

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій
спеціалізована вчена рада _____

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГУБИНСЬКИЙ СЕМЕН МИХАЙЛОВИЧ

УДК 66.096.5-932.2

ДИСЕРТАЦІЯ

УДОСКОНАЛЕННЯ РОБОТИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ АГРЕГАТІВ З
ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ КИПЛЯЧИМ ШАРОМ З МЕТОЮ ЗМЕНШЕННЯ
ВИКИДІВ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ

Спеціальність 144 – Теплоенергетика

Галузь знань - 14 Електрична інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Семен Губинський

Науковий керівник – Усенко Андрій Юрійович, кандидат технічних наук,
доцент

Дніпро - 2025

АНОТАЦІЯ

Губинський С.М. Удосконалення роботи високотемпературних агрегатів з електротермічним киплячим шаром з метою зменшення викидів парникових газів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії по спеціальності 144 - Теплоенергетика. Український державний університет науки і технологій України, спеціалізована вчена рада _____ Дніпро, 2025.

Дисертація спрямована на вирішення важливих науково-технічних задач підвищення ефективності роботи печей з електротермічним киплячим шаром (ЕКШ) та зменшення викидів парникових газів у високотемпературних хімічних технологіях шляхом заміни викопного палива на електричну енергію.

Поставлені задачі вирішені шляхом експериментальних та теоретичних досліджень гідродинаміки та тепломасообміну у печах з ЕКШ.

У першому розділі на основі аналізу інформаційних джерел доведено, що основним напрямком модернізації промисловості є перехід до зеленої економіки та заміна викопного палива на зелену та ядерну електроенергію і водневе паливо. Це в першу чергу стосується високотемпературних процесів у хімічній та металургійній галузі. Одним з перспективних напрямків цієї модернізації є використання електротермічного киплячого шару, в якому виділення теплової енергії відбувається безпосередньо у об'ємі шару, де відбувається технологічний процес.

Метою використання електротермічного киплячого шару є заміна викопного палива у процесах каталітичної конверсії та піролізу природного газу з метою отримання бірюзового водню. Саме ЕКШ дозволить масштабувати ці процеси при використанні електроенергії. Однак для широко впровадження цих технологій необхідно отримання надійних даних щодо використання бінарних сумішей каталізаторів та електропровідних часток у ЕКШ, що дозволить

визначити основні електричні характеристики шару та параметри робочого простору обладнання.

Перспективним напрямком зниження енерговитрат і шкідливого впливу на навколишнє середовище є використання ЕКШ для термічного рафінування природного графіту та отримання штучного графіту анодної якості з вмістом вуглецю 99,95%. Створення ефективних агрегатів для реалізації цих процесів потребують визначення технологічних параметрів термічної обробки з урахуванням особливостей ЕКШ: шоківий нагрів часток матеріалу, обмежений термін витримки. Для визначення цих параметрів та уточнення процесів рафінування та графітації необхідно створення лабораторних високотемпературних печей, що відповідають умовам нагріву у ЕКШ.

Ефективність використання ЕКШ для рафінування і графітації вуглецевих матеріалів обумовлюється можливістю термічної обробки часток з гранулометричним складом менш 200 мкм, доля яких у сировині складає більш ніж 50-70%. Це дозволить значно розширити можливість впровадження ЕКШ у промисловість. Тому завдання дослідження ЕКШ для часток малих розмірів є актуальним завданням.

Розвиток високотемпературних процесів (2500-3000°C) у ЕКШ пов'язаний з необхідністю використання великої кількості електроенергії, що приводить до зростання експлуатаційних та капітальних витрат і зниження конкурентоспроможності ЕКШ технології. Зниження витрат можливо за рахунок використання вторинних теплових енергоресурсів і, в першу чергу, теплоти готового продукту. Відомі схеми утилізації ВЕР мають низьку ефективність та значні капітальні і експлуатаційні витрати. Тому однією з задач роботи є розробка ефективної схеми утилізації теплових ВЕР в печах ЕКШ.

