

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ»

А. А. Аладинский¹, А. В. Рухов^{1,2}, Е. Н. Туголуков¹, Т. П. Дьячкова¹

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1); ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов (2);
artem1@inbox.ru*

Ключевые слова и фразы: газофазное химическое осаждение; математическое моделирование; теплообмен; углеродные нановолокна.

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования процессов синтеза углеродных наноматериалов «Таунит» (углеродные нановолокна морфологии «стопка чашек», средний внешний диаметр 40 нм, средний внутренний диаметр 8 нм, длина до 2 мкм). Показана возможность повышения качества наноматериала за счет предварительного нагрева исходной газовой смеси пропана и бутана (78 и 22 % об. соответственно) до температуры 120 °С. Обосновано совершенствование аппаратного оформления реакционного узла за счет включения в него предварительного нагревателя исходных газов. Поставлена и решена оптимизационная задача проектирования предварительного нагревателя исходных газов.

Введение. Широкое использование в различных технологических процессах наноструктурированных объектов, в том числе углеродных наноматериалов (УНМ) «Таунит», определяет интенсивный рост их промышленного производства. Совершенствование процессов и аппаратного оформления синтеза УНМ, направленное на повышение производительности и качества выпускаемой продукции, становится весьма актуальной задачей. Углеродный наноматериал «Таунит» относится к классу углеродных нановолокон морфологии «стопка чашек» и производится в промышленных масштабах ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) методом газофазного химического осаждения при термическом разложении газовой смеси пропана и бутана (78 и 22 % об. соответственно) в присутствии NiO–MgO катализатора [1, 2].

Методика эксперимента. В рамках проводимого комплексного промышленного эксперимента выполнены исследования влияния начальной температуры исходных углеродсодержащих газов на характеристики УНМ, в качестве которых рассматривались удельный выход по углероду, отношение интенсивности полос с частотами 1350 см⁻¹ (линия D) и 1590 см⁻¹ (линия G), полученных методами спектromетрии комбинационного рассеяния, а также морфология материала, определяемая методами электронной сканирующей микроскопии. Исследования методами спектromетрии комбинационного рассеяния и электронной сканирующей микроскопии выполнены в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы», ТамГУ им Г. Р. Державина. Экспериментальные исследования проводились на опытно-промышленном реакторе с обогреваемой подложкой, имеющем производительность 300 кг УНМ в год [3]. Температура в реакционной зоне 630 °С, объемный расход газовой смеси пропана и бутана 5 л/мин (н. у.), масса катализатора 40 г, время синтеза 90 мин. Зависимость характеристик УНМ от начальной температу-

ры исходных углеродсодержащих газов получали при значениях начальной температуры 20, 84, 102, 121, 148, 184 и 263 °С. Нагрев исходной газовой смеси осуществлялся в экспериментальном электронагревателе, представляющем собой металлическую обечайку с наружным диаметром 76 мм, толщиной стенки 4 мм и длиной 650 мм, на поверхности которой находилась обмотка из нихромовой проволоки, покрытой теплоизоляцией. Измерение и контроль температуры осуществлялось при помощи термопары с градуировкой ТХА и пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора ОВЕН ТРМ101.

Результаты эксперимента и обсуждение. Зависимость удельного выхода по катализатору от начальной температуры исходной газовой смеси представлена на рис. 1, который наглядно показывает отсутствие влияния начальной температуры исходной газовой смеси на производительность процесса синтеза УНМ.

В то же время, результаты исследования УНМ, полученные методами спектроскопии комбинационного рассеяния, представленные на рис. 2, показали экстремальную зависимость отношения интенсивности полос D/G от начальной температуры исходной газовой смеси. Отношение интенсивности полос D/G в некоторой степени является показателем содержания неструктурированных форм углерода и дефектности УНМ [4].

Анализ изображений УНМ, полученных методами электронной сканирующей микроскопии, подтверждает данные спектроскопии комбинационного рассеяния. В образцах наноматериала, полученных при температурах 121 и 148 °С, преимущественно наблюдаются волокнистые углеродные структуры, имеющие цилиндрическую форму и диаметр 49...61 нм. Для образцов, синтезированных при других температурах, отмечено наличие неструктурированных углеродных образований преимущественно сферической формы размером 80...200 нм, большой разброс по диаметрам УНМ (16...87 нм) и нехарактерные слоистые наросты на поверхности нановолокон. На рисунке 3 представлены изображения УНМ, полученные при температурах исходной газовой смеси 85 и 121 °С.

