ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 66.011

РУХОВ АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ' ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Ткачев Алексей Григорьевич

Иваново 2013

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 2

ВВЕДЕНИЕ 8

Глава 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И

МЕТОДОВ СИНТЕЗА УВНМ 15

1.1. СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН 15

1.1.1. Однослойные и многослойные углеродные нанотрубки 16

1.1.2. Углеродные нановолокна 26

1.2. СПОСОБЫ СИНТЕЗА УВНМ 28

1.2.1. Электродуговой способ 28

1.2.2. Способ лазерного испарения углерода 33

1.2.3. Способ электронно-ионного испарения углерода 36

1.2.4. Способ сублимации углерода в плазме 37

1.2.5. Способ резистивной сублимации - десублимации углерода 37

1.2.6. Способ диспропорционирования угарного газа 38

1.2.7. Способ синтеза при пиролизе кислородосодержащих соединений. 41

1.2.8. Способ синтеза при пиролизе бескислородных соединений 43

1.3. ГИПОТЕЗЫ О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ УВНМ 50

1.4. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ УВНМ 55

1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ 62

Глава 2. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА УВНМ 64

2.1. ПРОЦЕСС ОБЪЕМНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ 71

2.2. ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА 79

2.3. ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ УВНМ 82

2.4. ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ 92

2.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 94

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ БАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 95

3.1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА УВНМ95

3.2. МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

ДЛЯ СИНТЕЗА УВНМ 98

3.3. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА УВНМ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ 105

3.4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 108

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 116

Глава 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 117

4.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

МАССЫ И ЭНЕРГИИ ПРИ СИНТЕЗЕ УВНМ 118

4.1.1. Постановка задачи математического моделирования процессов переноса массы и энергии при синтезе УВНМ 118

4.1.2. Математическое моделирование массообменных процессов при синтезе УВНМ? ТУ ,УУУ .УУУ. 120

4.1.3. Математическое моделирование тепловых процессов при синтезе УВНМ 127

4.1.4. Математическое моделирование процесса объемного термического пиролиза при синтезе УВНМ 131

4.1.5. Математическое моделирование процесса восстановления катализатора при синтезе УВНМ 140

4.1.6. Математическая модель магнитного поля в слое металлического катализатора 143

4.1.7. Математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе УВНМ 147

4.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ 149

4.2.1. Постановка задачи математического моделирования процессов тепло- массопереноса в процессах адсорбции 149

4.2.2. Математическое моделирование концентрационного поля в газовом потоке 150

4.2.3. Математическое моделирование концентрационного поля в грануле

сорбента 153

4.2.4. Математическое моделирование температурного поля в газовом потоке 156

4.2.5. Математическое моделирование температурного поля в грануле сорбента 159

4.2.6. Математическая модель совместного тепло- и массопереноса в процессах адсорбции 162

4.3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ И СЖИЖЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ

ВЕЩЕСТВ 164

4.3.1. Постановка задачи математического моделирования процессов испарения жидких и сжиженных углеродсодержащих веществ 164

4.3.2. Математическая модель процессов испарения жидких и сжиженных углеродсодержащих веществ 165

4.4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ГАЗООБРАЗНЫХ

ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА УВНМ 168

4.4.1. Постановка задачи математического моделирования процессов гетерогенного термического пиролиза газообразных продуктов синтеза

УВНМ 168

4.4.2. Математическое моделирование температурного поля потока газообразных продуктов синтеза УВНМ в канале образованном частицами сажи 170

4.4.3. Математическая модель процессов гетерогенного термического пиролиза газообразных продуктов синтеза УВНМ 172

4.5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 173

Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 175

5.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 175

5.2. КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 177

5.3. ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ХРАНЕНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИАГНОСТИКИ УВНМ 181

5.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 183

5.4.1. Лабораторное экспериментальное оборудование 183

5.4.2. Исследование физико-механических свойств NiO-MgO катализатора 196

5.4.3. Исследование взаимного растворения компонентов исходного газовой смеси 199

