

ВІДЗИВ

офіційного опонента Губинського М.В. на дисертаційну роботу Костянтина Віталійовича Сімейко «**Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі**», подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології

Актуальність обраної теми

Дисертаційна робота К.В. Сімейко спрямована на вирішення однієї з найважливіших світових проблем перехід до без вуглецевої економіки, яка передбачає заміну викопних видів палива «зеленою» електричною енергією та «зеленим» воднем. Це у повній мірі стосується і хімічних технологій, що потребують викопні види палива та проведення процесів при високих температурах. Особливо це стосується процесів з температурою більш 1200°C, де відомі електронагрівачі не можуть забезпечити надійності роботи обладнання. Використання електротермічного псевдозрідженого шару (ЕТПШ) дозволяє вирішити це завдання та створити конкурентоспроможні високотемпературні «зелені» технології отримання високочистого акумуляторного графіту, «зеленого водню» та пірографіту, карбїду кремнію підвищеної чистоти і т.ін. З огляду на викладене тему дисертації слід вважати актуальною.

Дисертаційна робота К.В. Сімейко тісно пов'язана з науковими програмами, планами, темами Інституту газу НАН України. Вона базується на результатах фундаментальних досліджень, що виконувались в Інституті газу НАН України по відомчій тематиці 2013 -2020 років, проектах цільових науково-технічних програм та науково-технічних проектів НАН України, а також господарчих договорів для потреб промислових підприємств.

Загальна характеристика роботи

Дисертація складається із вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основна частина дисертації представлена на 323 сторінках і містить 61 таблицю та 141 рисунок. Загальний обсяг роботи складає 391 сторінку, у тому числі 10 додатків і список використаних літературних джерел із 333 найменувань. Роботу виконано Інституті газу НАН України.

Основою дисертаційної роботи є використання ЕТПШ у різних високотемпературних технологіях. Розвиток процесів у електротермічному киплячому шарі було почато у 60-70 роках минулого століття у Інституті газу НАН України, Інституті Інститут тепло- і масообміну імені А.В. Ликова НАН Білорусі та дослідників США. Але отримані результати досліджень не знайшли на той час необхідності використання цього процесу у промисловості. Можливо сказати, що дисертація Сімейко К.В. це наступний виток спіралі розвитку технологій електротермічного псевдозрідженого шару. У першому розділі роботи автор обґрунтовує перспективи використання ЕТПШ для отримання водню та піровуглецю, термічне збагачення графіту, отримання карбідів високої чистоти, іммобілізації радіоактивних відходів. Кожна з цих технологій вирішує завдання отримання наукоємних продуктів, які спрямовані на вирішення екологічних, кліматичних, безпекових проблем глобального характеру. Наприкінці розділу сформульовано завдання дослідження.

Розділ 2 дисертації присвячено загальній характеристиці методик теоретичного та експериментального дослідження, що використано у роботі. Теоретичні дослідження засновані на використанні широко апробованих програмних продуктів термодинамічного розрахунку «TERRA» та чисельного моделювання тепломасообмінних процесів та гідрогазодинаміки ANSYS. В розділі наведено засоби експериментального вимірювання температури та електричних параметрів процесів у ЕТПШ, витрат, швидкості та складу газової фази псевдозрідженого шару. А також наведено методики визначення густини піровуглецевого покриття, та статистичні методики обробка експериментальних даних.

У третьому розділі роботи наведено результати термодинамічних розрахунків процесів термічного очищення графіту, відновлення оксидів Si, Zr, В, U та утворення карбідів, визначено можливість використати у якості моделей твелів наступні речовини: SiO₂, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃. Також визначено можливість використання азоту та аргону у якості інертних газів для зменшення концентрації вуглеводних газів, що подаються до реактору. На основі цих розрахунків визначено температурний діапазон, який забезпечує отримання необхідного результату обробки у ЕТПШ у всіх досліджуваних у роботі процесах.

В цьому ж розділі роботи автор запропонував удосконалену методику розрахунку теплового балансу реактора ЕТПШ з урахуванням теплового ефекту реакцій, що в ньому відбуваються, а також залежність для розрахунку ККД

реактору ЕТПШ. Крім того наведені результати моделювання гідродинамічної картини у типовому реакторі та температурного поля у його конструктивних елементах.

