

На правах рукописи



РУХОВ Артем Викторович

**РАЗРАБОТКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИНДУКЦИОННЫМ
НАГРЕВОМ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов
2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» на кафедре «Техника и технологии машиностроительных производств».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Туголуков Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор
Головин Юрий Иванович

доктор технических наук, профессор
Баронин Геннадий Сергеевич

Ведущая организация **Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва**

Защита диссертации состоится « 15 » мая 2009 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д212.260.02 Тамбовского государственного технического университета по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, 1, ауд. 60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

Факс: (4752) 635-522; сайт: www.tstu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « 14 » апреля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, доцент

В.М. Нечаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время углеродные наноматериалы (УНМ) находят все более широкое применение в самых различных областях. Это обусловлено специфическими свойствами УНМ (способность к холодной эмиссии электронов, хорошая электропроводность, сорбционные свойства, химическая и термическая стабильность, высокая прочность). Постоянно возрастает количество изделий и материалов, полученных с применением УНМ: полимерные композиты, смазочные вещества, бетоны специального назначения, антистатические, фотоустойчивые и радиопоглощающие покрытия, компоненты электронной аппаратуры, сенсоры и многое другое. Соответственно разработка современных технологий промышленного синтеза УНМ является весьма актуальной.

Наиболее приемлемым для промышленной реализации является метод газофазового химического осаждения (ГФХО) наноразмерного кристаллического углерода на поверхности металлического катализатора. Данный метод в зарубежной литературе известен как CVD-процесс (chemical vapour deposition). CVD-процесс реализуется при высоких (550 – 950 °C) температурах, причем определяющее значение имеет температура частиц катализатора, на поверхности которых протекает каталитический пиролиз углеродосодержащих газов.

В настоящее время, как правило, требуемый температурный режим обеспечивается нагревом исходных углеродосодержащих газов, что приводит к их термическому объемному пиролизу и образованию неструктурированного углерода, либо нагревом подложки, на которой располагается слой катализатора, что приводит к прекращению процесса при охлаждении частицы катализатора, потерявшей непосредственный тепловой контакт с подложкой. Такие схемы не обеспечивают возможности качественного управления процессом синтеза УНМ и не допускают снижения высокотемпературной нагруженности конструктивных элементов реакционного оборудования.

В настоящей работе исследован способ синтеза УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора, избирательный нагрев которого до рабочей температуры осуществляется при использовании индукционного нагрева.

Работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития научно-технического комплекса РФ «Индустрия наносистем и материалы», поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 06-08-00730, № 06-08-96354_р, используется при выполнении гранта Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 гг.» (Государственный контракт № 02.523.11.3001 от 16 мая 2007 г.), гранта ФАНИ (Государственный контракт № 02.438.11.7012 от 19 августа 2005 г.), программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (код 2.2.11.5355),

государственный контракт № 02.523.12.3020 от 10 сентября 2008 г. «Технология и оборудование для получения однослойных и многослойных углеродных нанотрубок высокой степени чистоты».

Цель работы – разработка научно обоснованной технологии синтеза углеродных наноматериалов методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора при пиролизе углеводородов с индукционным нагревом.

Научная новизна работы. Сформулирована физическая модель процессов восстановления оксидной формы катализатора и формирования наноструктуры при синтезе углеродного наноматериала методом газофазного химического осаждения углерода на поверхности металлического катализатора.

Впервые выполнены экспериментальные исследования кинетических особенностей процесса синтеза углеродного наноматериала с учетом специфики индукционного нагрева слоя металлического катализатора.

Впервые разработана математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе углеродного наноматериала методом газофазного химического осаждения углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Разработана технология синтеза УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом. Новизна полученных результатов подтверждена четырьмя патентами и одним положительным решением на получение патента.

По результатам комплексных экспериментальных исследований установлены максимальная начальная температура (460 °С) и максимальный удельный объемный расход ($0,16 \text{ м}^3/\text{с}$ на килограмм катализатора) пропан-бутановой смеси при использовании NiO–MgO катализатора, соответствующие состоянию термодинамического запрета каталитической реакции пиролиза и лимитированию стадии массоотдачи, что минимизирует долю неструктурированного углерода.

Разработана методика инженерного расчета и рекомендации по конструированию емкостных реакторов синтеза УНМ. Результаты работы приняты к реализации в ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова» и ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов. Ожидаемый экономический эффект за счет снижения себестоимости продукта от реализации разработанной технологии синтеза УНМ составляет 226,7 тыс. р. в год (в ценах 2007 г.).

Разработанные лабораторные установки используются в учебном процессе при подготовке студентов специальностей 080500, 240800 и бакалавров по направлениям подготовки 150400, 220600, 210600 (дисциплина «Управление техническими системами»).

