

⁴ National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology», Kharkov

1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine, e-mail: lobach0709@gmail.com

⁵ Sumy State University, Sumy

2, Rynskogo-Korsakova Str., 40007 Sumy, Ukraine, e-mail: o.liaposhchenko@pohnp.sumdu.edu.ua

**⁶ Institute for Safety Problems of NPP of the National Academy of Sciences
of Ukraine, Chornobyl**

36a, Kirova Str., 07270 Chornobyl, Kyiv Region, Ukraine, e-mail: kuprianchuk.s@gmail.com

Investigation of the Process of Obtaining Pyrocarbon in an Electrothermal Fluidized Bed

Carbon materials with a wide range of performance properties are used in various science, technology, and industry fields. For example, Pyrocarbon has the prospect of being used in nuclear power engineering, special metallurgy, aerospace technologies, heat exchange equipment, medicine, mechanical engineering, reactor building and other industries. The research described in the article aims to study the process of obtaining pyrocarbon in an electrothermal fluidized bed. The research is based on experimental methods of studying the process of obtaining pyrolytic carbon. Pyrocarbon is precipitated during pyrolysis (thermal destruction) of hydrocarbons in an electrothermal fluidized bed reactor. Natural gas was used as a fluidizing agent, and crushed fine electrode graphite of the GE model was used as a fluidized bed. When producing batches of pyrocarbon material, taking into account that the particle size will increase, these particles were crushed and subsequently used as a fluidized bed, thereby replacing graphite with pyrocarbon. As a result of the experimental studies carried out in the reactor with the electrothermal fluidized bed reactor, the batches of pyrocarbon material that were produced based on artificial graphite were produced. Studies using electron microscopy showed a change in the color and structure of the pyrocarbon coating depending on the processing cycle in the electrothermal fluidized bed reactor at temperatures of 900–1200 °C. Diffractometric analysis showed that pyrocarbon was identified in the treated material. Therefore, the adequacy of the method for calculating the heat balance has been confirmed. *Bibl. 36, Fig. 7, Table 1.*

Keywords: pyrocarbon, electrothermal fluidized bed, pyrolysis, natural gas.

References

1. Voitszekker E., Lovins E., Lovins L. Factor chetyry. Zatrak — polovina, otdacha dvoynaya : Novyj doklad Rimskomu klubu. Moscow: Akademija, 2000. 400p. (Rus.)
2. Bushuev Ju.G., Persin M.I., Sokolov V.A. [Carbon-carbon composite materials. Handbook]. Moscow: Metallurgija, 1994. 128 p. (Rus.)
3. Burja A.I., Bajgushev V.V., Burmistr M.V. [Carbon-carbon composites — production, properties and application in electrothermics]. Dnepropetrovsk : Izdatelstvo Fedorchenko, 2012. 132 p. (Rus.)
4. Azhazha V.M., Gurin V.A., Nekljudov I.M. [Carbon-carbon composites : Preprint]. Kharkov : Harkovskij fiziko-tehnicheskij institut, 2009. 22 p. (Rus.)
5. Fialkov A.S. [Interlayer compounds and composites based on them]. Moscow : Aspekt-Press, 1997. 709 p. (Rus.)

