

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201991787 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.03.16

(51) Int. Cl. C10B 49/16 (2006.01)
F28C 3/18 (2006.01)

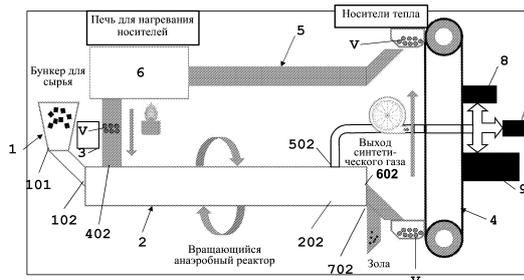
(22) Дата подачи заявки
2018.02.27

(54) НОСИТЕЛЬ ТЕПЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА В РЕАКТОРЕ, УСТАНОВКА ДЛЯ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПОМЯНУТОГО НОСИТЕЛЯ ТЕПЛА И СПОСОБ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

(31) 102017000024715
(32) 2017.03.06
(33) IT
(86) PCT/IB2018/051215
(87) WO 2018/163015 2018.09.13
(71) Заявитель:
СИНЕКОМ С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
Пери Паоло, Пирола Микеле, Руссо
Давиде, Спреафико Кристиан (IT)
(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)

(57) Носитель тепла в виде частицы, предназначенный для передачи тепла массе исходного материала путем смешивания с упомянутой массой исходного материала, причем этот носитель тепла имеет эллипсоидальную или яйцевидную форму или правильную эллиптическую форму. В дополнение к упомянутому носителю тепла, предназначенному для нагревания исходного материала в реакторе, объектами изобретения также являются установка для пиролиза исходного материала с использованием упомянутого носителя тепла и способ пиролиза исходного материала.



A1

201991787

201991787

A1

НОСИТЕЛЬ ТЕПЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ ИСХОДНОГО
МАТЕРИАЛА В РЕАКТОРЕ, УСТАНОВКА ДЛЯ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО
МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПОМЯНУТОГО НОСИТЕЛЯ ТЕПЛА И
СПОСОБ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

Настоящее изобретение относится к области термической обработки исходного материала в условиях пиролитического расщепления.

Конкретно, но не ограничиваясь этим, настоящее изобретение относится к области термической обработки исходного материала в виде биомассы или массы отходов в условиях пиролитического расщепления с целью получения пиролизных газов в качестве прямых или косвенных источников энергии.

Также из уровня техники известны установки и процессы обработки исходного материала в виде биомассы или отходов.

В результате применения температур в диапазоне от 400°C до 950°C и в отсутствие кислорода материал из твердого состояния превращается в жидкие продукты (так называемые гудрон или пиролизное масло) и/или газообразные продукты (синтез-газ). Эти материалы могут использоваться в качестве топлива или в качестве исходного материала для последующих химических процессов. Полученный углеродсодержащий твердый остаток может быть в дальнейшем очищен до такой степени, что образуются продукты, такие как, например, активированный уголь. Продукты пиролиза являются или газообразными, или жидкими, или твердыми в соотношениях, которые зависят от способов пиролиза (быстрый, медленный или обычный пиролиз) и параметров реакции. Нагревание упомянутой массы материала в бескислородных условиях (полное отсутствие кислорода) вызывает разрывание исходных химических связей с образованием более простых молекул. Таким образом тепло, подаваемое в процессе пиролиза, используется для разрывания химических связей, осуществляя то, что определяется как термически индуцированный гомолиз.

Продукты пиролиза, будь то газообразные, жидкие или твердые, находят различные применения, среди которых использование в качестве топлива для турбин, котлов, двигателей или даже топливных элементов, использование в химических процессах в качестве реагентов, источников водорода и другие применения.

Эффективность процесса пиролиза с точки зрения энергетического баланса,

связанного с энергией, извлекаемой упомянутой массой исходного материала, в значительной степени зависит от способов обработки исходного материала, особенно имеющих отношение к передаче тепла исходному материалу.

Для анаэробного нагревания исходного материала известны различные методы с соответствующими носителями тепла и соответствующими установками.

Среди различных методов нагревания исходного материала для того, чтобы вызвать пиролитическое расщепление, известно смешивание массы исходного материала в гранулированной форме с носителями тепла, состоящими из элементов в виде частиц, в частности сферических элементов, которые предварительно нагреваются до заранее заданных температур.

Эти методы главным образом содержат следующие этапы:

- a) нагревание порции носителей, в виде частиц, до заданной температуры;
- b) передача тепла, накопленного в носителях в виде частиц массе исходного материала в гранулированной форме в анаэробных, или по меньшей мере бескислородных, условиях;
- c) сбор продуктов пиролиза;
- d) отделение остаточной твердой массы, образовавшейся после пиролитического расщепления, и извлечение носителей в виде частиц.

Как станет понятно из приведенного ниже описания, в настоящем описании и в формуле изобретения под термином "носитель в виде частицы" подразумевается единое тело в виде твердой частицы, имеющей заранее заданные размеры, заранее заданную форму и заранее заданный состав материала или материалов, из которых она состоит. Термин "в виде частицы" также может означать "гранулированный".

Метод может осуществляться в непрерывном цикле путем непрерывного повторения этапов от a) до d), например, до тех пор, пока не будет исчерпан предоставленный исходный материал.

В соответствии с одной из особенностей упомянутого метода упомянутая порция носителей в виде частиц содержит заранее заданное количество упомянутых носителей в виде частиц. В зависимости от типа материала, из которого изготовлены эти носители, упомянутое количество варьируется для обеспечения заранее заданной массы материала, то есть для обеспечения заранее заданного количества теплоты, сохраняемой в упомянутой порции носителей в виде частиц.

В соответствии с одной из особенностей упомянутого метода упомянутая масса

исходного материала также определяется в соответствии с массой упомянутой порции носителей в виде частиц, так чтобы обеспечить внутри реактора тепловое воздействие, необходимое для проведения пиролитического расщепления.

Гранулированная форма исходного материала может регулироваться различными способами, например, измельчением, а также просеиванием, так чтобы получить заранее заданное гранулометрическое распределение.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения передача тепла от порции носителей в виде частиц осуществляется в результате теплового контакта, например, в результате смешивания упомянутой порции носителей в виде частиц с упомянутой массой исходного материала на протяжении заранее заданного промежутка времени.

В соответствии с еще одним из вариантов осуществления настоящего изобретения в конце процесса передачи тепла между порцией носителей в виде частиц и порцией исходного материала, упомянутые носители в виде частиц отделяют от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и подвергают очистительной обработке перед тем, как подвергнуть сами упомянутые носители новому циклу нагревания, перемешиванию с порцией исходного материала в реакторе, передаче тепла исходному материалу и новому отделению от твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления.

В настоящее время известны различные методы нагревания носителей в виде частиц, различные методы передачи тепла от этих носителей исходному материалу, подвергаемому пиролитическому расщеплению, и различные методы рециркуляции, то есть отделения носителей в виде частиц от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, возможной очистки и нового нагревания для дальнейшего цикла пиролиза.

Следует отметить, что как подача исходного материала, подлежащего пиролитическому расщеплению, так и рециркуляция носителей в виде частиц, предназначенных для нагревания исходного материала, могут происходить в цикле с добавочными порциями, причем эти порции содержат заранее установленные по массе или объему количества исходного материала и/или носителей в виде частиц или же с непрерывной загрузкой.

Тем не менее, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения последовательность порций также может быть разделена так, чтобы иметь

почти непрерывный цикл.

В настоящее время известны различные носители в виде частиц которые отличаются один от другого по форме, размерам и материалу.

Различные известные носители обычно имеют неправильную, сферическую или тороидальную форму.

В настоящее время в большей степени широко распространенными материалами являются железо, сталь, нержавеющая сталь, чугун, керамика, алюминий, оксид алюминия, керамика, титан, другие оксиды металлов, "земли" и пески с высокой теплопроводностью (thermal sands).

В зависимости от желаемых процессов пиролиза, размеры варьируются от нескольких микрон до приблизительно 100 мм.

Цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы усовершенствовать процессы пиролиза для повышения их производительности, главным образом в отношении энергетического баланса реакции, количества продуктов, получаемых в результате пиролитического расщепления заранее заданной массы материала без усложнения процесса и механизмов реакции, а также усовершенствовать установки, необходимые для осуществления этого процесса пиролиза.

Из вышесказанного ясно, что одним из наиболее важных аспектов является процесс нагревания исходного материала, и соответственно этап нагревания носителей в виде частиц и этап передачи аккумулированного тепла от упомянутых носителей массе исходного материала.

Согласно первому аспекту, объектом настоящего изобретения является носитель тепла в виде частицы, то есть имеющий вид частички, предназначенный для передачи тепла массе исходного материала путем смешивания с упомянутой массой исходного материала, причем упомянутый носитель тепла имеет эллипсоидальную или яйцевидную форму.

Термином «эллипсоидальный» определяется тело, имеющее внешнюю поверхность, определяемую следующим уравнением:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

где x , y , z – прямоугольные декартовы координаты;

a , b , c – реальные числа, представляющие три полуоси эллипсоида.

Предпочтительно для параметров a , b и c верно то, что они больше нуля, и по

меньшей мере два из параметров a , b и c отличаются друг от друга.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения три параметра a , b и c удовлетворяют следующему уравнению:

$$a > b > c.$$

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения параметры a , b и c удовлетворяют уравнению $a > b = c$ или же $a = b > c$.

Что касается использования носителя тепла эллиптической формы, то, в противоположность тому, что теоретически можно было бы предположить, носитель несимметричной трехмерной формы, то есть несферической формы, имеет лучший тепловой баланс между тепловой энергией, поглощаемой на этапе нагрева, и тепловой энергией, выделяемой на этапе передачи тепла упомянутой массе, подвергаемой обработке в реакторе. Такой эффект является неожиданным, поскольку контактные участки абсолютно сферического элемента идентичны для любой ориентации, тогда как при наличии эллипсоидальной формы контактная поверхность для передачи тепла значительно зависит от ориентации эллипсоида в массе исходного материала, подвергаемого обработке, то есть которому должна быть выделена тепловая энергия. Таким образом, чисто теоретически, авторы ожидали, что тепловой баланс будет более неблагоприятным для несферических носителей, чем для сферических, тогда как эксперименты четко продемонстрировали, что это предположение неверно (см. Фиг. 4).

Предпочтительно, чтобы упомянутый носитель тепла имел правильную эллиптическую форму.

Согласно предпочтительному, но не ограничивающему, варианту осуществления настоящего изобретения, упомянутый носитель выполнен из стали.

Согласно одной из особенностей настоящего изобретения, размеры упомянутого носителя тепла могут быть вписаны в сферическую форму, имеющую диаметр в диапазоне от нескольких микрон до 100 мм, предпочтительно от 5 мм до 100 мм.

Что касается эллиптичности, то отношение малой оси к большой оси преимущественно составляет от 0,20 до 0,80, предпочтительно от 0,30 до 0,70.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения предоставляет множество носителей тепла, соответствующих одной или нескольким комбинациям особенностей упомянутого метода, описанных выше, причем упомянутое множество носителей тепла содержит, для по меньшей мере некоторой части от общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие первый размер, и, для по

меньшей мере еще одной части от общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие по меньшей мере один второй размер, отличающийся от упомянутого первого размера.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения может обеспечивать, альтернативно или в комбинации, то что по меньшей мере некоторая часть общего количества упомянутых носителей тепла изготовлена из первого материала, в то время как по меньшей мере еще одна часть общего количества упомянутых носителей тепла изготовлена из по меньшей мере одного второго материала, отличного от упомянутого первого материала.

Как уже говорилось выше при обсуждении уровня техники, упомянутое множество носителей тепла зависит от тепловой мощности упомянутого множества носителей и, в первом приближении, тепловая мощность зависит от массы и материала, следовательно, количество носителей тепла упомянутого множества носителей тепла варьируется в зависимости от материала, из которого они изготовлены, и от тепловой мощности как заранее заданного количества тепла, которое должно быть выделено, чтобы нагреть определенное количество исходного материала до температуры, необходимой для протекания пиролизического расщепления.

Тем не менее, в соответствии с еще одной особенностью настоящего изобретения, которая может быть обеспечена в любой комбинации или субкомбинации с ранее описанными особенностями упомянутого метода, упомянутые носители тепла могут иметь трехмерную поверхностную структуру, то есть она является не гладкой, а шероховатой, рифленой или имеет ребра, или ребристые выступы, или выступы, распределенные в соответствии с различными рисунками на наружной поверхности упомянутых носителей.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение предлагает установку для пиролиза исходного материала, такого как, в частности, биомасса, содержащую:

реактор для пиролиза, имеющий

вход для исходного материала и по меньшей мере один выход для продуктов пиролизического расщепления;

вход для множества носителей тепла до передачи тепла массе исходного материала и выход для упомянутых носителей тепла после передачи тепла массе исходного материала;

средство смешивания упомянутого множества носителей тепла с упомянутой массой исходного материала на протяжении заранее заданного промежутка времени,

необходимого для передачи тепла от упомянутых носителей тепла массе исходного материала;

средство нагревания носителей тепла упомянутого множества носителей тепла, причем эти носители тепла имеют одну или несколько комбинаций особенностей, упомянутых выше и описанных в соответствии с различными предложенными комбинациями.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения установка кроме того имеет средство извлечения упомянутого множества носителей тепла на выходе из реактора для пиролиза, средство перемещения упомянутых носителей тепла в средство нагревания упомянутых носителей и их нового использования в последующем цикле нагревания новой массы исходного материала, подвергаемой пиролитическому расщеплению.

Упомянутое средство извлечения преимущественно содержит блок, отделяющий носители тепла от твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и средство очистки упомянутых носителей тепла от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, которые остаются прикрепленными к ним.

Далее, в соответствии с еще одной особенностью настоящего изобретения, входы для подачи исходного материала и множества носителей тепла в реактор и/или выходы для остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и для извлечения носителей тепла, могут быть одинаковыми.

Согласно еще одной особенности настоящего изобретения, средство смешивания множества носителей тепла с массой исходного материала выполнено в виде шнекового смесителя, имеющего заранее заданную осевую длину и размещенного в реакционной камере, соосной или имеющей ось, параллельную шнеку шнекового смесителя, и эта камера и/или такой шнековый смеситель простираются между упомянутыми входами для массы исходного материала и множества носителей тепла и упомянутыми выходами для продуктов пиролитического расщепления и носителей тепла.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения может содержать по меньшей мере один дополнительный вход и/или выход или, возможно, различные другие дополнительные входы и/или выходы для одной или нескольких добавочных загрузок исходного материала и/или заранее заданного количества носителей тепла, причем упомянутые носители выполнены в соответствии с одним или больше альтернативных

вариантов, описанных выше, упомянутые дополнительные входы и/или выходы распределены по длине упомянутого шнекового смесителя.

Далее, в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения, шнековый смеситель выполнен в виде неподвижного шнека или винта, вокруг которого соосно вращается цилиндрическая реакционная камера или цилиндрическая камера, размещенная вместе со шнеком в реакционной камере.

Шнековый смеситель может иметь любую ориентацию, в том числе и вертикальную. В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения он, в частности, имеет такую ориентацию, что ось шнека и/или реакционной камеры является горизонтальной или наклонной относительно горизонтальной линии.

Смесительный шнек может иметь различные геометрические формы, соответствующие процессу передачи тепла, чтобы обеспечить максимальную передачу тепла от носителей тепла массе обрабатываемого материала.

Подача носителей тепла также может осуществляться в соответствии с различными вариантами осуществления настоящего изобретения.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения может иметь подачу носителей тепла под действием силы тяжести или свободного падения по вертикальной траектории или наклонной плоскости.

Носители тепла могут быть направлены центрально или несимметрично относительно оси шнека шнекового смесителя.