В процесі створення нових технологій та їх впровадження у промисловість потрібен аналіз їх впливу на навколишнє середовище та їх порівняння з конкуруючими технологічними процесами з використанням підходів Life Cycle Assessment, в тому числі й оцінки викидів парникових газів. Отже для розвитку

високотемпературної технології рафінування природного графіту та отримання штучного графіту у ЕКШ необхідно проведення оцінки екологічних показників цього процесу.

У другому розділі на основі аналізу розподілу температур у вуглецевих композитах малої густини та математичного моделювання розподілу температур у камерній високотемпературній печі (3000°C) розроблено її інноваційну конструкцію, що забезпечує моделювання термічної обробки у ЕКШ з швидкістю нагріву не менш $1000^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, та експериментально визначено режимну карту на основі використання «свідків».

За допомогою інноваційної камерної печі вперше проведено дослідження графітації антрациту Донецького вугільного басейну під час шокowego нагрівання, характерного для термічного оброблення в печах з електротермічним киплячим шаром. Встановлено, що попередня кальцинація антрациту за температури $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ не впливає на зміну його структури під час термічної обробки. Дослідження впливу тривалості витримки антрациту в діапазоні температур $1500\text{--}3000^{\circ}\text{C}$ дали змогу визначити кінетичні характеристики процесу графітації під час шокowego нагрівання: експоненціальний коефіцієнт $A=1,79$, уявна енергія активації $E_a=103.85$ кДж/моль.

На основі отриманих даних визначено параметри роботи печі ЕКШ, що забезпечить ступінь графітації, характерну для штучного графіту традиційних марок ($\text{DOG} > 93\%$): тривалість витримки $\tau = 55\text{--}60$ хв та температури нагріву 3000°C .

Вперше експериментально досліджено процес рафінування природного графіту в умовах шокowego нагрівання, характерного для печей з ЕКШ. Основними факторами, що визначають якість готового продукту, є температура обробки, перепад температур у реакторі, видалення парів мінеральної складової прекурсорів.

Якість готового продукту забезпечується видаленням не тільки основних золених елементів Si, Al, Fe, Mg, а й оксидів металів з малим вмістом Ti, W, V.

Саме їхній вміст у прекурсорі визначає параметри роботи печей ЕКШ, що забезпечать вміст вуглецю не менш 99,95%: температура обробки 2800-3000°C, термін обробки 5-10 хв.

Вперше, на основі аналізу фізико-хімічних процесів при термічному рафінуванні вуглецевих матеріалів сформульовані вимоги до реалізації періодичного чи безперервного процесу у високотемпературних печах. Процес рафінування представляє собою вихід на поверхню частинок розплавів їхньої мінеральної частини, що призводить до агломерації часток та неможливості переміщення їх щільного шару. У зв'язку з цим можлива реалізація періодичного процесу рафінування із зовнішнім обігрівом або нагрівання вуглецевого матеріалу в контейнерах, що переміщуються. Реалізація всіх вимог до безперервного термічного очищення вуглецевих матеріалів (рівномірне нагрівання прекурсору, видалення возгонів з робочої камери без повторної конденсації) характерна для реакторів з електротермічним киплячим шаром.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень: особливостей розподілу електричної провідності киплячого шару часток графіту по висоті шару; визначення можливостей використання малих фракцій графіту для термічної обробки у ЕКШ; визначення закономірностей зміни електричної провідності бінарних сумішей графіту та каталізатору. Для вирішення цих задач було створено 4 експериментальні установки з електротермічним киплячим шаром. Дві високотемпературні 800-1200°C, дві холодні моделі.

Вперше, при нагріві у ЕКШ експериментально підтверджено нерівномірний розподіл електричного опору по висоті киплячого шару. Величина питомого опору підвищується по мірі занурення у шар з його поверхні. Нерівномірність питомого опору по висоті шару зменшується з підвищенням температури. На основі математичного моделювання визначено перепад температур по висоті шару, який пов'язаний з різницею у розподілі потужності і нерівномірністю електричного опору по висоті шару. Перепад температур може досягати декілька десятків градусів.

Експериментально на гарячій моделі доведено неможливість нагріву у ЕКШ фракцій графіту малих розмірів у турбулентному режимі кипіння, що призводить до значного росту електричного опору киплячого шару на 1-2 порядки. Необхідність підвищення напруги між електродами призводить до пробойів газу та виникнення дуг і зупинення процесу нагріву.