Четвертий розділ дисертації присвячений опису конструкцій реакторів з ЕТПШ та зовнішнім нагрівом та принципових схем дослідних установок, що використані у роботі.

П'ятий розділ дисертаційної роботи містить результати досліджень високотемпературного очищення природного графіту Завальївського родовища. Автор поставив дуже складне завдання розробку технології очищення графіту відповідних 8 марок графіту, які виробляє підприємство «Завальївський графіт», сім з яких мають граничні значення показників категорії А по класифікації Геларда. Вони відрізняються поганою організацією киплячого шару. Тому у роботі велике місце зайняло дослідження киплячого шару цих марок графіту на холодних моделях, використання конусної форми реактору та використання пульсуючого режиму подачі газу.

В роботі наведено результати експериментальних досліджень обробки графіту у ЕТПШ, в тому числі залежності зміни температур, струму, напруги та електричної потужності. Наведено опис проведення експериментальних досліджень. Основний висновок розділу, що розроблений лабораторний реактор дозволив отримати необхідні температури обробки графіту до 3000°C та підтвердив можливість очищення приданого графіту Завальївського родовища до вимог акумуляторного графіту. Водночас потрібно визначити, що у дослідах не вдалося отримати стабільні умови процесу термічної обробки: нестабільне кипіння матеріалу, його агломерація при повільному нагріву разом з піччю, утворення дуг. Останнє дозволяє сформулювати вимоги до створення технологічного процесу:

використання матеріалу, що забезпечує стабільне псевдозрідження шару та забезпечення рівномірного тепловиділення,

- обробку матеріалу у вже розігрітій печі з періодичним завантаженням та вивантаженням готового продукту, що забезпечить бистрий нагрів матеріалу і виключить вплив агломерації на роботу реактора.

В шостому розділі роботи наведено результати експериментальних досліджень повітряної конверсії метану та піролізу метану у при температурах до 1500°C . Метою обох процесів є отримання водень вмісних газів. Дослідження проводилося при непрямому нагріві та у реакторах з ЕТПШ. В результаті отримано режими конверсії та піролізу, що забезпечують максимальну ефективність процесів. Показано, що термодинамічні розрахунки

на основі рівноважного стану дають завищені показники виходу водню і можуть бути використані лише при максимальних температурах обробки. В результаті визначено температурні параметри процесів.

В цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень отримання піровуглецевого покриття, отримання вуглецевих наноматеріалів при піролізі вуглеводневих газів. Визначено вплив ЕТПШ на підвищення якості піровуглецевого покриття та надано класифікацію структури покриття в залежності від температури процесу. Експериментально доведено корозійну стійкість покриття та можливість його використання для виготовлення мікротвелів.

В цьому ж розділі приведено результати експериментального дослідження технології отримання чистого карбиду кремнію у ЕТПШ на основі капсульованого кварцового піску. В результаті доведено принципову можливість отримання карбиду кремнію та розроблено конструкцію реактору для використання запропонованої технології. Крім того отримано капсулювання штучного графіту піровуглецем, при якому досягнуто температуру у ЕТПШ більш 3000°C.

Останній розділ дисертації присвячений використанню досліджень у енергетичному секторі. Запропоновано спосіб іммобілізації радіоактивної золи шляхом капсулювання піровуглецем. Розроблено технологію капсулювання, яка підтверджена експериментами. Показана ефективність радіаційно-захисних властивостей покриття.

Шляхом порівняльних іспитів доведено ефективність використання ущільнюючих елементів теплових і атомних електростанцій отриманих з ТРГ що був виготовлений з очищеного у ЕТПШ графіту.

Запропоновано нову конструкцію мікротвелу та експериментально доведено можливість її реалізації на базі карбиду урану та піролітичних багат шарових покриттів.

Наукова новизна результатів і положень, сформульованих у дисертації

Значна частина результатів дослідження високотемпературних процесів у ЕТПШ отримана вперше. Детально ці результати викладені у вступній частині дисертації та автореферату. Назву тільки такі, які мені здаються найбільш вагомими.