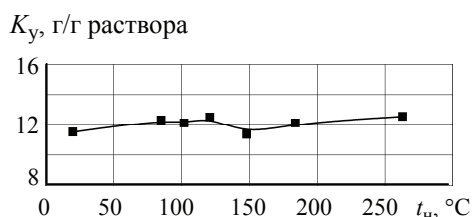


Рис. 1. Зависимость удельного выхода по катализатору K_y от начальной температуры исходной газовой смеси t_n

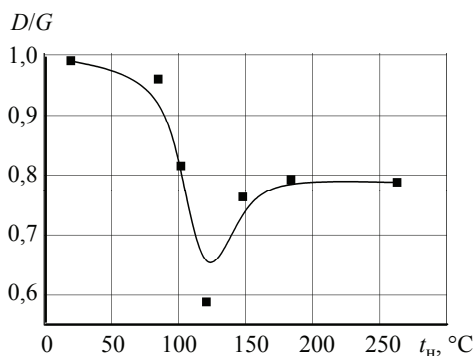
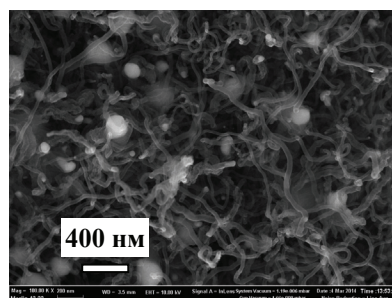
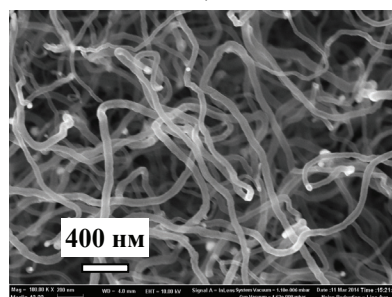


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности полос D/G от начальной температуры t_n исходной газовой смеси



а)



б)

Рис. 3. Изображения УНМ, полученные при температуре исходной газовой смеси, °С: а – 85; б – 121

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что для повышения качества выпускаемого УНМ «Таунит» целесообразно проводить процесс его синтеза с предварительным нагревом исходной газовой смеси до температуры 120 °С. В связи с этим необходимо проведение мероприятий по совершенствованию аппаратного оформления данного процесса и включение в его состав предварительного нагревателя исходной газовой смеси.

В связи с планируемым увеличением объемов производства УНМ и вводом в строй дополнительно двух реакторов аналогичной конструкции, возникает задача разработки узла нагрева исходной газовой смеси. Проектирование предварительного нагревателя может быть реализовано на основе методов оптимального проектирования с использованием математической модели процесса нагрева углеродсодержащих газов. Опыт эксплуатации технологического оборудования показал целесообразность применения наиболее простого и, соответственно, технологичного оборудования. Поэтому в качестве базовой конструкции выбран нагреватель, имеющий металлическую цилиндрическую обечайку, охваченную резистивным нагревателем и тепловой изоляцией (рис. 4).

В качестве варьируемых параметров конструкции предварительного нагревателя определены:

- внутренний радиус металлической обечайки R_0 ;
- толщина стенки металлической обечайки $\delta_c = R_1 - R_0$;
- толщина тепловой изоляции $\delta_{и} = R_3 - R_2$.

В качестве критерия оптимальности выбраны приведенные затраты, как наиболее полно отражающие технико-экономические показатели разрабатываемого технологического оборудования. Критерий оптимальности включает капитальные затраты на материал обечайки, тепловой изоляции и резистивный нагреватель, а также эксплуатационные затраты – электрическую энергию

$$I = \pi l \left(C_{Me} \rho_{Me} (R_1^2 - R_0^2) + C_{и} (R_3^2 - R_2^2) \right) + W (C_e K_p + C_N \tau_3 \cdot 10^{-3}), \quad (1)$$

где I – критерий оптимальности, р.; l – длина обечайки нагревателя, м; C_{Me} – цена 1 кг стали обечайки, р./кг; ρ_{Me} – плотность стали, кг/м³; $C_{и}$ – цена 1 м³ тепловой изоляции, р./м³; W – электрическая мощность нагревателя, Вт; C_e – цена резистивного нагревателя, р./Вт; K_p – разгонный коэффициент ($K_p = 2$); C_N – стоимость электрической энергии, р./(кВт·ч); τ_3 – длительность эксплуатации предварительного нагревателя, ч; R_1, R_2, R_3 – наружные радиусы обечайки, нагревателя и теплоизоляции соответственно, м.

Характер варьируемых переменных, определяемых сортаментом труб, приводит к дискретному виду задачи, решаемой методом перебора. В результате расчета определяем $R_0, \delta_c, \delta_{и}, l, W$ и I .