Еще один из вариантов осуществления настоящего изобретения может обеспечить подачу, которая является тангенциальной и/или радиальной относительно оси шнекового смесителя.

Предметом настоящего изобретения также является способ пиролиза массы исходного материала, который включает этапы нагревания массы исходного материала до температуры активации пиролитического расщепления путем передачи тепловой энергии от множества носителей тепла. В соответствии с настоящим изобретением, упомянутые носители тепла выполнены в соответствии с одной или несколькими из предыдущих особенностей настоящего изобретения и вариантов осуществления настоящего изобретения, описанных выше, и в любой ранее описанной комбинации и субкомбинации.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения способ пиролиза в соответствии с настоящим изобретением содержит следующие этапы:

- a) нагревание порции носителей в виде частиц до заданной температуры;

b) передача тепла, аккумулированного в носителях в виде частиц массе исходного материала в гранулированной форме в анаэробных, или по меньшей мере бескислородных, условиях;

c) сбор продуктов пиролиза;

d) отделение остаточной твердой массы, образовавшейся после пиролитического расщепления, и извлечение носителей в виде частиц.

Процесс может быть осуществлен в непрерывном цикле путем непрерывного повторения этапов от a) до d), например, до тех пор, пока обрабатываемый исходный материал не будет исчерпан.

В соответствии с одной из особенностей настоящего изобретения порция носителей, представляющих собой твердые частицы, содержит заранее заданное количество упомянутых носителей в виде частиц. В зависимости от вида материала, из которого изготовлены эти носители, их количество варьируется для обеспечения заранее заданной массы материала, то есть для обеспечения заранее заданного количества тепла, сохраняемого в порции носителей в виде частиц.

В соответствии с одной из особенностей настоящего изобретения также определяют массу исходного материала в соответствии с массой порции носителей в виде частиц, чтобы обеспечить внутри реактора тепловое воздействие, необходимое для проведения пиролитического расщепления.

Гранулированная форма исходного материала может регулироваться различными процессами, например, измельчением, а также просеиванием, чтобы получить заранее заданное гранулометрическое распределение.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, передача тепла от порции носителей в виде частиц происходит в результате теплового контакта, например, в результате перемешивания упомянутой порции носителей в виде частиц с упомянутой массой исходного материала на протяжении заранее заданного промежутка времени.

Далее, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, в конце процесса передачи тепла между порцией носителей в виде частиц и порцией исходного материала, носители в виде частиц отделяют от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и подвергают очистительной обработке перед тем, как подвергнуть сами упомянутые носители новому циклу нагрева, перемешиванию с порцией исходного материала в реакторе, передаче тепла исходному

материалу и новому отделению от твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления.

Следует отметить, что как подача исходного материала, подлежащего пиролитическому расщеплению, так и рециркуляция носителей в виде частиц, предназначенных для нагревания исходного материала, могут происходить в цикле с добавочными порциями, причем эти порции содержат заранее установленные количества по массе или объему исходного материала и/или носителей в виде частиц или же с непрерывной загрузкой. Последовательность порций также может быть разделена на части таким образом, чтобы иметь почти непрерывный цикл.

Один из вариантов осуществления упомянутого способа предусматривает использование порции носителей тепла в виде частиц которые альтернативно или в комбинации имеют:

для по меньшей мере некоторой части общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие первую величину, и для по меньшей мере еще одной части от общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие по меньшей мере одну вторую величину, отличную от первой величины;

первый материал по меньшей мере определенной части общего количества упомянутых носителей тепла, тогда как по меньшей мере один второй материал по меньшей мере еще одной части общего количества указанных носителей тепла, отличается от указанного первого материала.

Далее, в соответствии с еще одной особенностью настоящего изобретения способ по настоящему изобретению может обеспечивать перемещение смеси массы исходного материала и носителей тепла по заранее заданному пути от отдельного или общего входа для подачи массы исходного материала и/или для порции множества носителей тепла до отдельного или общего выхода для остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и/или носителей тепла.

Один из вариантов осуществления настоящего изобретения предоставляет одну или несколько добавочных порций носителей тепла, идентичных или отличающихся от первой порции, которая должна быть подана и/или извлечена из смеси массы исходного материала и носителей тепла, и такую добавочную порцию или порции, которые должны быть поданы и/или извлечены в заранее заданных точках на пути смеси массы исходного материала и носителей тепла от начальной точки до конечной точки упомянутого пути, причем начальная точка упомянутого пути по существу соответствует общему входу или

раздельным входам реакционной камеры для массы исходного материала и первой порции носителей тепла, а конечная точка упомянутого пути, по существу соответствующая общему выходу или раздельным выходам для остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и носителей тепла.

Дополнительные особенности настоящего изобретения являются объектом зависимых пунктов формулы изобретения.

Дополнительные особенности настоящего изобретения и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными из последующего описания некоторых иллюстративных вариантов осуществления настоящего изобретения, изображенных на прилагаемых фигурах:

На Фиг. 1 показан упрощенный вид установки по настоящему изобретению.

На Фиг. 2 показан упрощенный вид примера узла, относящийся к шнековому смесителю, установленному в реакционной камере.

На Фиг. 3 показан носитель тепла в виде частицы, имеющий вид эллиптического носителя и размеры радиусов большой оси и малой оси.

На Фиг. 4 сравниваются различные варианты исполнения носителей тепла в виде частиц по тепловой мощности, выделяемой и поглощаемой ими.

На Фиг. 5 и Фиг. 6 показаны два варианта режима подачи носителя тепла и/или исходного материала.

На Фиг. 7 упрощенно показана возможность обеспечения нескольких различных входов для подачи носителей тепла, которые распределены вдоль пути массы исходного материала в реакторе и вдоль смесительного шнека.

На Фиг. 8 упрощенно показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором предусмотрены по меньшей мере два выхода для носителей тепла, которые распределены вдоль пути массы исходного материала в реакционной камере и вдоль смесительного шнека.

На Фиг. 9 показаны два альтернативных режима подачи носителей тепла в виде частиц имеющих отличающиеся один от другого размеры, причем один из них больше другого.

Что касается ссылок на фигуры, то фигуры являются исключительно иллюстративными и представляют собой не только иллюстрацию, но и неограничивающий вариант исполнения различных рабочих узлов и/или средств на установке. Эти рабочие узлы и/или средства могут быть выполнены в соответствии с

любым из возможных вариантов, доступных специалисту в данной области техники, с его базовыми знаниями и техническими навыками.

Установка для обработки исходного материала, такого как биомасса, отходы или тому подобное, путем пиролиза в анаэробном или бескислородном реакторе, содержит блок 1 подачи исходного материала в измельченном виде в кусочках, имеющих заранее заданную гранулометрию или заранее заданное гранулометрическое распределение.

В блоке 1 бункер 101, в случае объединения с узлом измельчения/гранулирования, сообщается со входом 102 реакционной камеры 2. В этом случае она образована шнековым смесителем.

В конкретном случае и в соответствии с конкретной особенностью настоящего изобретения, шнековый смеситель содержит цилиндрическую трубчатую камеру 202, установленную с возможностью вращения соосно на смесительном шнеке 302 или винте, который закреплен неподвижно.

В этом примере цилиндрическая вращающаяся камера 202 и шнек 302 или винт соосны одна другому. Однако такое решение не является ограничивающим, но представляет собой конкретный пример исполнения.

Дополнительный вход 402 сообщается с каналом 3 подачи носителей тепла в виде частиц, обозначенных V.

Реакционная камера 2 кроме того имеет по меньшей мере один выход 502 для извлечения продукта C_2H_2 пиролитического расщепления, например, и без ограничения им изображен так называемый синтез-газ, по меньшей мере один разгрузочный выход для твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, обозначенный 602, и по меньшей мере один выход 702 для частиц носителя тепла, обозначенных V.

Внутри реакционной камеры определенное количество носителей в виде частиц нагретых до заранее заданной температуры, смешивается с массой исходного материала, соответствующей заранее заданному количеству упомянутого исходного материала, для передачи тепловой энергии от упомянутых разогретых носителей V исходному материалу в пути между входами 102, 402 и выходами 502, 602, 702.