Апробация работы. Основные результаты и выводы диссертационной работы докладывались и обсуждались на заседании секции Ученого совета НОЦ корпорации «Росхимзащита» 2005 г., научной конференции магистран-

тов ТГТУ 15 – 17 февраля 2005 г., интернет-форуме магистрантов вузов России «Инновация в мире Российской науки XXI века» (г. Тамбов, 2005 г.), втором интернет-форуме магистрантов вузов России «Современные проблемы науки глазами будущих ученых» (г. Тамбов, 2006 г.), третьем интернет-форуме магистрантов вузов России «Новые идеи молодых ученых в науке XXI века» (г. Тамбов, 2006 г.), Всероссийской школе-семинаре «Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий» (г. Тамбов, 2008 г.), XV международной научно-технической конференции в г. Севастополе 15 – 20 сентября 2008 г. «Машиностроение и техносфера XXI века» (Украина, г. Донецк, 2008 г.), XXI международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (г. Тамбов, 2008 г.), 5-й международной заочной научно-практической конференции «Качество науки – качество жизни» 26 – 27 февраля 2009 г. (г. Тамбов, 2009 г.), а также на научных семинарах кафедры ТТП ТГТУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ (из них три в журналах из перечня ВАК) и одно методическое пособие, получено четыре патента и одно положительное решение на выдачу патента РФ.

Объем работы. Диссертация включает введение, пять глав, основные выводы и результаты, список литературы (173 наименования) и приложение. Работа изложена на 159 страницах основного текста, содержит 62 рисунка и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость, приведена структура работы.

В первой главе дан обзор и классификация методов и способов получения УНМ и приведен анализ современных представлений о природе механизмов формирования углеродных наноструктур

Сделан вывод о том, что получение УНМ способом каталитического пиролиза углеводородов (метод ГФХО) является наиболее перспективным для создания промышленных технологий

Вторая глава посвящена анализу механизмов процессов, сопутствующих синтезу углеродных наноструктур

В настоящее время температурный режим при синтезе УНМ задается либо нагревом исходных углеводородов либо путем нагрева подложки с катализатором. Эти способы обеспечения температурного режима имеют ряд существенных недостатков

- наличие объемного термического пиролиза и, как следствие, образование аморфного углерода и других полиэдрических наноструктур
- большая тепловая инерционность реакционного оборудования усложняющая управление процессом;

- прекращение процесса синтеза при охлаждении частицы катализатора, потерявшей тепловой контакт с подложкой
- высокие удельные энергозатраты в условиях промышленного производства.

Предлагается способ осуществления процесса синтеза УНМ при комбинированном нагреве частиц металлического катализатора, включающем индукционную составляющую.

Целесообразным представляется осуществление комбинированного нагрева реакционной области, включающего индукционный нагрев катализатора и предварительный нагрев исходных углеродсодержащих газов до предпиролитической температуры.

Нагрев частиц металлического катализатора индукционными токами осуществляется за счет общей проводимости всего слоя катализатора, проводимости носителя катализатора, и, возможно, за счет наведения стоячих электромагнитных волн, образованных безинерционными зарядами в самих частицах катализатора.

Рассмотрены условия активации катализаторов, находящихся в оксидной форме (NiO , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 и др.). Предложена физическая модель механизма восстановления металлического катализатора.

Если реактор имеет конструктивные элементы, перегретые выше температуры начала термического пиролиза, исходный углеводород на них разлагается с образованием более легких предельных и непредельных углеводородов, радикалов, неструктурированного углерода (сажи) и водорода. Последний выступает в качестве «запала» механизма восстановления катализатора. При отсутствии перегретых элементов сам катализатор может иметь квазиактивные центры, способные активировать процесс разложения углеводородов с образованием неструктурированного углерода и водорода. При этом квазиактивными центрами могут выступать частицы невосстановленного металла-катализатора и/или инертная матрица.

Водород, полученный в процессе пиролиза, в основном уносится потоком газа и, в небольшом количестве, расходуется на восстановление следующего объема катализатора. Такой процесс можно рассматривать как «лавинный» механизм восстановления катализатора.

Предложена физическая модель механизма формирования углеродной наноструктуры. Предполагается, что процесс формирования УНМ происходит по механизму карбидного цикла, но не в квазидинамическом режиме, а в квазициклическом, т.е. процесс формирования углеродной структуры состоит из ряда последовательных процессов, составляющих цикл: разложение углеводорода, накопление углерода на поверхности «лобовой» грани частицы катализатора, диффузия углерода в объем частицы, образование неустойчивого карбида Me_3C , снижение температуры частицы (за счет изменения теплоты физических свойств), разрушение карбидов и кристаллизация углерода на энергетически выгодной («тыловой») грани частицы.

В соответствии с вышесказанным, формирование УНМ можно рассматривать как квазициклический процесс, а прекращение роста – «срыв» колебаний, причины которого можно оценить, используя теорию колебательных явлений. Согласно предложенной физической модели в процессе роста УНМ, скорость диффузии углерода в частице катализатора не постоянна, а зависит от текущей стадии циклического процесса. Карбидная структура в пределах цикла формируется и разрушается. Можно предположить, что в пределах цикла металлическая частица проходит через вязкотекучеесостояние и опять принимает кристаллическую структуру, поэтому в процессе роста волокнистой наноструктуры вновь создаваемая кристаллическая структура катализатора будет постоянно изменяться под действием диффузионного тока углерода, и возможно изменение ориентации старых или создание новых энергетически выгодных «тыловых» поверхностей. В результате перекристаллизации на гранях каталитической частицы могут отсутствовать необходимые условия для продолжения процесса роста – это частный случай «срыва» колебаний.