Вперше експериментально досліджено нагрів бінарної суміші «природний графіт + карбід кремнію» у ЕКШ. Визначено величини питомого електричного опору шару в залежності від температури. Отримано величину температури $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ при якій спостерігалось різке зменшення опору псевдозрідженного шару у 8-10 разів пов'язане з відновленням оксидної плівки на частках SiC.

На основі експериментальних даних вперше запропоновано показник, який визначає електропровідність бінарних сумішей: співвідношення кількості часток провідник /діелектрик. Експериментально доведено, що граничне співвідношення, при якому можливий нагрів у ЕКШ для суміші природний графіт + карбід кремнію, складає 5-6.

У четвертому розділі на основі розрахунку викидів парникових газів при виробництві графіту анодного класу для умов України показано, що технологія використання ЕКШ для очищення природного графіту та графітизації штучного графіту є конкурентоспроможною з точки зору питомих викидів парникових газів.

При виробництві природного графіту використання термічного очищення з ЕКШ емісія парникових газів практично залишається на одному рівні з технологією хімічного очищення. Різниця становить не більше 8%, що можна порівняти з точністю обчислень. Одночасно повністю виключається використання кислот і вапна. У результаті знижується майже у 10 разів необхідність очищення стічних вод і кількість промислових відходів, що потребують переробки та захоронення.

Виробництво штучного графіту анодної якості в печах ЕКШ дає змогу

знизити викиди парникових газів на 40-50% порівняно з традиційними технологіями графітації у печах Аченсона і Кастнера. Ефект досягається за рахунок зниження енергоспоживання і споживання сировинних ресурсів.

Порівняння величини викидів для природного і штучного графіту не зовсім коректне, тому що рівень інвентаризації викидів для природного графіту значно детальніший, порівнюючи з даними щодо штучного графіту. Проте можна говорити, що порядок величин викидів парникових газів для графіту анодної якості на основі природного та штучного графіту збігаються.

У п'ятому розділі наведено результати розробки енергоефективних конструкцій печей ЕКШ для виробництва штучного графіту та рафінування природного графіту з метою одержання графіту анодної якості. На основі експериментальних даних щодо процесу графітації антрациту Донецького басейну запропоновано дискретно непереривні режими термічної обробки вуглецевої сировини для отримання штучного графіту. Запропоновано конструкцію печі ЕКШ з камерою витримки, що забезпечує необхідну якість готового продукту та підвищення продуктивності удвічі.

Розроблено інноваційну конструкцію печі ЕКШ для рафінування природного графіту з утилізацією теплоти готового продукту і підігрівом сировини. Теплоутилізатор теплоти забезпечує теплообмін між обробленим матеріалом і сировиною з використанням теплообмінника киплячого шару без вторинного забруднення очищеного графіту. Шляхом математичного моделювання доведено, що використання теплоутилізатора забезпечить підігрів сировини до 500-700°C та дозволить зменшити енерговитрати на 15 -23% при рафінуванні природного графіту у печі ЕКШ.

Ключові слова: дисперсний вуглецевий матеріал, штучний і природний графіт, високотемпературна електротермічна піч, електротермічний киплячий шар, гідродинамічний режим, питомий електричний опір, тепломасообмін, теплоутилізатор.

ABSTRACT

Hubynskyi S.M. Improvement of high-temperature units with electrothermal fluidized bed with the view to reducing greenhouse gas emissions – Qualification scientific work with manuscript copyright.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Specialty 144 - Heat and Power Engineering. Submitted to Specialized Academic Council D 08.084.05 at Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, 2024

The thesis is aimed at solving an important scientific and technical problem of increasing the efficiency of electrothermal fluidized bed (EFB) furnaces and reducing greenhouse gas emissions in high-temperature chemical technologies by replacing fossil fuels with electric power.

The above tasks are solved through experimental and theoretical research into hydrodynamics and heat and mass transfer in EFB furnaces.