Выходящие носители V, выделяющие тепло массе исходного материала и инициирующие пиролитическое расщепление, отделяются от остатков, образовавшихся после реакции, и, с помощью одного или нескольких транспортеров, символически обозначенных транспортерами 4 и 5, подаются в нагревательный блок в виде печи 6 или

подобный, из которого затем они подаются в реакционную камеру через вход 402.

Следует отметить, что на изображенной установке циркуляция носителей тепла происходит в результате падения из печи 6 в направлении входа 402 реакционной камеры, и путь носителей V обеспечивает их выход из соответствующего выхода 702 реакционной камеры 2 и подъем конвейером до уровня, который выше печи 6, откуда они перемещаются под действием силы тяжести благодаря направленному вниз питающему механизму и/или благодаря форме носителей, которая позволяет им катиться. Вход печи 6, очевидно, расположен на более низком уровне, чем разгрузочный конец подъемного транспортера 4 для упомянутых носителей V.

Продукты пиролиза, такие как, например, синтез-газ, передаются в блок использования и/или хранения, такой как, например, преобразователь энергии 7, называемый ORC (органический цикл Ренкина), или же в устройство 8 с ДВС или в парогенераторы 9 или другие блоки использования и/или хранения.

Показанная на фигурах установка выполняет приведенные ниже операции, соответствующие циклу упомянутых носителей тепла, обозначенных V.

ЭТАП 1: Нагревание носителей тепла, обозначенных V, в печи 6.

Функцией печи 6 является нагревание носителей тепла. Печь может выполнять нагревание, соответствующее одному или нескольким механизмам теплопередачи: конвективному, кондуктивному или радиационному, то есть возможно с использованием комбинации этих механизмов.

- Конвективный теплообмен осуществляется горячими газами печи, охватывая поверхность носителей тепла.

- Кондуктивный теплообмен осуществляется горячими стенками печи, контактирующими с носителями тепла, и горячими носителями тепла, контактирующими с более холодными.

- Лучистый теплообмен осуществляется горячими стенками печи и пламенем горелок, носители тепла не контактируют с ними.

ЭТАП 2: Передача тепла носителя тепла в реакторе

Горячие носители тепла, выходящие из печи, вводят в реактор вблизи первых ступеней шнекового смесителя.

Функцией носителей тепла в реакторе является выделение аккумулированного тепла в исходный материал так, чтобы последний мог достичь температуры активации пиролитического расщепления за достаточно короткое время.

Для этого носители тепла непосредственно вступают в контакт с исходным материалом, которому они передают тепло с использованием теплопроводности.

- На первых этапах работы реактора носители тепла встречаются с большим количеством исходного материала. Носители тепла не могут вступать в непосредственный контакт со всем количеством исходного материала. Эти носители тепла имеют максимальную температуру.

- На следующих этапах для реагирования остается все меньше и меньше исходного материала, который еще не вступил в контакт с носителями тепла.

"Холодные" и загрязненные золой носители тепла выходят из реактора на последних этапах только через один выход.

ЭТАП 3: Очистка носителей тепла

Носители тепла очищают от золы, находящейся на их поверхности, механическим воздействием.

ЭТАП 4: Транспортировка носителей тепла

Очищенные и еще теплые носители тепла (их температура выше температуры окружающей среды) возвращаются в печь для повторного нагрева и соответственно для запуска нового цикла нагревания массы исходного материала в реакторе.

На Фиг. 3 изображен носитель тепла, обозначенный V, соответствующий настоящему изобретению.

Изображенная форма представляет собой конкретную неограничительную форму, поскольку можно обеспечить эллиптические формы, имеющие отношение малой оси $2a$ или $2c$ к большой оси $2b$, преимущественно в диапазоне от 0,20 до 0,80, предпочтительно от 0,30 до 0,70.

Что касается формы, то носитель V также может иметь форму неправильного эллипсоида или яйцевидную форму.

Различные возможности, связанные с их геометрической формой носителей тепла и материалами, из которых они изготовлены, были исследованы с использованием термоанализа.

Обычно носители тепла из одного материала, имеющие большую массу и малую поверхность, удерживают тепло дольше; носители тепла с большой поверхностью и меньшей массой быстрее аккумулируют и отдают тепло.

На Фиг. 4 показан график сравнения поглощенной энергии с энергией, которая может быть выделена из отдельных носителей тепла, имеющих различные формы, то есть

сферических, сферических с диаметральной каналом с отверстием, имеющим первую величину, сферических с диаметральной каналом с отверстием, имеющим вторую величину, большую, чем первая величина, и эллиптических.

На графике показаны следующие результаты:

Эллиптические носители тепла имеют более высокое поглощение тепловой энергии, и величина тепловой энергии, которая может быть выделена ими в упомянутой массе исходного материала, также выше, чем у сферических носителей тепла с диаметральной каналом с отверстием, имеющим первую величину, и без него.

Кроме того, в двух других упомянутых случаях разница между выделенной тепловой энергией и тепловой энергией, которая может быть выделена, меньше.

Эллиптические носители тепла уступают только сферическим носителям, имеющим диаметральной канал с отверстием второй величины, которая больше, чем первая.

Однако носители тепла этого вида имеют существенный недостаток, связанный с их очисткой, так как в упомянутых каналах накапливаются наслоения золы или других материалов, и нуждаются в более сложных и длительных процессах очистки, чем эллиптические.

Сравнения эффективности носителей тепла различных видов показывают следующее:

- Сферические носители тепла в реакторе лучше выделяют тепло на последних этапах с еще не прореагировавшим исходным материалом; они могут быть легче перемещены в контур подачи и рециркуляции, так как они могут катиться; их легче очищать от золы.

- Эллиптические (большая поверхность): они лучше выделяют тепло на первых этапах.

- Носители тепла с каналами (большая поверхность): они лучше выделяют тепло на первых этапах; их трудно очищать в пустотах традиционными способами соскабливания, которые трудно осуществимы в этих полостях пустотах.

Что касается обсуждения материала упомянутых носителей тепла, то были изучены материалы различных типов.

- Алюминий: самый легкий, но имеет низкую твердость поверхности, стабильность и устойчивость к высоким температурам.

- Сталь: обладает хорошими свойствами как в отношении твердости поверхности,

так и в отношении устойчивости к высоким температурам и передачи тепла.

- Керамика: имеет широкий спектр свойств. Некоторые из них лучше, чем у стали, в том, что касается твердости, но не проводимости, другие – хуже. По существу, трудно найти керамический материал для носителя тепла, который лучше стали по всем интересующим параметрам. Кроме того, керамические носители тепла в среднем дороже, чем носители тепла из стали.

Другими материалами могут быть нержавеющая сталь, чугун, оксид алюминия, титан, оксиды других металлов, "земли" и пески с высокой теплопроводностью.

Из вышесказанного ясно, что эллиптические носители тепла обладают превосходными свойствами как в отношении аккумулируемого тепла, так и в отношении выделяемого тепла, и, кроме того, у них нет проблем с очисткой от золы.

Исследование материалов различных видов показало, что сталь является предпочтительным материалом, однако другие материалы также обеспечивали хорошие показатели и возможность применения комбинации материалов, размещенных в более чем одном слое.

Что касается размеров носителей тепла, в зависимости от типа обрабатываемого исходного материала и настройки параметров реакции, а также в зависимости от продуктов реакции, которые мы хотим получить, можно использовать носители тепла разных размеров, от нескольких микрон до 100 мм. В случае использования эллиптических носителей тепла такие размеры относятся к сфере, вписывающейся в эллиптическую форму.

Что касается температуры нагрева носителей тепла, обычно предусмотрено два диапазона рабочих температур 400-950°C или 1400-1800°C.

Однако температура нагрева носителей тепла зависит от типа проводимого пиролитического расщепления, которое может быть медленным (при более низких температурах), или быстрым (или мгновенным) при гораздо более высоких температурах.