6. Gurin V.A., Gurin I.V., Murin Ju.E. [On some possibilities of gas phase method for producing carbon-carbon heating units for growing monocrystals]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki*. 1999. Iss. 4. pp. 46–55. (Rus.)
7. Zelenskij V.F., Gurin V.A., Konotop Ju.F., Odejchuk N.P. [Spherical fuel rods and PELs VTGR]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki*. 1999. Iss. 4. pp. 56–67. (Rus.)
8. Simeiko K.V. [Resorch of the possibility of carbothermal reduction of silicon]. *Vidnovljuval'na energetika*. 2014. No. 1. pp. 44–47. (Ukr.)
9. Bondarenko B., Bogomolov V., Kozhan A., Khovavko A., Nazarenko V., Simeiko 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.
10. Pat. 98747 Ukraine, C 01 B 33/023 (2006/01). [The method of obtaining high-purity silicon]. V.O. Bogomolov, O.P. Kozhan, B.I. Bondarenko, K.V. Simeiko; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, № a201109562; applic. date: 29.07.2011; publ. date: 11.06.2012. Bull 11. (Ukr.)
11. Simeiko K.V. [Thermophysical analysis of the uranium carbide production process using electrothermal fluidized bed technology]. *Vestnik Nacional'nogo jadernogo centra Respubliki Kazahstan*. 2018. Iss. 3. pp. 111–116. (Rus.)
12. Alekseev Ju.S., Dzhur O.E., Kulik O.V., Kuchma L.D. [Rocket and space aircraft production technology]. Dnepropetrovsk : Art-Press, 2007. 477 p. (Ukr.)
13. Dzhur Ye.O., Kuchma L.D., Manko T.A. [Polymeric and composite materials in rocket and space technology]. Kyiv : Vyshcha osvita, 2003. 399 p. (Ukr.)
14. Bulanov I.M., Vorobej V.V. [Technology of rocket and aerospace structures made of composite materials]. Moscow : Moskovskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet im. N. E. Bauman, 1998. 516 p. (Rus.)
15. Bychkov S.A., Haidachuk O.O. [Technology of hardware production from composite materials]. Kharkiv : ISDO, 1995. 376 p. (Ukr.)
16. Kolesnikov S.A. [Carbon composite materials for high-temperature metallurgical equipment]. *Metallurg*. 1996. No. 2. pp. 18–22. (Rus.)
17. Kolesnikov S.A., Kraveckij G.A. [Pyrolytic technology for assembling heat-resistant structures from carbon materials]. *Metallurg*. 1996. No. 8. pp. 31–34. (Rus.)
18. Kostikov V.I., Varenkov A.N. [Ultra-high-temperature composite materials]. Moscow : Internet Inzhiniring, 2003. 560 p. (Rus.)
19. Garashhenko Ja.N., Kryzhnyj G.K., Popov A.I., Belyj E.G. [Development of the implant design for the thoracic spine vertebra using a carbon-carbon composite]. *Suchasni tekhnologii v mashynobuduvanni*. 2016. Iss. 11. pp. 87–91. (Rus.)
20. Bellemire P. Pyrocarbon implants for the hand and wrist. *Hand Surgery and Rehabilitation*. 2018. vol. 37, Iss. 3. pp. 129–154. — <https://doi.org/10.1016/j.hansur.2018.03.001>
21. Pettersson K., Amilon A., Rizzo M. Pyrolytic carbon hemiarthroplasty in the management of proximal interphalangeal joint arthritis. *The journal of hand surgery*. 2014. Vol. 40, Iss. 3. P. 462–468. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhsa.2014.12.016>
22. Sinani I.L., Shurik A.G., Osorgin Ju.K., Bushuev V.M. [Carbon-carbon materials for orthopedics and traumatology]. *Rossijskij zhurnal biomehaniki*. 2012. 16 (2). pp. 74–82. (Rus.)
23. Skachkov V.O. [Scientifico-technical foundations of the formation of functional properties of composite materials based on carbon : Dissertation of the doctor of technical sciences]. Kyiv, 2018. 392 p. (Ukr.)
24. Dors M., Nowakowska H., Jasiński M., Mizeraczyk Je. Chemical Kinetics of Methane Pyrolysis in Microwave Plasma at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2014. 34 (2). pp. 313–326.
25. Younessi-Sinaki M., Matida E.A., Hamdullahpur F. Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane. *International journal of hydrogen energy*. 2009. No. 34. P. 3710–3716. (Eng.)
26. Cho Young-Gil, Choi Kyong-Hoon, Kim Young-Rok, Lee Sung-Han. Kinetic investigation of oxidative Methane pyrolysis at high CH₄/O₂ ratio in a quartz flow microreactor below 1073 K. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. 29 (8). pp. 1609. (Eng.)
27. Strel'cov I.A., Mishakov I.V., Vedjagin A.A., Mel'gunov M.S. [Synthesis of carbon nanomaterials from hydrocarbon raw materials on the catalyst Ni / SBA-15]. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2014. No. 22. pp. 187–194. (Rus.)
28. Kurbakov S.D. [Carbon phases formed during pyrolysis of gaseous hydrocarbons in the reaction volume of the fluidized bed apparatus]. *Neorganicheskie materialy*. 2009. 45 (1). pp. 26–37. (Rus.)
29. Semeiko K.V., Kustovskiy S.S., Kupriyanchuk S.V., Chumak R.E. Dependence of the pyrocarbon structure on the parameters of the process of pyrolysis of hydrocarbon gases in an electrothermal fluidized bed. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2020. 93 (3). pp. 677–684. DOI: 10.1007/s10891-020-02166-9.
30. Xavier Bourrat, Francis Langlais, Georges Chollon Gürard, Louis Vignoles. Low temperature pyrocarbons : A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006. Vol. 17, Iss. 6. pp. 1090–1095. DOI:10.1590/s0103-50532006000600005.
31. Skachkov V.A., Berezhnaya O.R. Physicochemical Foundations of Compactification of the Porous Structure of Pyrocarbon from the Gas Phase. *Materials Science*. 2015. Vol. 50, Iss. 4. pp. 585–592.
32. Isabelle Ziegler, René Fournet, Paul-Marie Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part II: Experimental and modeling study of polyaromatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. Vol. 73, Iss. 2. pp. 231–247. — <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.007>
33. Pat. 146598 Ukraine, C 23 C 16/26 (2006.01). [The method of obtaining pyrocarbon]. K.V. Simeiko, V.A.