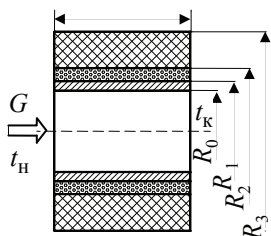


Рис. 4. Элемент конструкции предварительного нагревателя исходной газовой смеси

При разработке математической модели процесса нагрева исходной газовой смеси использована методика [5] и приняты следующие допущения:

- 1) переходный процесс при выходе на режим не рассматривается;
- 2) температурное поле газового потока углеродсодержащего вещества одномерно (отсутствует градиент температуры по радиусу газового канала);
- 3) теплофизические характеристики обечайки, нагревателя и тепловой изоляции изотропны;
- 4) газ движется в режиме идеального вытеснения.

В соответствии с принятыми допущениями, математическая постановка задачи проектирования предварительного нагревателя исходной газовой смеси имеет вид:

$$I = \pi l \left(C_{\text{Ме}} \rho_{\text{Ме}} (R_1^2 - R_0^2) + C_{\text{и}} (R_3^2 - R_2^2) \right) + W \left(C_e K_p + C_N \tau_3 10^{-3} \right) \rightarrow \min; \quad (2)$$

$$\delta_c = R_1 - R_0; \quad \delta_{\text{и}} = R_3 - R_2. \quad (3)$$

Температурное поле газового потока:

$$\frac{dt(x)}{dx} + Kt(x) = S, \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad \Delta x \in [0, l], \quad (4)$$

где

$$K = \frac{2\alpha\pi R_0}{Gc}; \quad S = \frac{2\alpha\pi R_0 t_1(R_0)}{Gc}.$$

Начальные условия:

$$t(0) = t_{\text{н}}. \quad (5)$$

Температурное поле трехслойной стенки предварительного нагревателя:

$$\frac{d^2 t_1(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt_1(r)}{dr} = 0; \quad R_0 \leq r \leq R_1; \quad (6)$$

$$a_2 \left(\frac{d^2 t_2(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt_2(r)}{dr} \right) + \frac{q_{\text{н}}}{\rho_2 c_2} = 0; \quad R_1 \leq r \leq R_2; \quad (7)$$

$$\frac{d^2 t_3(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt_3(r)}{dr} = 0; \quad R_2 \leq r \leq R_3; \quad (8)$$

Граничные условия:

$$\lambda_1 \frac{dt_1(R_0)}{dr} = \alpha (t_1(R_0) - \bar{t}), \quad (9)$$

где

$$\bar{t} = \int_0^{\Delta x} t(x) dx;$$

$$\lambda_1 \frac{dt_1(R_1)}{dr} = \lambda_2 \frac{dt_2(R_1)}{dr}; \quad (10)$$

$$\lambda_2 \frac{dt_2(R_2)}{dr} = \lambda_3 \frac{dt_3(R_2)}{dr}; \quad (11)$$

$$\lambda_3 \frac{dt_3(R_3)}{dr} = \alpha_{\text{o.c}} (t_{\text{o.c}} - t_1(R_3)); \quad (12)$$

$$t_1(R_1) = t_2(R_1); \quad t_2(R_2) = t_3(R_2). \quad (13)$$

$$R_0 \in (R_{0_1}, \dots, R_{0_{n_1}}); \quad \delta_c \in (\delta_{c_1}, \dots, \delta_{c_{n_2}}); \quad \delta_{\text{и}} \in (\delta_{\text{и}_1}, \dots, \delta_{\text{и}_{n_3}}). \quad (14)$$

В (5) – (14) приняты следующие обозначения: $t(x)$ – температурное поле газового потока по длине нагревателя, °С; x – продольная координата, м; α , $\alpha_{\text{o.c}}$ – коэффициенты теплоотдачи к газовому потоку и окружающей среде соответ-

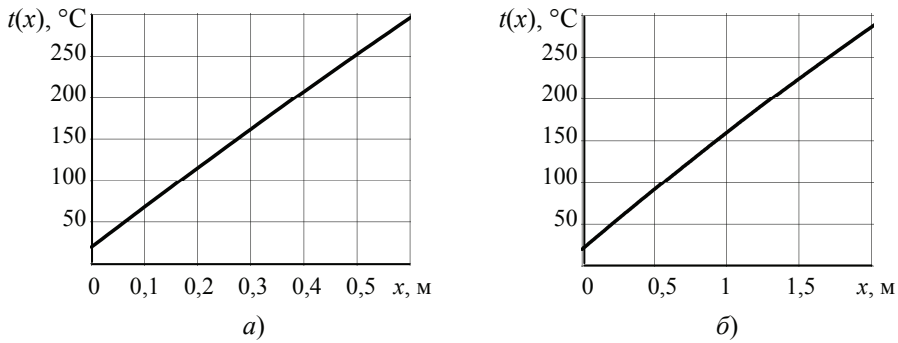


Рис. 5. Температурное поле газового потока исходной смеси.
Объемный расход (н. у.), л/мин:
 а – 5; б – 20