Очистка носителей тепла может проводиться различными способами, такими как:

- механическая очистка: соскабливанием
- магнитная очистка: удалением золы с помощью магнитных полей
- термическая очистка: сжиганием золы.

На Фиг. 5 и Фиг. 6 показаны два альтернативных варианта подачи носителей тепла в реакционную камеру.

На Фиг. 5 изображена подача носителей тепла в результате качения по наклонной

плоскости и наличия входа в направлении, соответствующим касательной к шнеку или винту в реакционной камере 2.

На Фиг. 6 изображена подача носителей тепла падением в реакционную камеру по траектории, центрированной относительно оси шнека или винта.

На Фиг. 7 упрощенно изображен вариант осуществления настоящего изобретения, согласно которому, в дополнение к входу 402 для носителей тепла, выполненному вблизи входа для исходного материала или непосредственно после него, по пути прохождения исходного материала в реакционной камере 2, вдоль упомянутого пути, то есть по протяженности реакционной камеры 2 (в направлении упомянутого пути исходного материала), могут быть выполнены один или несколько дополнительных входов, распределенных по упомянутому пути массы исходного материала в реакционной камере, что в этом примере по существу совпадает с протяженностью упомянутой реакционной камеры 2.

На Фиг. 7 показаны два дополнительных входа 402' и 402", для нагретых носителей тепла.

Следует отметить, что в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения, поскольку различные входы 402, 402', 402" расположены в точках, соответствующих различным этапам процесса пиролиза, можно обеспечить подачу носителей тепла V через разные входы для отличающихся по одному или нескольким из следующих параметров: форма, размер, температура нагрева, материал и тому подобное, чтобы адаптировать теплообмен, определяемый этими носителями, к условиям пиролитического расщепления с помощью соответствующего расположения входа.

Как показано на Фиг. 8, та же концепция применяется к выходам для носителей тепла, обозначенных V, которые подверглись охлаждению во время процесса передачи тепловой энергии массе исходного материала. В этом случае, в дополнение к выходу 702 на конце реакционной камеры 2, можно выполнить один или несколько дополнительных выходов, распределенных вдоль пути массы исходного материала в реакционной камере 2, то есть в настоящем примере, вдоль упомянутой камеры в направлении упомянутого пути.

В примере, показанном на Фиг. 8, выход холодных носителей может происходить с использованием магнитных сборщиков, как схематически показано на Фиг. 9.

Очевидно, что особенности настоящего изобретения по Фиг. 8 также могут быть

применены в комбинации с особенностями настоящего изобретения по Фиг. 7.

Кроме того, согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения можно использовать носители тепла, обозначенные V, по меньшей мере двух разных типов, отличающихся один от другого по меньшей мере одним параметром или комбинацией параметров, включая следующие: форма, размер, материал, температура нагрева.

Эти носители тепла по меньшей мере двух типов могут подаваться совместно через одно или несколько отверстий 402, 402', 402'', или же могут подаваться отдельно через одно или несколько из упомянутых отверстий и/или в разное время для носителя каждого вида.

На Фиг. 9 схематически показаны две альтернативные возможности, когда есть носители V двух видов, имеющие два разных размера, то есть носитель тепла одного вида, имеющий больший или меньший диаметры, большие чем у носителя тепла другого вида.

В качестве альтернативы или в комбинации, носители тепла двух разных видов могут иметь различную форму для каждого из видов, например, сферическую и эллиптическую.

Также возможно, что под набором носителей тепла, обозначенных V, подразумевается определенное распределение носителей более чем одного различного типа относительно одного или комбинации из двух или более вышеупомянутых параметров, причем это распределение обеспечивает один или несколько параметров, таких как, например, диапазон размеров, диапазон температур нагрева и другие параметры, значения, которых охвачены заранее заданным диапазоном изменения упомянутых параметров.

Например, также возможно, что в наборе носителей тепла, циркулирующих в установке, согласно определенным соответствующим количественным соотношениям, эллиптические носители тепла содержатся в сочетании с носителями тепла, имеющими форму в соответствии с одним или несколькими вариантами исполнения по Фиг. 4.

Вместе с тем, в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения, не показанном подробно, носители тепла, обозначенные V, могут иметь негладкую поверхность, но трехмерную форму, такую как, например, пористая и/или складчатая поверхность или рифленая поверхность или поверхность с выступами или ребрами в соответствии с одним или несколькими различными схемами или их комбинацией.

Из вышесказанного ясно, что носитель тепла, имеющий вид эллиптического или яйцевидного элемента, представляет собой наилучшее сочетание по эффективности накопления и передачи тепловой энергии, удобства перемещения по пути рециркуляции носителей тепла, простоты разделения, транспортировки и, главным образом, также удобства очистки от шлака и остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления.

Носитель тепла, будучи основой передачи энергии массе исходного материала для обеспечения свободного течения пиролитического расщепления, является одним из ключевых факторов оптимизации эффективности процесса с точки зрения энергии и производительности реакции.

Другие изменения представляют собой усовершенствования, улучшающие процессы передачи тепла для запуска и управления пиролитическим расщеплением, делающие незначительными потери энергии и приспособляющие установку к условиям процесса с более высокой точностью.

Кроме того, в соответствии с одним из положительных эффектов настоящего изобретения, носители тепла, в процессе смешивания/перемешивания с массой исходного материала, подвергаемой пиролитическому расщеплению, оказывают на твердый остаток механическое воздействие, аналогичное воздействию шаровой мельницы. Такое действие, полученное благодаря непрерывному перемешиванию носителей тепла с исходным материалом, приводит к измельчению твердого остатка, образовавшегося после реакции, что облегчает очистку самих носителей тепла и использование твердого остатка, полученного в результате цикла пиролиза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Носитель тепла в виде частицы, то есть имеющий вид частички, предназначенный для передачи тепла массе исходного материала путем смешивания с упомянутой массой исходного материала, причем этот носитель тепла имеет эллипсоидальную или яйцевидную форму или правильную эллиптическую форму.

2. Носитель по п. 1, отличающийся тем, что он изготовлен из стали.

3. Носитель по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что он имеет размеры, которые вписываются в сферическую форму, имеющую диаметр в диапазоне от нескольких микрон до 100 мм, предпочтительно от 5 мм до 100 мм.

4. Носитель по одному или нескольким из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он имеет отношение малой оси к большой оси, которое преимущественно составляет от 0,20 до 0,80, предпочтительно от 0,30 до 0,70.

5. Носитель по одному или нескольким из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он содержится в группе из множества носителей тепла, и упомянутое множество носителей тепла содержит, для по меньшей мере некоторой части от общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие первый размер, и, для по меньшей мере еще одной части от общего количества упомянутых носителей тепла, носители тепла, имеющие по меньшей мере один второй размер, отличающийся от упомянутого первого размера.

6. Носитель по одному или нескольким из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере некоторая часть общего количества упомянутых носителей тепла изготовлена из первого материала, в то время как по меньшей мере еще одна часть общего количества упомянутых носителей тепла изготовлена из по меньшей мере одного второго материала, отличного от упомянутого первого материала.

7. Установка для пиролиза исходного материала, такого как, в частности, биомасса, содержащая:

реактор для пиролиза, имеющий

вход для исходного материала и по меньшей мере один выход для продуктов пиролитического расщепления;

вход для множества носителей тепла до передачи тепла массе исходного материала и выход для упомянутых носителей тепла после передачи тепла массе исходного материала;

средство смешивания упомянутого множества носителей тепла с упомянутой массой исходного материала на протяжении заранее заданного промежутка времени, необходимого для передачи тепла от упомянутых носителей тепла массе исходного

материала;

средство нагревания для нагревания носителей тепла упомянутого множества носителей тепла,

причем эти носители тепла изготовлены по одному или несколькими из пп. 1-6.

8. Установка по п. 7, отличающаяся тем, что она имеет средство извлечения упомянутого множества носителей тепла на выходе из реактора для пиролиза, средство перемещения упомянутых носителей тепла в средство нагревания для нагревания упомянутых носителей и их нового использования в последующем цикле нагревания новой массы исходного материала, подвергаемой пиролитическому расщеплению.