Рассмотрены другие причины прекращения роста УНМ, связанные с отравлением катализатора при лимитировании стадии роста наноструктуры, что позволило сформулировать условия функционирования реакционного оборудования синтеза УНМ в диффузионном режиме.

Третья глава посвящена разработке математической модели процессов переноса на макроуровне массы и энергии при синтезе УНМ с индукционным нагревом.

При математическом моделировании представляется целесообразным использование методологии системного анализа.

Предлагается двухуровневая декомпозиция. Верхний уровень содержит блок, осуществляющий увязку блоков нижнего уровня, прием информационных (I_j) и выработку координирующих (K_j) сигналов, а также учет балансных соотношений нелимитирующих стадий. Нижний уровень содержит четыре блока, моделирующих массообменные, тепловые, электромагнитные (в диапазоне применимости индукционного нагрева) и гидродинамические процессы (рис. 1).

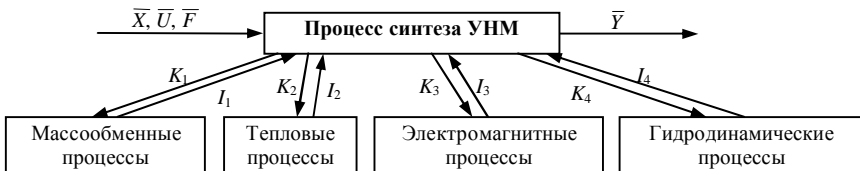


Рис. 1. Декомпозиция задачи математического моделирования процессов переноса при синтезе УНМ

$$\bar{Y} = \{m(x, y, z, \tau)\}; \quad (1)$$

$$\overline{X} = \{b, c, R, d_i, l_i, n_i, \overline{\Phi}\}; \quad (2)$$

$$\overline{F} = \{t_{oc}, P_{atm}, K_{Fm}(\tau), K_{C_xH_y}(\tau)\}; \quad (3)$$

$$\overline{U} = \{V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}, t_{H\Gamma}, v_i, I_i\}; \quad (4)$$

$$K_1 = \{t_{\Pi}(x, y, z, \tau), t_K(x, y, z, \tau), \omega(x, y, z, \tau), P_{atm}, K_{Fm}(\tau), K_{C_xH_y}(\tau), b, c, R\}; \quad (5)$$

$$I_1 = \{c_{\Pi}(x, y, z, \tau), c_K(x, y, z, \tau)\}; \quad (6)$$

$$K_2 = \{c_{\Pi}(x, y, z, \tau), c_K(x, y, z, \tau), \omega(x, y, z, \tau), q(x, y, z, \tau), P_{atm}, t_0, K_{C_xH_y}(\tau), b, c, R\}; \quad (7)$$

$$I_2 = \{t_{\Pi}(x, y, z, \tau), t_K(x, y, z, \tau)\}; \quad (8)$$

$$K_3 = \{t_K(x, y, z, \tau), b, c, R, d_i, l_i, n_i, v_i, I_i\}; \quad (9)$$

$$I_3 = \{q_i(x, y, z, \tau)\}; \quad (10)$$

$$K_4 = \{t_{\Pi}(x, y, z, \tau), t_K(x, y, z, \tau), c_{\Pi}(x, y, z, \tau), b, c, R, d_i, l_i, n_i, V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}\}; \quad (11)$$

$$I_4 = \{\omega(x, y, z, \tau)\}. \quad (12)$$

Использован подход реализующий представление полей определяющих параметров как совокупность полей локальных областей, моделируемых решениями систем линейных дифференциальных уравнений.

Допущения:

1. Значения физических и физико-химических характеристик внутри локальной области постоянны
2. Процессы переноса – квазистационарные с распределенными параметрами.
3. Газовый поток движется в поршневом режиме.
4. Катализатор вступает в реакцию в активной форме.
5. Потери тепла в окружающую среду пренебрежимо малы.

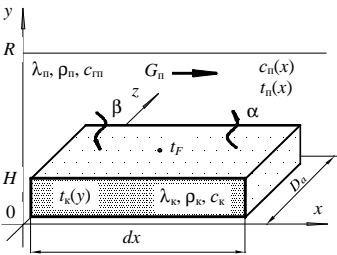


Рис. 2. Локальная область реакционной зоны

6. Индуктор выполнен в виде соленоида и имеет конечное количество витков.

7. Слой катализатора рассматривается как сплошная среда с интегральными значениями физических параметров.

Математическая модель процессов переноса при синтезе УНМ с индукционным нагревом, записанная для локальной области (рис. 2), включает ряд взаимосвязанных задач.