ственно, Вт/(м²·К); G , c – массовый расход, кг/с, и теплоемкость, Дж/(кг·К), газового потока соответственно; t_n – начальная температура газового потока, °С; $t_1(r)$, $t_2(r)$, $t_3(r)$ – температурные поля обечайки, нагревателя и теплоизоляции соответственно, °С; r – радиальная координата, м; λ_1 , λ_2 , λ_3 – теплопроводность материала обечайки, нагревателя и теплоизоляции соответственно, Вт/(м·К); a_2 , ρ_2 , c_2 – температуропроводность, м²/с, плотность, кг/м³ и теплоемкость, Дж/(кг·К), материала нагревателя соответственно; q_n – объемная мощность нагревателя, Вт/м³; $t_{0,c}$ – температура окружающей среды, °С; n_1 – число труб сортамента; n_2 – число толщин стенок для конкретной трубы; n_3 – число слоев теплоизоляции.

Необходимо найти такие варьируемые параметры R_0 , δ_c , δ_n , при которых критерий оптимальности (2) (приведенные затраты) достигает минимума при выполнении условий (3) – (14).

Использование аналитических решений уравнений математической модели процесса нагрева исходной газовой смеси позволило исключить применение численных схем, что значительно повышает точность и скорость расчета. Расчетная программа реализована на алгоритмическом языке Pascal. Рассматривались объемные расходы газа от 5 до 20 л/мин (н. у.), с шагом 5 л/мин (н. у.); трубы, изготовленные из нержавеющей стали с внутренним диаметром 26, 32, 42, 57, 89, 121, 159, 219 мм и толщинами стенок 2...16 мм в зависимости от диаметра трубы; тепловая изоляция – Теплосил 120, толщина слоя 10 мм; нагреватель – нихромовая спираль в керамических изоляторах диаметром 8 мм. В расчете определялась величина конечной температуры газа на выходе, равная 300 °С.

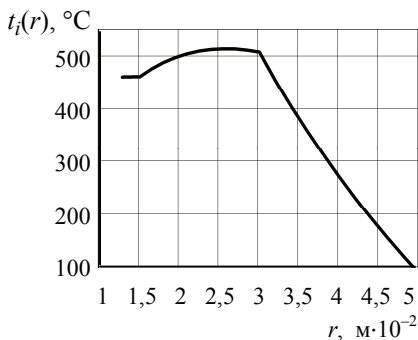


Рис. 6. Температурное поле цилиндрической трехслойной стенки подогревателя.
Объемный расход 20 л/мин (н. у.)

Расчетные температурные поля газового потока для расходов 5 и 20 л/мин (н. у.) представлены на рис. 5. Расчетное температурное поле $t_i(r)$, $i = 1, 2, 3$, в трехслойной цилиндрической стенке подогревателя для расхода 20 л/мин (н. у.) представлено на рис. 6. В результате расчета определены конструктивные параметры предварительного нагревателя, соответствующие максимальному из рассматриваемых объемных расходов: $R_0 = 13$ мм; $\delta_c = 2$ мм; $l = 2120$ мм; $\delta_n = 20$ мм; $W = 2700$ Вт; $I = 45$ тыс. р.

Выводы. По результатам комплексного экспериментального исследования в промышленных условиях обоснована необходимость предварительного нагрева исходной газовой смеси до температуры 120 °С, что обеспечивает повышение качества получаемого УНМ «Таунит». Поставлена и решена оптимизационная задача проектирования предварительного нагревателя.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8. и договора на выполнение НИОКТР от 15.05.2014 № 15051401-НИ.