Borodulia, S.Yu. Saienko, K.V. Lobach, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriiev, M.A. Sydorenko, Ya.O. Ivachkin, O.V. Marasin, S.S. Kustovskyi, R.E. Chumak; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u202006806; applic. date: 22.10.2020; publ. date: 03.03.2021, Bull. 9. (Ukr.)

34. Pat. 83147 Ukraine, C 10 G 9/32 (2006.01). [Reactor for pyrolysis of gaseous hydrocarbons]. V.O. Bohomolov, B.I. Bondarenko, O.P. Kozhan, K.V. Simeiko; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u201303318; applic. date 18.03.2013; publ. date: 27.08.2013, Bull. 16. (Ukr.)

35. Simeiko K.V. [Research of some thermophysical

features of the process of protective pyrocarbon coating application on a coated particle fuel model]. *Vestnik Nacional'nogo jadernogo centra Respubliki Kazakhstan*. 2020. Iss. 1. pp. 23–29. (Rus.)

36. Pat. 133969 Ukraine, C 04 B 35/00 (2019.01), C 04 B 35/56 (2006.01), C 01 B 32/956 (2017.01). [The method of obtaining silicon carbide]. K.V. Simeiko, B.I. Bondarenko, V.O. Borodulia, L.M. Vynohradov, A.Zh. Hrebekov, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriiev, V.S. Riabchuk, M.A. Sydorenko, I.O. Pysarenko; Applicant and patent holder: The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine. № u201811907; applic. date 3.12.2018; publ. date: 25.04.2019, Bull. 8. (Ukr.)

Received June 24, 2021

УДК 621.892.094:621.892.09.6
DOI: 10.33070/etars.3.2021.04

Кириченко В.І.¹, докт. пед. наук, канд. хім. наук, проф.,

Кириченко В.В.², канд. хім. наук, Нездоровін В.П.¹, канд. хім. наук

¹ **Хмельницький національний університет, Хмельницький**

вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: vikirich@ukr.net; 0970879@ukr.net

² **ТОВ «Пейселл», Київ**

вул. Солом'янська, 11А, 03110 Київ, Україна, e-mail: kyrychenko.vk@gmail.com

Ацетоліз технічних олій як основа комплексного їх перероблення на альтернативні біопродукти паливно-мастильної галузі: Інноваційний метод та технологія

Наведено результати чергового етапу системного дослідження актуальної проблеми щодо пошуку ефективних методів перероблення технічних (Т) олій на альтернативні, функціонально якісні, високої біорозщеплюваності біопродукти галузі паливно-мастильних (ПМ) матеріалів. Головним об'єктом експериментального пошуку обрано метод ацетоліза олій як один із практично не досліджених у порівнянні з добре розробленими методами алкохоліза та естероліза Т-олій. Спираючись на розглянутий механізм каталітичної та оборотної реакцій ацетоліза олій як специфічне переацилювання триацетил-гліцеринних їх молекул, розроблено хіміко-технологічні засади процесів ацетоліза олій двох типів: базової — ріпакової (р) та композиції на її основі з додаванням 20 % рицинової олії, так званого ріприкола-20 (рр). Встановлено оптимальні технологічні параметри досягнення високої ефективності процесів ацетоліза з одержання якісних проміжних продуктів — сумішей відповідних вищих жирних кислот (ВЖК) загальних формул $R_p C(O)-OH$ чи $R_{pp} C(O)-OH$. Доведено необхідність комбінування процесу ацетоліза Т-олій (р) чи (рр) як основи першої стадії переробної технології з наступним етапом — перетворенням ВЖК на більш активні у реакціях другої стадії процесу їхні похідні — хлорангідриди (ХлАн), причому за відомим, простим та швидкісним методом, що забезпечує практично кількісний вихід проміжних продуктів — сумішей ХлАн-ВЖК(р) та ХлАн-ВЖК(рр). Концептуальна ідея комплексної технології перероблення Т-олій вказує напрямки раціонального перероблення сумішей ВЖК та їх хлорангідридів (ХлАн-ВЖК) на біокомпоненти широкого за призначенням асортименту. На другій стадії комплексного процесу запропоновано переробляти