5.4.4. Исследование возможности синтеза УВНМ при избирательном

нагреве реакционной зоны 201

5.4.5. Исследование влияния дисперсного состава носителя катализатора

на характеристики процессов синтеза УВНМ 206

5.4.6. Исследование влияния концентрации водорода в исходной газовой

смеси на характеристики процессов синтеза УВНМ 208

5.4.7. Исследование влияния концентрации углеродсодержащих веществ в исходной газовой смеси на характеристики процессов синтеза УВНМ

212

5.4.8. Исследование влияния температуры на характеристики процессов синтеза УВНМ 219

5.4.9. Исследование влияния переменного состава углеводородов в

исходной газовой смеси на характеристики процесса синтеза УВНМ ...221

5.4.10. Исследование кинетики процессов синтеза УВНМ 225

5.5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УВНМ 240

5.5.1. Промышленное экспериментальное оборудование 240

5.5.2. Методика экспериментального исследования в промышленных условиях 243

5.5.3. Исследование процесса нанесения полидисперсно го катализатора на подложку 246

5.5.4. Исследование кинетики процессов синтеза УВНМ 250

5.6. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 256

Глава 6. МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 258

6.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 258

6.2. СТРУКТУРА МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ И КРИТЕРИЙ ОПТИМАЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 260

6.3. ЗАДАЧА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА УВНМ 263

6.4. ЛОКАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОСНОВНОГО РЕАКЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ СИНТЕЗА УВНМ 266

6.4.1. Реализация математической модели процессов переноса массы и энергии при синтезе УВНМ 266

6.4.2. Проверка адекватности математической модели переноса массы и энергии при синтезе УВНМ 275

6.4.3. Постановка задачи проектирования основного реакционного оборудования синтеза УВНМ 276

6.4.4. Примеры проектирования основного реакционного оборудования синтеза УВНМ 278

6.5. ЛОКАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОГО ДЕМПФЕРА 285

6.5.1. Реализация математической модели тепло- массопереноса в процессах адсорбции 285

6.5.2. Проверка адекватности математической модели тепло- массопереноса в процессах адсорбции 291

6.5.3. Постановка задачи проектирования адсорбционного демпфера системы подготовки исходных компонентов 294

6.6. ЛОКАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИСПАРИТЕЛЯ ЖИДКИХ И СЖИЖЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ 297

6.6.1. Реализация математической модели процессов испарения жидких и

сжиженных углеродсодержащих веществ 297

6.6.2. Проверка адекватности математической модели процессов испарения жидких и сжиженных углеродсодержащих веществ 298

6.6.3. Постановка задачи проектирования испарителя жидких и сжиженных углеродсодержащих веществ 299

6.6.4. Пример проектирования испарителя жидких и сжиженных углеродсодержащих веществ 301

6.7. ЛОКАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТА-

УТИЛИЗАТОРА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА УВНМ .... 303

6.7.1. Реализация математической модели процессов гетерогенного термического пиролиза газообразных продуктов синтеза УВНМ 303

6.7.2. Проверка адекватности математической модели процессов гетерогенного термического пиролиза газообразных продуктов синтеза

УВНМ 304

6.7.3. Постановка задачи проектирования аппарата-утилизатора газообразных продуктов синтеза УВНМ 305

6.8. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6 306

Глава 7. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ УВНМ 308

7.1. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ СМОЛ

МОДИФИЦИРОВАННЫХ УВНМ 308

7.2. ПЛАЗМЕННЫЕ КЕРМЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗОЙ НА ОСНОВЕ УВНМ 317

7.3. НАСАДОЧНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНОКИ С УВНМ 323

7.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 7 328

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 329

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 332

ПРИЛОЖЕНИЯ 377

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Выполнен обзор и анализ современного состояния теории и практики синтеза углеродных волокнистых наноматериалов.