9. Установка по п. 8, отличающаяся тем, что упомянутое средство извлечения содержит блок, отделяющий носители тепла от твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и средство очистки упомянутых носителей тепла от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления.

10. Установка по одному или нескольким из предшествующих пп. 7-9, отличающаяся тем, что упомянутое средство смешивания множества носителей тепла с массой исходного материала выполнено в виде шнекового смесителя, имеющего заранее заданную осевую длину, и размещенного в реакционной камере, соосной или имеющей ось, параллельную шнеку шнекового смесителя, и эта камера и/или этот шнековый смеситель простираются между упомянутыми входами для массы исходного материала и множества носителей тепла и упомянутыми выходами для продуктов пиролитического расщепления и носителей тепла.

11. Установка по одному или нескольким из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один дополнительный вход и/или выход, или различные другие дополнительные входы и/или выходы для одной или нескольких добавочных порций заранее заданного количества носителей тепла упомянутых носителей по п. 5 и/или п. 6, и эти дополнительные вход/входы и/или выход/выходы распределены по длине упомянутого шнекового смесителя.

12. Установка по п. 10 или п. 11, отличающаяся тем, что шнековый смеситель выполнен в виде неподвижного шнека или винта, вокруг которого соосно вращается цилиндрическая реакционная камера или цилиндрическая камера, размещенная вместе со шнеком в реакционной камере.

13. Установка по одному или более из пп. 10-12, отличающаяся тем, что упомянутый шнековый смеситель имеет любую ориентацию, и, в частности, такую ориентацию, что ось шнека и/или реакционной камеры является горизонтальной или

наклонной относительно горизонтальной линии.

14. Способ пиролиза массы исходного материала, который включает этапы нагревания массы исходного материала при температуре, активизирующей пиролитическое расщепление, путем передачи тепловой энергии от множества носителей тепла, и отличается тем, что упомянутые носители тепла изготовлены по одному или нескольким из пп. 1-6.

15. Способ по п. 14, включающий следующие этапы:

- a) нагревание порции носителей в виде частиц до заданной температуры;
- b) передача тепла, аккумулированного в носителях в виде частиц массе исходного материала в гранулированной форме в анаэробных, или по меньшей мере бескислородных условиях;
- c) сбор продуктов пиролиза;
- d) отделение остаточной твердой массы, образовавшейся после пиролитического расщепления, и извлечение носителей в виде частиц.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что циклическое повторение этапов от a) до d) обеспечивается на протяжении заранее заданного числа циклов.

17. Способ по одному или нескольким из пп. 14-16, отличающийся тем, что включает изготовление порции носителей в виде частиц содержащей заранее заданное количество упомянутых носителей в виде частиц соответствующее заранее заданному количеству теплоты, сохраняемой упомянутой порцией носителей в виде частиц.

18. Способ по одному или нескольким из пп. 14-17, отличающийся тем, что передача тепла от порции носителей в виде частиц осуществляют смешиванием упомянутой порции носителей в виде частиц с упомянутой массой исходного материала на протяжении заранее заданного промежутка времени.

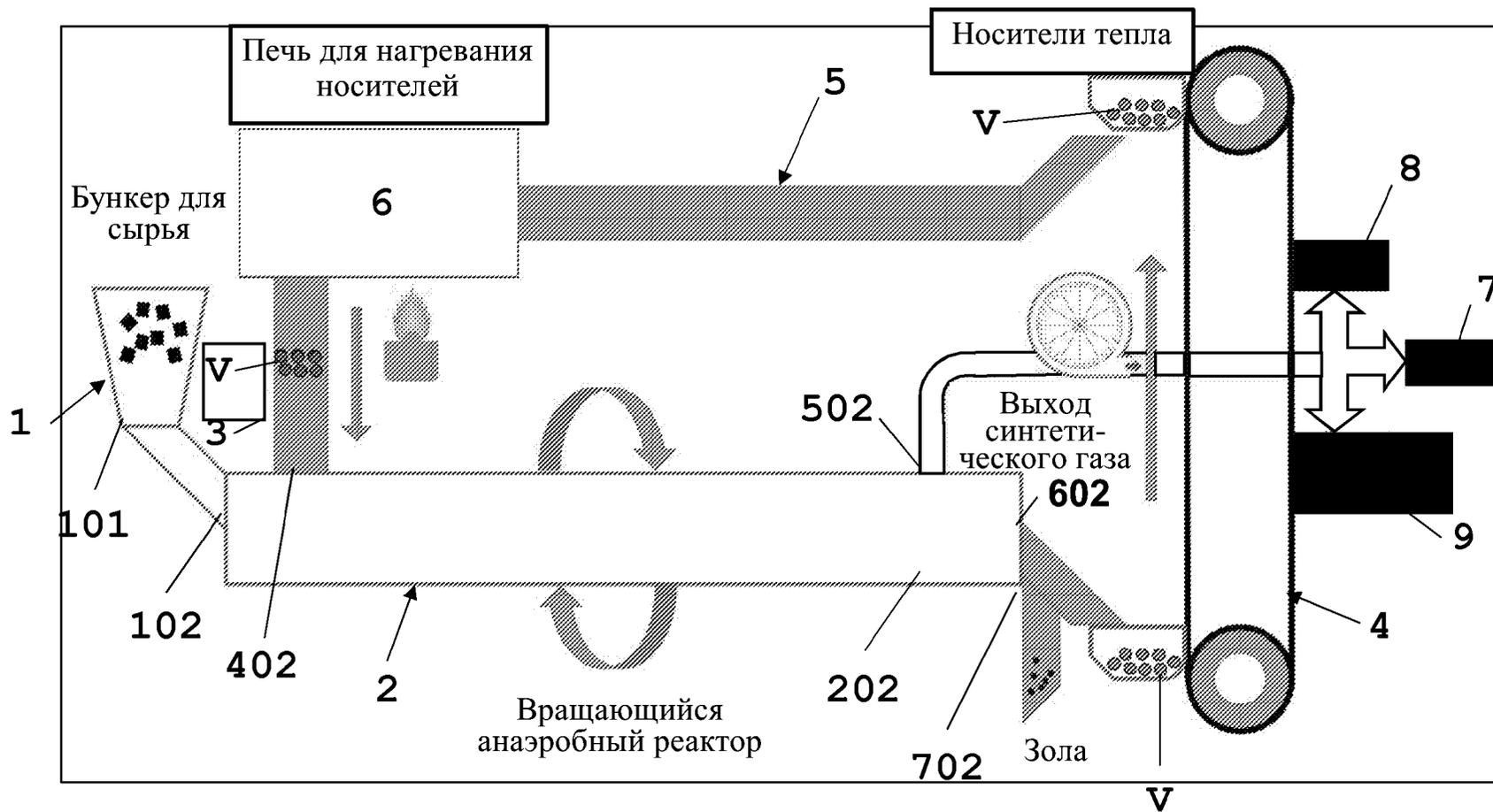
19. Способ по одному или нескольким из пп. 14-18, отличающийся тем, что в конце процесса передачи тепла между порцией носителей в виде частиц и порцией исходного материала, упомянутые носители, представляющие собой твердые частицы, отделяют от остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления, и подвергают очистительной обработке перед тем, как подвергнуть их новому циклу нагревания, смешивания с порцией исходного материала в реакторе, передаче тепла исходному материалу и повторному отделению твердых остатков, образовавшихся после пиролитического расщепления.

20. Способ по одному или нескольким из пп. 14-19, отличающийся тем, что он включает перемещение смеси массы исходного материала и носителей тепла по заранее

заданному пути, предпочтительно прямолинейно, от отдельного или общего входа для подачи массы исходного материала и/или порции множества носителей тепла, до отдельного или общего выхода остатков, образовавшихся после пиролизического расщепления, и/или носителей тепла.