Поле концентраций газового потока

$$\frac{d c_{\Pi}(x)}{d x} + K c_{\Pi}(x) = K c^*(x); \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad (13)$$

$$c_{\Pi}(0) = c_0; \quad K = \frac{\beta b H \rho_K K_F}{G_{\Pi}}. \quad (14)$$

Поле температур газового потока

$$\frac{d t_{\Pi}(x)}{d x} + K_1 t_{\Pi}(x) = K_1 t_F(x); \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad (15)$$

$$t_{\Pi}(0) = t_0; \quad K_1 = \frac{\alpha \Pi_1}{G_{\Pi} c_{\Pi}}; \quad \Pi_1 = K_{F1} \rho_K H b. \quad (16)$$

Поле температур в слое катализатора:

$$a \frac{d^2 t_K(y)}{dy^2} + \frac{q_V}{\rho_K c_K} = 0; \quad 0 \leq y \leq H; \quad (17)$$

$$\frac{d t_K(0)}{dy} = 0; \quad \lambda_K \frac{d t_K(H)}{dy} + \alpha(t_K(H) - \bar{t}_{\Pi}) = 0. \quad (18)$$

Магнитный потенциал магнитного поля в рабочей зоне реактора:

$$\mu^{-1} \left(\frac{\partial^2 A(x, z, \tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A(x, z, \tau)}{\partial z^2} \right) - g \frac{\partial A(x, z, \tau)}{\partial \tau} = 0; \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad 0 \leq z \leq D_a; \quad (19)$$

$$\frac{\partial A(x, 0, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial A(x, D_a, \tau)}{\partial x} = 0; \quad \mu^{-1} \frac{\partial A(0, z, \tau)}{\partial z} = -\mu^{-1} \frac{\partial A(\Delta x, z, \tau)}{\partial z} = \sigma; \quad A(x, z, 0) = 0. \quad (20)$$

Для решения уравнений (19), (20) использовался метод конечных элементов, реализованный в интегрированной системе Elcut 5.5 (Copyright © ПК «ТОР»), позволяющей также рассчитать и другие параметры магнитного поля и веществ, находящихся в нем.

Расчетные поля значений магнитной индукции (Тл) и удельной мощности тепловыделения (Вт/м³) в слое катализатора представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, вблизи источника поля (индуктора) образуется область повышенного тепловыделения. В большей части слоя катализатора удельная мощность тепловыделений равномерна, а ее среднее значение составляет $2,8 \cdot 10^7$ Вт/м³.

В четвертой главе представлены методики проведения, оборудовании и результаты экспериментального исследования процесса синтеза УНМ с индукционным нагревом. Определен перечень параметров процесса, требующих экспериментального исследования. Введена поправка на эффект восстановления катализатора при расчете удельного выхода наноматериала по катализатору, K_y^B .

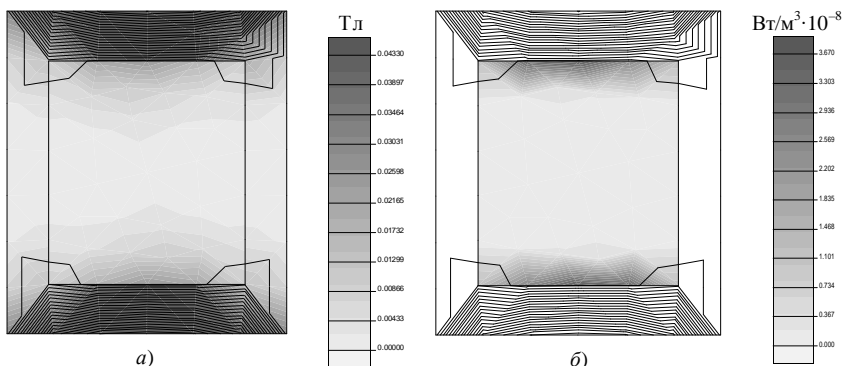


Рис. 3. Расчетные поля:

а – магнитной индукции; *б* – удельная мощность тепловыделения

В работе использовались катализаторы (NiO-MgO ; $\text{Fe}_2\text{Co-Al}_2\text{O}_3$; Ni_2O_3), углеводороды ($\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$, C_2H_4), инертный газ (Ar), восстановитель (H_2).

Разработаны конструкции двух экспериментальных установок. Первая, реализованная на базе вертикального проточного реактора, использовалась для проверки принципиальной возможности синтеза УНМ при индукционном нагреве катализатора и определения максимально допустимого расхода углеводорода

Вторая, схема которой представлена на рис. 4, позволила определить массу синтезированных УНМ, изменение массы УНМ во времени, температуру в реакционной зоне, температуру газообразных продуктов пиролиза до/после реакционной зоны в зависимости от объемных расходов компонентов газовой смеси, начальной температуры газовой смеси, дисперсного состава носителя катализатора, массы катализатора, частоты переменного тока индуктора, силы тока в индукторе

Установлено, что при значении объемного расхода углеводорода выше $0,16 \text{ м}^3/\text{с}$ на 1 кг NiO-MgO катализатора падает удельный выход наноуглерода и возрастает содержание неструктурированного углерода. Это объясняется переходом лимитирующей стадии внешней массоотдачи на стадию роста УНМ ввиду увеличения количества углеводорода поступающего к поверхности катализатора.

Для катализатора NiO-MgO экспериментально определена температура начала пиролиза и установлена максимальная температура исходной газовой смеси (460°C), соответствующая состоянию термодинамического запрета реакции пиролиза.