2. Предложена и обоснована методология разработки основных процессов синтеза углеродных волокнистых наноматериалов методом газофазного химического осаждения, позволившая перейти к количественным оценкам данного процесса и создать методику разработки аппаратурного оформления производства УВНМ.

3. Предложены теоретически обоснованные физические модели процессов восстановления оксидной формы катализатора и формирования наноструктуры при синтезе углеродных волокнистых наноматериалов методом газофазного химического осаждения, позволившие определить основные материальные потоки процессов синтеза УВНМ.

4. Разработаны математические модели: 1) процессов переноса вещества и энергии при синтезе углеродных волокнистых наноматериалов методом газофазного химического осаждения углерода на поверхности металлического катализатора; 2) взаимосвязанного тепло- и массопереноса в процессах адсорбции и поставлена задача оптимизации адсорбционного демпфирующего устройства; 3) процессов термического гетерогенного разложения газообразных продуктов пиролиза и поставлена задача оптимизации аппарата-утилизатора газообразных продуктов пиролиза; 4) процесса испарения жидких и сжиженных углеводородов и поставлена задача оптимизации испарителя. Разработанные математические модели применяются в методике проектирования аппаратурного оформления производства УВНМ.

5. Выполнена проверка адекватности разработанных математических моделей методами сравнения расчетных и экспериментальных данных, внешнего баланса и анализа физического смысла результатов расчета.

6. Экспериментально установлена взаимосвязь морфологии углеродных нано материале в от значения макрокинетического параметра, что позволило определить допустимый диапазон реализации процесса синтеза УВНМ методом ГФХО на поверхности катализатора NiO-MgO (90%-10% масс.) при пиролизе пропан-бутановой смеси (удельный массовый поток к поверхности катализатора не должен превышать 4,0\*10-5 кг/(м2\*с).

7. Методами молекулярной механики показан возможный механизм упрочнения полимерных масс на основе алкидных смол углеродными нанотрубками, что позволило объяснить прирост твёрдости пленки модифицированного покрытия на 15-59 %.

8. Экспериментальным путем найдены рациональные режимы синтеза УВНМ методом ГФХО при пиролизе паров этанола, температура синтеза 700 °C, степень разбавления паров этанола инертным газом 1:4,1.

9. С использованием предложенной методологии разработки основных процессов синтеза УВНМ показано и экспериментально подтверждено значение максимального удельного выхода УВНМ (Ку = 53,4) для катализатора NiO-MgO, что позволило повысить эффективность производства УВНМ.

10. Создана методика разработки аппаратурного оформления производства углеродных волокнистых наноматериалов методом газофазного химического осаждения, позволившая осуществить проектирование нового реактора непрерывного принципа действия для синтеза УВНМ номинально й/максимальной мощностью 1,3/5,7 т/год и выполнить модернизацию существующей технологической схемы производства УВНМ. Техническое задание на конструирование и изготовление реактора передано в ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова». Производительность схемы увеличена в 3 раза и доведена до 900 кг/год, себестоимость УВНМ снижена на 3,5 руб/г.

11. Разработана информационная система хранения и обработки результатов исследования углеродных наноматериалов «Гном».

12. Разработан лабораторный регламент получения лакокрасочных материалов на основе алкидных смол, модифицированных УВНМ «Таунит М», отличающихся улучшенными эксплуатационными характеристиками (повышение твердости пленки покрытия на 15-59 %).

13. Разработана технология получения новых плазменных керметных покрытий с упрочняющей фазой, сформированной из углеродных нанотрубок (микротвердость покрытий 9,83 ГПа).

14. Разработана технология изготовления насадочных хроматографических колонок с углеродными нанотрубками, позволяющих эффективно разделять компоненты сжиженного газа (пропан-бутановая смесь).

15. Предложены новые способы синтеза УВНМ, позволяющие повысить управляемость процесса синтеза и качество получаемого материала, организовать непрерывные процессы производства и снизить себестоимость продукта.

По результатам работы общий годовой экономический эффект составил 3 375 тыс. руб