Список литературы

1. Ткачев, А. Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов. / А. Г. Ткачев, С. В. Мищенко, В. И. Коновалов // Рос. нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7-8. – С. 100 – 108.
2. Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойство, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.
3. Пат. 2401159 Российская Федерация, МПК⁷ В 01 J 19/24, В 82 В 3/00, С 01 В 31/02. Реактор синтеза углеродных нанотрубок / Ткачев А. Г., Мищенко А. Г., Артемов А. Г., Ткачев М. А. ; заявитель и патентообладатель ООО «НаноТехЦентр». – № 2009105027/05 ; заявл. 20.08.10 ; опубл. 10.10.10, Бюл. № 28. – 14 с.
4. Maslova, O. A. Raman Spectra of Taunit Carbon Nanomaterial / O. A. Maslova [at al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – Vol. 5, No. 9-10. – P. 641 – 646.
5. Туголуков, Е. Н. Методика моделирования полей определяющих параметров производственного оборудования химической промышленности / Е. Н. Туголуков // Хим. промышленность. – 2004. – Т. 81, № 3. – С. 157 – 164.

Process Improvement and Equipment Design of Carbon Nanomaterial “Taunit” Synthesis

A. A. Aladinskiy¹, A. V. Rukhov^{1,2}, E. N. Tugolukov¹, T. P. Dyachkova¹

*Department “Equipment and Technologies of Nanoproduction”, TSTU (1);
ООО “NanoTehTsentr”, Tambov (2);
artem1@inbox.ru*

Key words and phrases: carbon nanofibers; chemical vapor deposition; heat transfer; mathematical modeling.

Abstract: The paper describes the results of the pilot study of the processes of synthesis of carbon nanomaterial “Taunit” (carbon nanofibers with cup-stacked morphology, the average outer diameter of 40 nm, the average inner diameter of 8 nm, the length up to 2 m). The possibility of increasing the quality of the nanomaterial by preheating the feed gas mixture of propane and butane (78 and 22 vol. % respectively) to a temperature of 120 °С is shown. The need to improve hardware design of the reaction unit due to the inclusion of preheater feed gases has been proved. An optimization problem of designing preheater feed gases has been formulated and solved.

References

1. Tkachev A.G., Mishchenko S.V., Konovalov V.I. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2007, vol. 2, no. 7-8, pp. 100-108.
2. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. *Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoystvo, primeneniye* (Carbon nanomaterials. Production, Properties, Applications), Moscow: Mashinostroeniye, 2008, 320 p.
3. Tkachev A.G., Mishchenko A.G., Artemov A.G., Tkachev M.A., Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennost'yu "NanoTekhTsentr", *Reaktor sinteza uglerodnykh nanotrubok* (Reactor synthesizing carbon nanotubes), Russian Federation, 2010, Pat. № 2401159.
4. Maslova O.A., Mikheikin A.S., Leont'ev I.N., Yuzyuk Yu.I., Tkachev A.G. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, no. 9-10, pp. 641-646.
5. Tugolukov E.N. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2004, vol. 81, no. 3, pp. 157-164.

Vervollkommnung der Prozesse und der Hardwareerledigung der Synthese der Kohlenstoffnanomaterialien "Taunit"

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der experimentalen Forschung der Prozesse der Synthese der Kohlenstoffnanomaterialien "Taunit" (die Kohlenstoffnanofaser der Morphologie "der Stoß der Tassen", den mittleren äußerlichen Durchmesser 40 nm, den mittleren Innendurchmesser 8 nm, die Länge bis zu 2 mkm) dargelegt. Es ist die Möglichkeit der Erhöhung der Qualität des Nanostoffes auf Kosten von der vorläufigen Erwärmung der Ausgangsgasmischung des Propanes und des Butanes (78 und 22 % über vorgeführt., entsprechend) bis zur Temperatur 120 °C gezeigt. Es ist die Vervollkommnung der Hardwareerledigung des reaktionären Knotens auf Kosten vom Einschluss in ihn des vorläufigen Erhitzers der Ausgangsgase rechtfertigt. Es ist die Optimisationsaufgabe der Projektierung des vorläufigen Erhitzers der Ausgangsgase gestellt und entschieden.

Perfectionnement des processus et de l'appareillage de la synthèse des nanomatériaux carboniques «Taounit»

Résumé: Sont présentés les résultats de l'étude expérimentale des processus de la synthèse des nanomatériaux carboniques «Taounit». Est montrée la possibilité de l'augmentation de la qualité du nanomatériel compte tenu du chauffage préalable du mélange gazeux initial de propane et de butane (78 et 22 % vol., respectivement). Est argumenté le perfectionnement de l'appareillage du noeud copte tenu l'incorporation du réchauffeur préalable des gaz initiaux. Est résolu le problème d'optimisation de la conception du réchauffeur préalable des gaz initiaux.

Авторы: *Аладинский Алексей Александрович* – инженер кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», заместитель генерального директора по науке ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов; *Туголуков Евгений Николаевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Дьячкова Татьяна Петровна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Карпушкин Сергей Викторович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».