Представленные на рис. 5 результаты диагностики, полученные методами сканирующей электронной микроскопии, показывают, что разработанный способ позволяет синтезировать углеродные наномасштабные, нитевидные образования преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом – многослойные углеродные нанотрубки

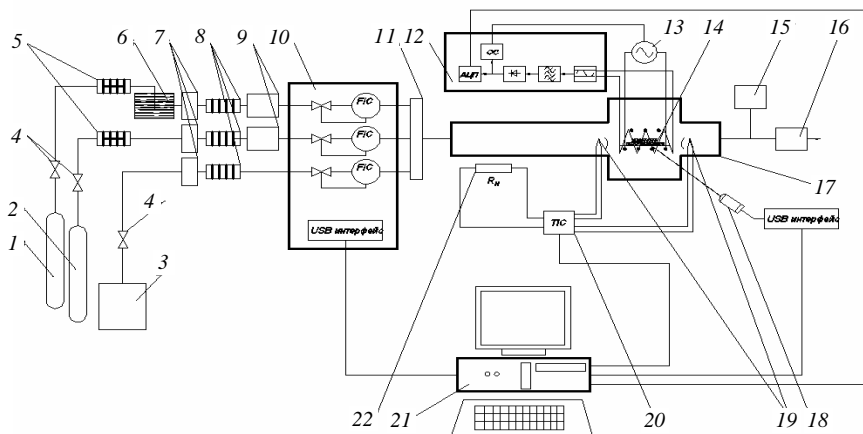
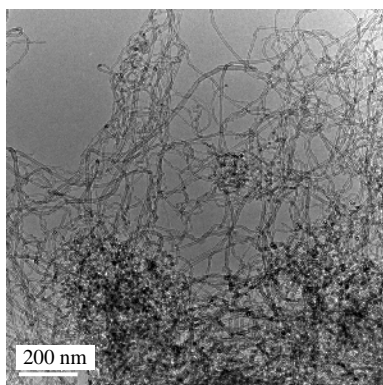
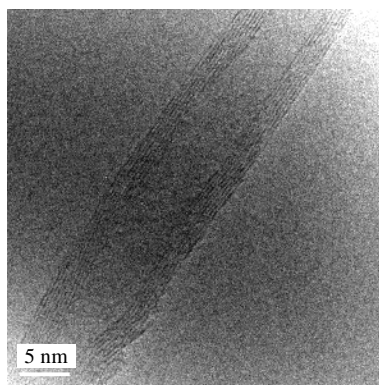


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для изучения процесса синтеза УНМ в поле индуктора:

1 – баллон с углеродсодержащим газом; 2 – баллон с инертным газом; 3 – генератор водорода; 4 – запорная арматура; 5 – адсорбционный фильтр; 6 – адсорбционный демпфер; 7 – индикатор уровня влажности; 8 – механический фильтр; 9 – регулятор давления; 10 – формирователь газовых потоков; 11 – газовый смеситель; 12 – блок преобразования и согласования; 13 – генератор; 14 – измерительная ячейка, индуктор и подложка; 15 – устройство отбора проб газа; 16 – проточный датчик концентрации водорода; 17 – корпус реактора; 18 – оптический ИК пирометр; 19 – термопара; 20 – измеритель-регулятор температуры; 21 – IBM-совместимый ПК; 22 – электрический нагреватель



a)



б)

Рис. 5. Изображения УНМ, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии:

a – общий вид; *б* – одиночная многослойная нанотрубка

Исследовалось влияние дисперсного состава частиц носителя катализатора NiO–MgO, а также концентраций водорода и углеводорода в исходной газовой смеси на качественные и количественные характеристики процесса синтеза УНМ.

Установлено, что изменение дисперсного состава частиц носителя катализатора в диапазоне от 0,2 до 0,04 мкм практически не влияет на характеристики процесса синтеза наноструктур. Как выяснилось, частицы носителя катализатора при предварительном восстановлении водородом меняют свой дисперсный состав, причем конечный их размер практически не зависит от начального (в исследуемой области).

Зависимости удельного выхода K_y^B от концентраций водорода и углеводорода в исходной газовой смеси представлены на рис. 6

Уменьшение удельного выхода УНМ при увеличении концентрации водорода можно объяснить, во-первых, пассивацией каталитической поверхности атомами водорода, во-вторых, уменьшением скорости реакции разложения углеводородов в связи со смещением термодинамического равновесия при разбавлении газообразными продуктами реакции исходных компонентов и, в-третьих, уменьшением интенсивности удаления газообразных продуктов пиролиза.

Для исследования кинетики процесса синтеза УНМ использовались электроиндукционный и энергетический (со стабилизацией температуры или мощности) методы.

Электроиндукционный метод позволил косвенно определить изменения массы УНМ во времени. Суть метода заключается в измерении значения ЭДС вторичной обмотки дифференциального трансформатора, образованного соленоидом индуктора, измерительной обмоткой и синтезируемым наноматериалом, играющим роль сердечника.