In the first section, based on the analysis of relevant technical literature, it is proved that the main trend of industrial modernization associated with the transition to the green economy incorporates replacing fossil fuels with green and nuclear electricity and hydrogen fuel. This primarily concerns high-temperature processes in chemical and metallurgical industries. One of the promising areas of such modernization is related to the use of an electrothermal fluidized bed, where heat energy is released directly into the bed volume where the technological process takes place.

Another prospective area of electrothermal fluidized bed application refers to the replacement of fossil fuels in processes of catalytic conversion and pyrolysis of natural gas to produce turquoise hydrogen. It is the EFB that allows to scale up these processes while using electric power. However, for the widespread introduction of the studied technologies, it is necessary to obtain reliable data on the use of binary mixtures of catalysts and conductive particles in the EFB, which will allow to determine the main electrical characteristics of the EFB and the parameters of the

equipment working space.

Using EFB for thermal purification of natural graphite and production of anode quality artificial graphite with carbon content of 99.95% makes it possible to reduce energy consumption and harmful environmental impact. The development of efficient units for realization of such processes necessitates determination of technological parameters of heat treatment, considering the characteristics of the EFB: shock heating of material particles, and limited residence time. To define these parameters and refine purification and graphitization processes, it is necessary to create laboratory scale high-temperature furnaces that comply with the heating conditions in the EFB.

The effectiveness of using EFB for refining and graphitizing of carbon materials is determined by the possibility of heat treatment of particles with a size distribution of less than 200 microns, the share of which in the raw material is more than 50-70%. This will significantly expand the possibility of implementing EFB into industry, so the task of studying the EFB of fine particles is an urgent one.

The development of high-temperature processes (2500-3000°C) in EFB is associated with the need to use a large amount of electricity, which leads to an increase in operating and capital costs and a decrease in the competitiveness of EFB technology. Cost reduction is possible through the use of secondary heat energy resources (SER), primarily the heat of the finished product. The known schemes for the utilization of SER have low efficiency and significant capital and operating costs. Therefore, one of the objectives of the present research is to develop an effective scheme for the utilization of thermal SER in EFB furnaces.

In the process of creating new technologies and their commercialization, it is necessary to analyse their environmental impact and compare them with competing technological processes using Life Cycle Assessment one of the key elements of which is the assessment of greenhouse gas emissions. Thus, for the development of high-temperature technology for refining natural graphite and producing artificial graphite in EFB, it is necessary to assess the environmental efficiency of this process.

In the second chapter, based on the analysis of the temperature distribution in low-density carbon composites and mathematical modelling of the temperature distribution in a high-temperature chamber furnace (3000°C), we developed its innovative design that provides simulation of heat treatment in an EFB with a heating rate of at least 1000°C/min and experimentally determined the regime map based on the use of "witnesses".

Using the innovative chamber furnace, we pioneered the research into graphitization of anthracite from the Donetsk coal basin during shock heating, which is typical for heat treatment in electrothermal fluidized bed furnaces. It was found that the preliminary calcination of anthracite at 1000-1100°C does not affect the change in its structure during heat treatment. Studying the effect of anthracite residence time in the temperature range of 1500-3000°C made it possible to determine the kinetic characteristics of the graphitization process during shock heating: pre-exponential coefficient $A = 1.79$, apparent activation energy $E_a = 103.85$ kJ/mol.

On the basis of the obtained data, the parameters of the EFB furnace operation were determined to ensure the degree of graphitization characteristic of artificial graphite of traditional grades ($\text{DOG} > 93\%$): residence time $\tau = 55\text{-}60$ min and heating temperature 3000°C.

For the first time, the process of refining natural graphite under shock heating conditions typical for EFB furnaces was experimentally studied. The main factors that determine the quality of the finished product are the processing temperature, the temperature difference in the reactor, and the removal of vapours of the mineral component of the precursors.

The quality of the finished product is ensured by removing not only the main ash-forming elements Si, Al, Fe, Mg, but also metal oxides with low content of Ti, W, V. It is their content in the precursor that determines the parameters of the EFB furnaces operation, which will ensure a carbon content of at least 99.95%: processing temperature 2800-3000°C, and processing time 5-10 minutes.