21. Способ по п. 20, отличающийся тем, что одна или несколько добавочных порций носителей тепла, идентичных или отличающихся от первой порции, должны быть поданы и/или извлечены из смеси массы исходного материала и носителей тепла, и такие добавочные порция или порции должны быть поданы и/или извлечены в заранее заданных точках на пути смеси массы исходного материала и носителей тепла от начальной точки до конечной точки упомянутого пути, причем начальная точка упомянутого пути по существу соответствует общему входу или отдельным входам реакционной камеры для массы исходного материала и первой порции носителей тепла, а конечная точка упомянутого пути по существу соответствует общему выходу или отдельным выходам для остатков пиролизического расщепления и носителей тепла.

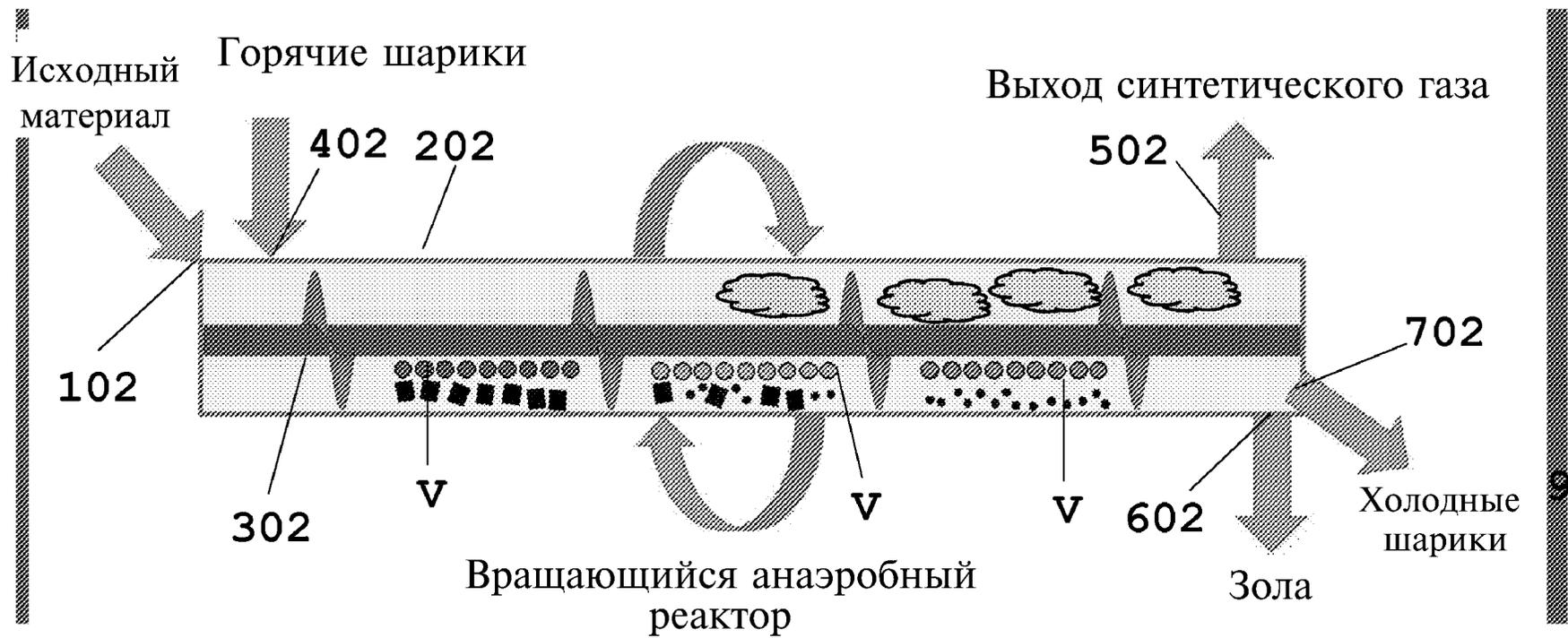
22. Способ по одному или нескольким из пп. 14-21, отличающийся тем, что твердый остаток, образовавшийся после пиролизического расщепления, измельчают во время реакции с использованием упомянутых носителей тепла и тем самым облегчают их очистку и использование твердого упомянутого остатка, полученного в цикле.



ФИГ. 1

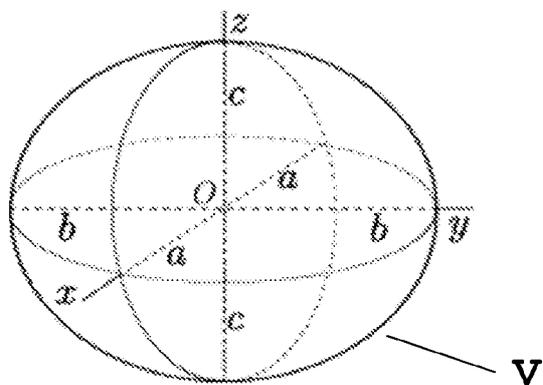
1/5

НОСИТЕЛЬ ТЕПЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА В РЕАКТОРЕ. УСТАНОВКА ДЛЯ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПОМЯНУТОГО НОСИТЕЛЯ ТЕПЛА И СПОСОБ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

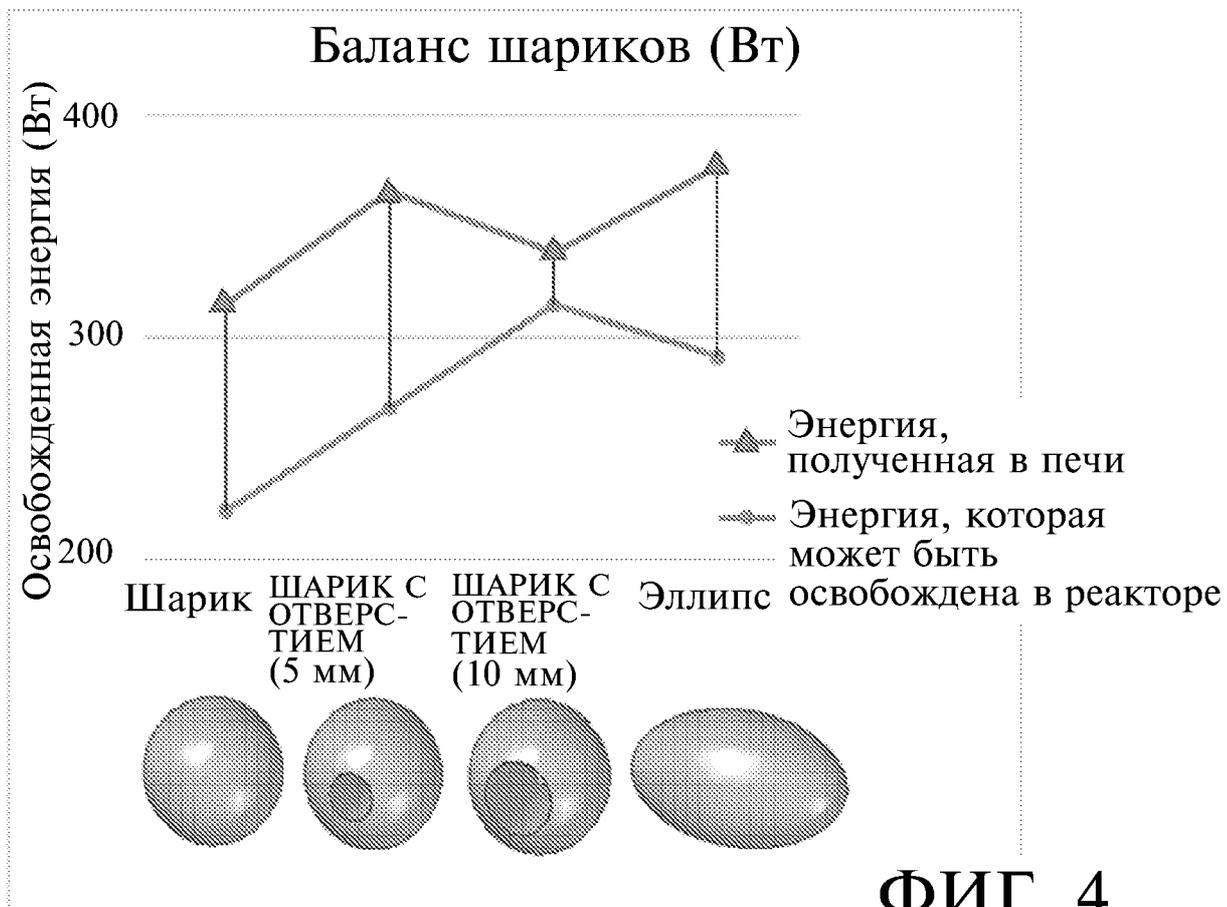


ФИГ. 2

2/5
 НОСИТЕЛЬ ТЕПЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ
 ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА В РЕАКТОРЕ, УСТАНОВКА ДЛЯ ПИРОЛИЗА
 ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПОМЯНУТОГО
 НОСИТЕЛЯ ТЕПЛА И СПОСОБ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА



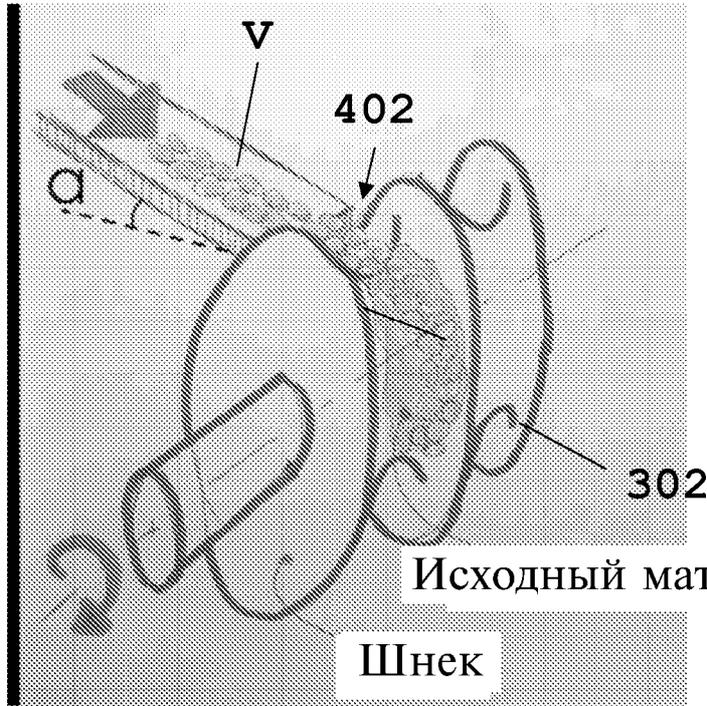
ФИГ. 3



ФИГ. 4

НОСИТЕЛЬ ТЕПЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ
ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА В РЕАКТОРЕ, УСТАНОВКА ДЛЯ ПИРОЛИЗА
ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПОМЯНУТОГО
НОСИТЕЛЯ ТЕПЛА И СПОСОБ ПИРОЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

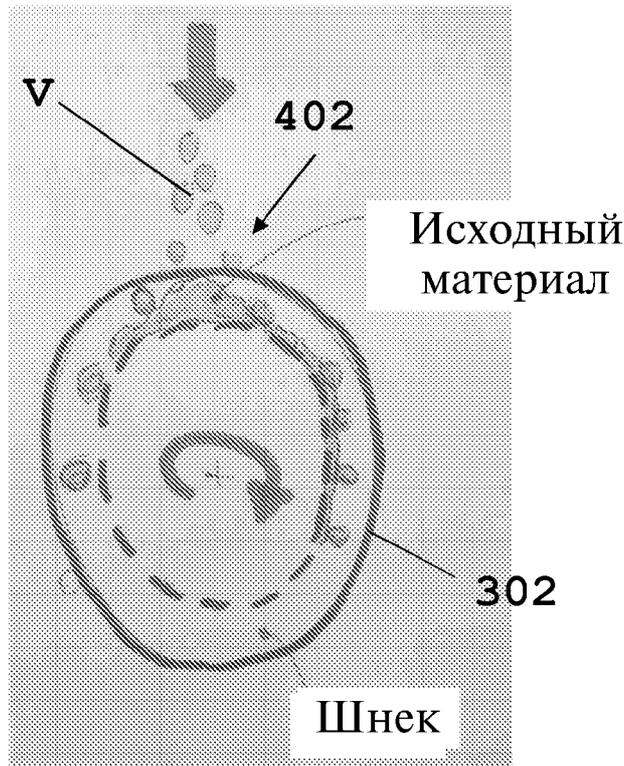
4/5



Исходный материал

Шнек

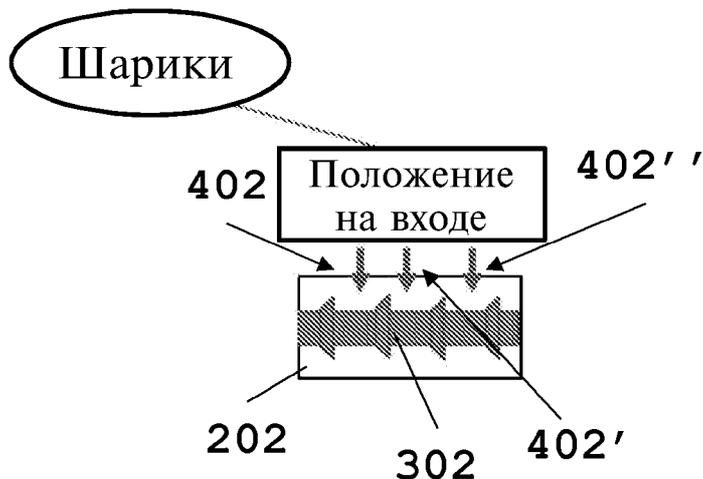
ФИГ. 5



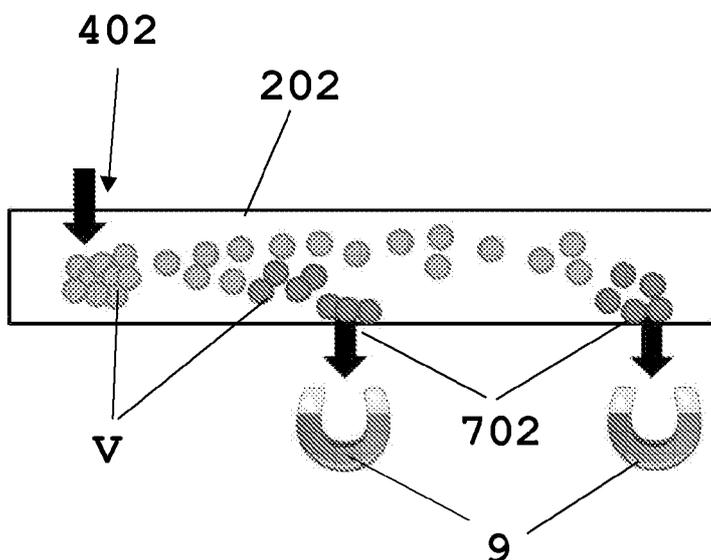
Исходный материал

Шнек

ФИГ. 6

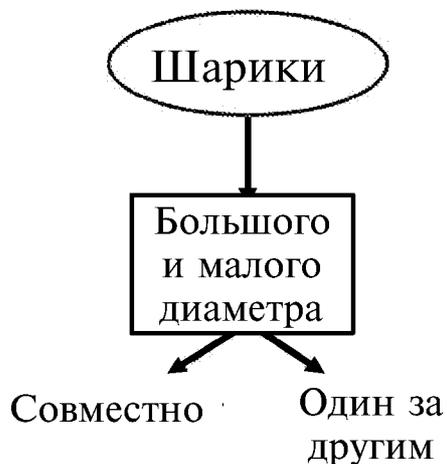


ФИГ. 7



- Горячие шарики: еще не отдали тепло и взаимодействуют с исходным материалом
- Холодные шарики: уже провзаимодействовали с исходным материалом

ФИГ. 8



ФИГ. 9