Масса получаемого наноматериала определялась следующим образом:

$$m(\tau) = a + \frac{b}{4\pi} \left[l_1 \int_0^\tau \varepsilon(t) dt / (n_1 n_2 \mu_0 \tau \bar{I} S) - 1 \right]. \quad (21)$$

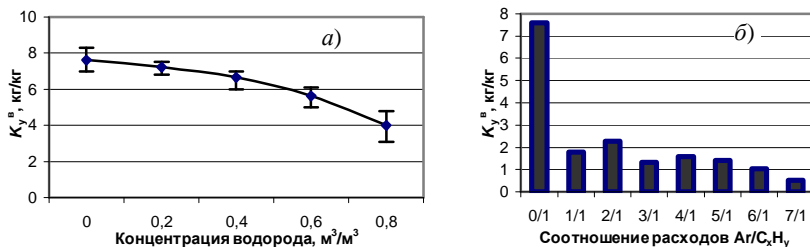


Рис. 6. Удельный выход K_y^B в зависимости от:

a – концентрации водорода; *б* – концентрации углеводородов потоке газовой смеси

Коэффициенты a и b являются градуировочными и определяют взаимосвязь массы и магнитной восприимчивости вещества в статистической форме, что позволяет исключить из рассмотрения особенности строения получаемого материала.

Изменение массы синтезируемого УНМ во времени представлено на рис. 7.

Энергетический способ со стабилизацией температуры позволил рассчитать значение энергии активации процесса синтеза УНМ. Энергия активации рассчитывалась по уравнению Аррениуса и уравнению элементарной теории соударения

Значения энергии активации для используемых углеводородов катализатора NiO–MgO, представлены в табл. 1.

Полученные значения энергии активации процесса синтеза наноструктур подтверждают, что лабораторный реактор работает в требуемом диффузионном режиме.

Энергетический метод (со стабилизацией мощности) позволил определить тепловой эффект процесса синтеза УНМ как функцию времени.

Зависимость температуры реакционной зоны от времени представлена на рис. 8.

В диапазоне времени от 680 до 1120 с наблюдался отрицательный тепловой эффект процесса синтеза УНМ.

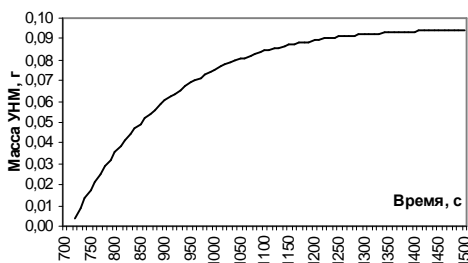


Рис. 7. Кинетика процесса синтеза УНМ

1. Значения энергии активации процесса синтеза УНМ

Углеводород	Энергия активации процесса			
	по уравнению Аррениуса		по уравнению элементарной теории соударения	
	E , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	E , кДж/моль	ΔE , кДж/моль
$C_3H_8 - C_4H_{10}$	20,95	13,00	28,68	19,60
C_2H_4	12,09	6,80	29,30	19,70

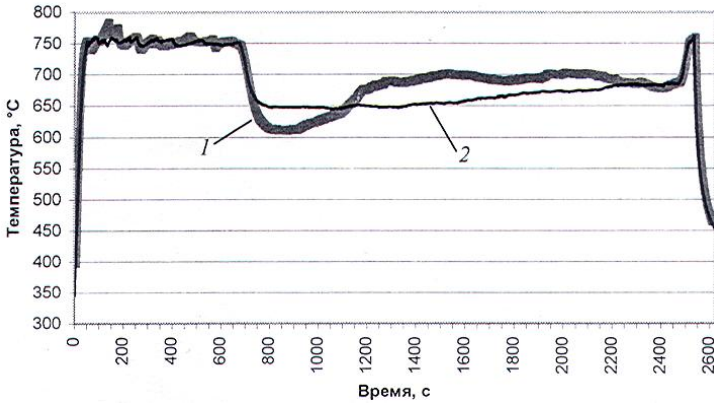


Рис. 8. Температура реакционной зоны:
1 – с катализатором, 2 – без катализатора

Пятая глава посвящена разработке инженерной методики расчета реактора синтеза УНМ, реализованной на основе математического моделирования квазистационарных полей определяющих параметров процесса (концентрации, температуры, магнитной индукции и др.).

Для учета непостоянства коэффициента активности поверхности катализатора (численно равного доле поверхности, участвующей в процессе), в расчетный алгоритм вводится дискретизация по времени.

По результатам экспериментального исследования предлагается расчетная зависимость коэффициента активности поверхности катализатора (K_{Fm})

$$K_{Fm} = 1 - \frac{K_y^B}{K_{y\max}^B}, \quad (22)$$

где K_y^B , $K_{y\max}^B$ – текущее и максимальное значение удельного выхода наноматериала по катализатору, соответственно

Инженерная методика расчета реализована на алгоритмическом языке программирования Free Pascal (Copyright © 1998 – 2005 by BBrzci Gabor, Pierre Muller and Peter Vreman). Расчетный алгоритм реализован в виде программного продукта

Проверка адекватности математической модели, положенной в основу разработанной инженерной методики расчета основных конструктивных и режимных параметров реакционного оборудования синтеза УНМ с индукционным нагревом, выполненная методом сравнения результатов расчета и прямого эксперимента, показала расхождение в пределах 20 %.

Выполнен технологический расчет реактора синтеза УНМ с индукционным нагревом производительностью 300 кг/год.