Вперше створено експериментальну установку ЕТПШ на якій експериментально доведено можливість очищення природного графіту

Заваліївського родовища при температурах 2500-3000°C та отримання вмісту вуглецю що відповідає вимогам до акумуляторного графіту. Відомо, що одним з засобів вилучення домішок з природного графіту є високотемпературна обробка наприклад у печах Аченсона. При цьому велике значення для кінцевого результату мають вихідні складові домішок у природному графіті, рівномірність температурної обробки матеріалу та можливість евакуації возгонів з реактору при високій температурі. Майже всі ці вимоги щодо ведення процесу притаманні технології ЕТПШ. Саме створення малої лабораторної печі ЕТПШ, що дозволяє отримувати в реакційному об'ємі температури до 3000°C дозволило автору експериментально довести принципову можливість отримання заваліївського графіту з вмістом вуглецю 99,95%.

Особливо слід виділити результати досліджень що пов'язані з нанесенням піровуглецю при піролізі вуглевмісних газів. Вперше на основі експериментальних даних виявлено вплив технологічних параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів на формування мікроскопічної структури піровуглецю та отримано залежність його густини від температури процесу, яка склала 0,521-0,821кг/м³ при підвищенні температури от t 800-1000°C до t ≥ 1200 °C . Отримані результати в свою чергу дозволи автору вперше:

- експериментально довести принципова можливість нанесення піровуглецевого покриття в ЕТПШ на моделі мікротвелу, які за своїми фізико_хімічними властивостями наближені до дисперсного ядерного палива (Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃) та запропонувати конструкцію мікротвелу на основі цих покриттів;

- розробити технологічні основи одержання чистого карбиду кремнію шляхом нанесення піровуглецевого покриття на оксид кремнію та подальшим карботермічним відновленням у реакторах ЕТПШ. Експериментально підтверджена ефективність цієї технології та визначено температурні параметри процесу 2073 ...2273 К.

Значний інтерес представляють результати експериментального підтвердження на реакторах різного типу можливість теоретичного визначення енерговитрат на процесі термічної обробки у електротермічному киплячому шарі. Похибка розрахунків склала 5-10%.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації

Наукові положення і висновки наведені у дисертації отримані автором на основі теоретичного аналізу та експериментальних досліджень процесів термічної обробки матеріалів та вуглевмісних газів у чисельних лабораторних та пілотній установках ЕТПШ з метою визначення закономірностей процесів очищення графіту, капсулювання, відновлення. Слід відмітити переважно експериментальний характер досліджень, що, на нашу думку, слід розглядати як перевагу роботи. Достовірність та обґрунтованість результатів забезпечувались використанням сучасних методик проведення експериментальних досліджень та засобів вимірювання. Адекватність математичного моделювання та термодинамічних розрахунків підтверджуються їх відповідністю результатам експериментальних досліджень.

Практична цінність отриманих результатів

Дисертаційна робота містить ряд оригінальних інженерних рішень та технологічних розробок, новизна яких підтверджена патентами України. Ці рішення включають удосконалені конструкції реакторів ЕТПШ, способи одержання водню, карбіду кремнію, спосіб іммобілізації радіоактивних відходів, конструкцію мікротвелу.

Процес одержання «зеленого водню» з природного газу у ЕТПШ є конкурентно спроможним бо дозволяє отримати одночасно два продукти затребуваних на ринку: водню та чистого вуглецевого матеріалу. Автором доведено можливість використання технології ЕТПШ для вирішення цього завдання. Визначено оптимальну температуру (1500 °C) та конструкцію реактору з ЕТПШ для виходу 98 % об. водню під час реакції піролізу метану та запропоновано низку рішень його реалізації.

Ефективність використання процесів ЕТПШ підтверджена шляхом порівняльних іспитів пресованих прокладок з терморозширеного графіту, що був виготовлений з очищеного у ЕТПШ природнього графіту. Ступінь механічної міцності прокладок підвищена на 20 – 30%. Результати досліджень передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для створення виробничої дільниці. Повне освоєння всього циклу виробництва ущільнень з ТРГ дозволить ліквідувати імпортозалежність країни в цій сфері та підвищити безпеку експлуатації вітчизняних АЕС.

Повнота викладення основних положень дисертації в опублікованих роботах

Зміст дисертації повністю висвітлений у 38-ми опублікованих здобувачем у співавторстві та особисто наукових працях та в авторефераті. Результати роботи пройшли апробацію на 15-ми міжнародних конференціях в Україні та за кордоном, а також на наукових семінарах відділу термохімічних процесів і нанотехнологій Інституту газу НАН України, м. Київ.