For the first time, based on the analysis of physical and chemical processes

involved in the thermal refining of carbonaceous materials, the requirements for the implementation of a batch or continuous process in high-temperature furnaces were formulated. During the refining process, the mineral part of melt particles is released on their surface, which leads to agglomeration of particles and the impossibility of moving their dense bed. In this regard, it is possible to implement a batch refining process with external heating or heating of carbonaceous material in moving containers. Realization of all the requirements for continuous thermal refining of carbonaceous materials (uniform heating of the precursor, removal of sublimations from the working chamber without recondensation) is typical for reactors with electrothermal fluidized bed.

The third chapter presents the results of experimental research into: peculiarities of electrical conductivity distribution in the fluidized bed of graphite particles along the height of the bed; determination of the possibility to use small fractions of graphite for heat treatment in EFB; determination of the laws governing the change in electrical conductivity of binary mixtures of graphite and catalyst. To solve these problems, 4 experimental units with electrothermal fluidized bed were created: two high-temperature (800-1200°C) units and two cold models.

During heating in EFB, the uneven distribution of electrical resistance along the height of the fluidized bed was experimentally confirmed for the first time. The value of resistivity increases with the depth of immersion into the bed from its surface. Non-uniformity of the resistivity along the height of the bed decreases with increasing temperature. On the basis of mathematical modelling, the temperature difference along the bed height is determined, which is associated with the difference in power distribution and the non-uniformity of electrical resistance along the bed height. The temperature difference can reach several tens of degrees.

Experimentally, on a hot model, it was proved that it is impossible to heat small graphite fractions in a turbulent boiling mode in the EFB, which is explained by the significant rise in the electrical resistance of the fluidized bed by one or two orders of magnitude. The need to increase the voltage between the electrodes leads to gas

discharges, arcing and halting of the heating process.

For the first time, heating of a binary mixture of natural graphite and silicon carbide in EFB has been experimentally studied. The values of the bed resistivity as a function of temperature were determined. A temperature of $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ was obtained at which a sharp decrease in the resistance of the fluidized bed by a factor of 8-10 was observed due to the restoration of the oxide film on SiC particles.

On the basis of the experimental data, the index determining the electrical conductivity of binary mixtures reflecting the ratio of the number of conductor/dielectric particles, was proposed for the first time. It is experimentally proved that the limiting ratio at which heating is possible in EFB for the mixture of natural graphite + silicon carbide is 5-6.

In the fourth chapter, based on the calculation of greenhouse gas emissions from the production of anode-class graphite for the conditions of Ukraine, it is shown that the technology of using EFB for the purification of natural graphite and graphitization of artificial graphite is competitive in terms of global warming potential.

In the production of natural graphite using thermal purification using EFB, greenhouse gas emissions remain practically at the same level as in the chemical cleaning technology. The difference is no more than 8%, which is comparable to the accuracy of calculations. At the same time, the use of acids and lime is completely eliminated. As a result, the need for wastewater treatment and the amount of industrial waste requiring treatment and disposal are reduced by almost 10 times.

The production of anode-quality artificial graphite in EFB furnaces reduces greenhouse gas emissions by 40-50% compared to traditional graphitization technologies in Acheson and Kastner furnaces. The effect is achieved by reducing consumption of energy and raw materials.

Comparison of emissions for natural and artificial graphite is not entirely correct, as the level of emissions inventory for natural graphite is much more detailed than for artificial graphite. Nevertheless, it can be said that the order of magnitude of GWP values for anode-quality graphite based on natural and artificial graphite

coincides.

Chapter 5 presents the results of the developing energy-efficient designs of EFB furnaces for the production of artificial graphite and refining of natural graphite to produce anode-quality graphite. Based on the experimental data on the graphitization process of anthracite from the Donetsk basin, discrete continuous modes of heat treatment of carbonaceous raw materials for the production of artificial graphite were proposed. The design of the EFB furnace with a residence chamber is proposed, which ensures the required quality of the finished product and doubles the productivity.

The innovative design of the EFB furnace for refining natural graphite with heat recovery of the finished product and heating of raw materials was developed. The heat recovery unit ensures heat exchange between the processed material and raw materials using the fluidized bed heat exchanger without secondary contamination of the refined graphite. Via mathematical modelling, it is proved that the use of a heat recovery unit will provide heating of raw materials to 500-700°C and will reduce energy consumption by 15-23% during the refining of natural graphite in the EFB furnace.