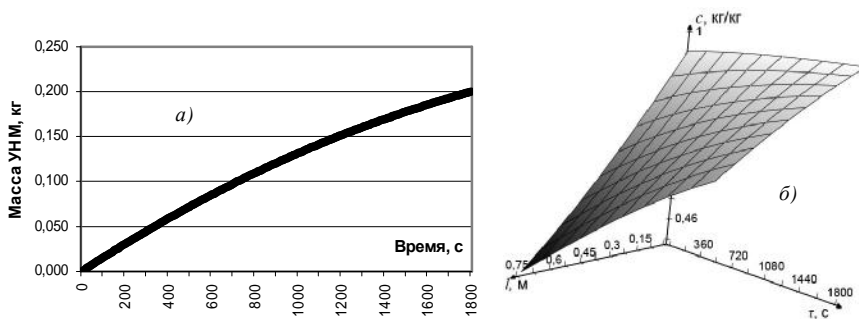


Рис. 9. Изменение массы синтезируемого УНМ во времени (а) и поле концентрации углеводородов газовом потоке (б)

2. Результаты технологического расчета

Параметр	Значение
Длина подложки, м	0,75
Ширина подложки, м	0,25
Высота реакционной зоны над подложкой, м	0,30
Длина соленоида индуктора, м	0,75
Диаметр соленоида индуктора, м	0,28
Количество витков индуктора	25
Расход углеводорода м ³ /с	$2 \cdot 10^{-4}$
Масса катализатора, кг	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Ток индуктора, А	102
Напряжение на индукторе, В	22
Частота генерации, кГц	33
Время цикла (экономически обоснованное), час	0,5
Производительность за цикл, кг	0,2

Расчетные изменение массы синтезируемого УНМ за время цикла и поле концентрации углеводородов газовом потоке представлены на рис. 9.

Результаты технологического расчета реактора представлены в табл. 2.

Результаты технологического расчета приняты к реализации в ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова» и ООО «Нанотех-центр». Ожидаемый экономический эффект за счет уменьшения себестоимости продукта от реализации разработанной технологии синтеза УНМ составляет 226,7 тыс. р. в год (в ценах 2007 г.).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана научно обоснованная технология синтеза углеродных наноматериалов методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом, реализованная при разработке принципиальной схемы организации процесса синтеза УНМ.

2. Сформулирована физическая модель процессов восстановления оксидной формы катализатора и формирования наноструктуры при синтезе УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора, использованная при проектировании промышленного оборудования

3. Разработано лабораторное оборудование и выполнены исследования кинетических особенностей процесса синтеза УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом (пат. РФ № 78489, 78491). Экспериментально определена зависимость коэффициента активности поверхности NiO–MgO катализатора от удельного выхода УНМ по катализатору. Установлены максимальная начальная температура (460 °С) и максимальный удельный объемный расход (0,16 м³/с на килограмм катализатора) пропан-бутановой смеси при использовании NiO–MgO катализатора, соответствующие состоянию термодинамического запрета реакции пиролиза и лимитированию стадии массоотдачи, что минимизирует долю неструктурированного углерода

4. Разработана математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом.

5. Разработана методика инженерного расчета и рекомендации по конструированию емкостных реакторов синтеза УНМ с индукционным нагревом.

6. Ожидаемый экономический эффект за счет снижения себестоимости продукта от реализации разработанной технологии синтеза УНМ составляет 226,7 тыс. р. в год (в ценах 2007 г.).

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

x, y, z – пространственные координаты; τ – время; m, m_k – масса УНМ и катализатора; c_n, c_k – концентрации углеводородов в газовом потоке и слое катализатора; t_n, t_k – температуры в газовом потоке и слое катализатора; ω – скорость газового потока; q, q_v – мощность и удельная мощность тепловыделений в слое катализатора; b, c – ширина и длина подложки с катализатором; R – высота над подложкой; d_i, l_i, n_i – средний диаметр навивки, длина и количество витков соленоида индуктора; $\vec{\Phi}$ – вектор физических, физико-химических и химических характеристик вещества и среды; t_{oc}, t_F – температуры окружающей среды и поверхности твердой фазы; $P_{атм}$ – атмосферное давление; K_{Fm} – коэффициент активности катализатора; $K_{C_xH_y}$ – соотношение концентраций предельных углеводородов в исходной газовой смеси; $V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}$ – объемные расходы смеси предельных углеводородов во-