Дисертаційна робота та автореферат написані державною мовою. Стиль і виклад послідовний та відповідає вимогам до наукових праць. Текст роботи повністю відтворює результати наукових досліджень. Під час викладення тексту застосовується, в основному, сучасна наукова і лексична термінологія.

Зауваження по роботі:

1. У другому розділі роботи наведено загальні підходи щодо методів теорії подібності, але в роботі вони не використовуються для обробки результатів експериментальних досліджень. Вважаю що цей розділ можливо було б виключити з роботи.

2. Автор широко використовує для термодинамічних розрахунків програму TERRA, що передбачає рівноважний стан системи, це для розрахунків процесів ЕТПШ не дуже підходить, бо продукти що випаровуються евакуюються з зони реакції з газовою фазою. Можливо доцільно було б проводити послідовні розрахунки з урахуванням цього процесу.

3. В третьому розділі наведено удосконалену методичку теплового балансу реактора ЕТПШ де враховано тепловий ефект хімічних реакцій, але в балансі відсутні втрати теплоти з відхідними твердими речовинами, які утворюються в результаті реакції, наприклад утворення вуглецю при піролізі метану. Чи враховувались ці втрати теплоти при розрахунках?

4. У тому ж розділі запропоновано використовувати для оцінки ефективності процесів ККД та наведено його розрахункова залежність. На наш погляд доцільно було б використовувати питомі витрати електроенергії, що дозволить об'єктивно порівнювати їх з відомими технологічними процесами.

5. Розділ 3.4. При моделюванні реактору виникають наступні зауваження:

- при моделюванні гідродинаміки реактору відсутня тверда фаза киплячого шару,

- при моделюванні температурного поля реактора та електрода відсутня постановка задачі, граничні та початкові умови.

6. Автор провів значні дослідження гідродинаміки киплячого шару на холодній моделі з графітами Заваліївського родовища. Було визначено режими,

що забезпечують кипіння цих матеріалів у реакторі : 0,2 ...0,3 м³ /год при подачі з постійною витратою та й 0,05 ...0,100 м³ /год при пульсуючій подачі. З роботи неясно яким чином були вибрані витрати азоту при нагріві матеріалу в залежності від температури.

7. На рисунках 5.4, 5.5, 5.7, 5.8, 5.10, 5.11 наведено результати вимірювання температури, струму та напруги. Неясно чому на графіках навесі часу початок процесу не співпадає з нулем. Також неясно скільки дослідів було проведено при очищенні кожної марки графіту.

8. Розділ 6. Наступні питання:

- неясно для якого співвідношення пропан бутан – повітря наведені дані у таблиці 6.1,

- було б доцільно представити графік виходу CO в залежності від співвідношення пропан бутан – повітря.

- незрозуміло як трактувати значення «ефективності утворення твердого вуглецю» у таблиці 6.1 стор. 239.

9. В розділі 7 незрозуміло яким чином встановлювалося ефективність отримання карбїду кремнію по даним елементного аналізу, який не містить вуглецю?

10. Висновок 13 у розділі «Загальні висновки», що стосується високопродуктивних реакторів на наш погляд потребує додаткового обґрунтування.

Висновки.

Представлена на відгук дисертація Сімейко Костянтина Віталійовича є завершеною науково-дослідною роботою, у якій на основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливу науково-технічну проблему розвитку науково-технологічних основ високотемпературних (600 – 3000 °С) хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі з одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбїду кремнію.

Сформульовані наукові положення дисертації, висновки і рекомендації є достовірними та відповідають об'єктивній дійсності.

Зміст автореферату повністю відповідає тексту дисертації, а основні наукові положення, що містяться в них, ідентичні.

Основні наукові положення, висновки та рекомендації цієї роботи повно висвітлені в фахових джерелах, визнаних МОН України. Матеріали дисертації у достатній мірі були апробовані на міжнародних конференціях.

За напрямом обраних і вирішених питань дисертаційна робота відповідає спеціальності 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології.

Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 9,10 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», що затверджений постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р., а її автор Сімейко Костянтина Віталійовича заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології.

Офіційний опонент, д.т.н., професор
професор кафедри енергетичних систем
та енергоменеджменту
Національної металургійної академії України

Губинський М.В.

Підпис професора Губинського М.В. засвідчую
Начальник відділу кадрів Національної металургійної
Академії України



Шифрін В.С.