дорода и инертного газа; G_n – массовый расход газовой смеси; a – температуропроводность; α – коэффициент теплоотдачи; β – коэффициент массоотдачи; t_0 , c_0 – начальная температура и концентрация исходной газовой смеси; ν – частота переменного напряжения, подаваемого на индуктор; I_i – ток в индукторе; H – высота слоя твердой фазы; K_F , K_{F1} – удельная поверхность массообмена и теплообмена; c^* – равновесная концентрация углеводорода на поверхности катализатора; \bar{t}_n – средняя температура газового потока; A – магнитный потенциал; μ – магнитная проницаемость твердой фазы; g – электрическая проводимость.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Рухов, А.В. Математическое моделирование процесса адсорбции в аппарате с неподвижным слоем сорбента / А.В. Рухов, Е.Н. Туголуков // Сб. статей магистрантов по материалам научной конференции 15 – 17 февраля 2005 г. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2005. – Вып. 1. – Ч. 1. – С. 43 – 46.
2. Рухов, А.В. Изучение адсорбентов методами сканирующей зондовой микроскопии / А.В. Рухов // Сб. статей магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2005. – Вып. 2. – С. 22 – 26.
3. Рухов, А.В. Использование адсорбции для задач хранения / А.В. Рухов // Сб. статей магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – Вып. 5. – С. 43 – 44.
4. Рухов, А.В. Алгоритм расчета собственных чисел задач нестационарной теплопроводности и диффузии / А.В. Рухов // Сб. статей магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – Вып. 5. – С. 44 – 49.
5. Рухов, А.В. Аппроксимация предельной величины адсорбции и равновесной концентрации в потоке инертного носителя адсорбтива / А.В. Рухов // Сб. статей магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – Вып. 6. – С. 42 – 44.
6. Рухов, А.В. Алгоритм расчета взаимосвязанного нестационарного тепло и массопереноса в процессе адсорбции / А.В. Рухов // Сб. статей магистрантов. – Тамбов : ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – Вып. 6. – С. 44 – 47.
7. Рухов, А.В. Разработка процессов синтеза углеродных наноматериалов в поле индуктора / А.В. Рухов // Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий : сб. трудов всерос. школы-семинара. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – С. 155 – 159.
8. Блинов, С.В. Исследование кинетики процесса синтеза углеродных наноструктурных материалов / С.В. Блинов, А.Г. Ткачев, А.В. Рухов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 328 – 333.
9. Методика проектирования адсорбционного демпфирующего устройства системы подготовки газов для реактора синтеза углеродных наноматериалов / А.Г. Ткачев, Е.Н. Туголуков, А.В. Рухов, А.Д. Зеленин // Машиностроение и технология XXI века : сб. трудов XV междунар. науч.-техн. конф. в г. Севастополе 15 – 20 сентября 2008 г. – В 4 т. – Донецк : ДонНТУ, 2008. – Т. 3. – С. 221 – 225.
10. Рухов, А.В. Проточный датчик концентрации водорода для установки синтеза углеродных волокнистых наноструктур / А.В. Рухов, В.А. Карпук // Сб. трудов XXI междунар. науч. конф. – В 11 т. – Т. 11: Осенняя школа молодых ученых / под общ.

ред. д-ра техн. наук, проф. В.С. Балакирева; Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – С. 128 – 129.

11. Никифорова, Е.Ю. К вопросу об использовании электролитического нанопорошка оксида никеля для синтеза углеродных нанотрубок / Е.Ю. Никифорова, А.В. Рухов, А.Б. Килимник // Нанотехнологии: наука и производство. – 2008. – № 4. – С. 47 – 52.

12. Особенности синтеза углеродных наноматериалов в аппарате с индукционным нагревом катализатора / С.В. Мищенко, А.В. Рухов, А.Г. Ткачев, Е.Н. Туголуков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 820 – 824.

13. Утилизация газообразных продуктов пиролиза при синтезе углеродных наноматериалов / А.В. Рухов, А.Г. Ткачев, Е.Н. Туголуков, С.Н. Хабаров, С.Е. Звездин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе – 2009. – № 3. – С. 52 – 56.

14. Рухов, А.В. Механизм формирования углеродных волокнистых наноструктур при газофазном осаждении углеводородов на поверхности металлического катализатора / А.В. Рухов // Качество науки – качество жизни: сб. трудов 5-й междунар. заочной науч.-практ. конф. – Тамбов, 2009. – С. 41 – 45.

15. Управление техническими системами: рабочая тетрадь для лабораторных работ / сост.: Е.Н. Туголуков, А.Г. Ткачев, А.В. Рухов, Е.Ю. Филатова. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 32 с.

16. Заявка 2007128687 РФ, МПК⁷ D01F9/10. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом / Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Рухов А.В.; Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2007128687/04; заявл. 25.07.07; опубл. 27.01.09, Бюл. № 03.

17. Пат. 67096 РФ, МПК⁷ D01F9/10. Реактор для исследования процесса получения волокнистых углеродных структур / Ткачев А.Г., Барымов Н.А., Блинов С.В., Рухов А.В.; Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2007115113/22; заявл. 20.04.07; опубл. 10.10.09, Бюл. № 28.

18. Пат. 78489 РФ, МПК⁷ D01F9/10. Реактор для изучения кинетических характеристик процесса синтеза углеродных структур / Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Рухов А.В.; ООО «Нанотехцентр». – № 2008125347/22; заявл. 20.06.08; опубл. 27.11.08, Бюл. № 33.

19. Пат. 78491 РФ, МПК⁷ D01F9/10. Устройство для изучения кинетических характеристик процесса синтеза углеродных структур / Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Рухов А.В.; ООО «Нанотехцентр». – № 2008125349/22; заявл. 20.06.08; опубл. 27.11.08, Бюл. № 33.

20. Пат. 80160 РФ, МПК⁷ C01B3/26. Устройство для получения углерода и водорода из углеводородного газа / Рухов А.В., Артемов В.Н., Мищенко С.В., Туголуков Е.Н., Ткачев А.Г.; ООО «Нанотехцентр». – № 2008134968/22; заявл. 26.08.08; опубл. 27.01.08, Бюл. № 3.