Keywords: dispersed carbon material, artificial and natural graphite, high-temperature electrothermal furnace, electrothermal fluidized bed, hydrodynamic mode, electrical resistivity, heat and mass transfer, heat recovery unit.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Semen Hubynskyi, Artem Sybir, Serhii Fedorov, Andrii Usenko, Mykhailo Hubynskyi and Tetyana Vvedenska Analysis of changes in global warming potential during enrichment and production of battery-grade graphite using electrothermal fluidized bed technology/ 2024 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 1348 012028 DOI 10.1088/1755-1315/1348/1/012028 (Особистий внесок: проведення розрахунків емісії парникових газів, аналіз результатів

порівняльного дослідження).

2. Губинський С.М., Сибір А.В., Федоров С.С., Форись О.М. Камерна піч для моделювання термічної обробки вуглецевих матеріалів у електротермічному киплячому шарі/ Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні, Опубліковано: 2024-04-24, С. 27-32. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.itmm.2024.01.006> (Особистий внесок: проведення моделювання та експериментальні дослідження)

3. Губинський С.М., Сибір А.В., Федоров С.С., Рижков А.В. Експериментальні дослідження розподілу електричної провідності по висоті киплячого шару / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні, Опубліковано: 2024-04-24, С. 33-38. DOI: 10.34185/1991-7848.itmm.2024.01.005 (Особистий внесок: експериментальні дослідження та обробка їх результатів)

4. Sybir A.V., Hubynskyi S.M., Fedorov S.S., Sukhooy K.M., Hubynskyi M.V., Vvedenska T.Y. Peculiarities of high-temperature refining of carbon materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. No. 6, P.177-186 <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-177-186> (Особистий внесок: підготовка та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів).

5. Sybir A.V., Hubynskyi M.V., Balalaiev O.K., Burchak O.V., Sukhooy K.M., Fedorov S.S., Pinchuk V.O., Hubynskyi S.M., Vvedenska T.Y. Effect of anthracite heat treatment parameters during shock heating on the properties of carbon materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. No. 5. P. 94-101 DOI:10.32434/0321-4095-2022-144-5-94-101, <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHNT/2022/5/Sybir.pdf> (Особистий внесок: підготовка та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів).

6. Губинський М., Сибір А., Федоров С., Меркулов О., Губинський С., Коваль С. та Форись О. Оцінка зменшення викидів парникових газів при отриманні синтетичного графіту в електротермічному киплячому шарі // Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. 2022. Вип. 36. С. 455-465.

DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-455-465. (Особистий внесок: проведення чисельних досліджень).

7. Sybir, A., Hubynskiy, M., Fedorov, S., Hubynskiy, S., Vvedenska, T., & Bezuglyi, V. Effect of heat shock on graphitization of Donbass anthracite. *Mining of Mineral Deposits*, 2020. 14(3). С. 43-49. <https://doi.org/10.33271/mining14.03.043> (Особистий внесок: підготовка та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів).

8. A.V. Sybir , S.S. Fedorov, M.V. Hubynskiy , S.M. Hubynskiy , S.V. Koval , K.M. Sukhyu , S.M. Foris Thermal purification of natural graphite by means of high-speed heating. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. No. 3, P. 178-182 (Особистий внесок: підготовка та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів).

9. Сибір, А. В., Губинський, М. В., Федоров, С. С., Губинський, С. М., & Гогоці, О. Г. Печі з електротермічним киплячим шаром. Конструктивні особливості. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 2020. (2). С. 42-61. <https://doi.org/10.34185/0543-5749.2020-2-42-61> (Особистий внесок: аналіз конструкцій високотемпературних печей ЕКШ).

10. Федоров С.С., Сибір А.В., Губинський М.В., Губинський С.М., Гогоці О.Г., Форись С.М. Дослідження процесу охолодження відхідних газів високотемпературних електротермічних печей киплячого шару/«Системні технології» 6 (131) 2020 «System technologies» ISSN 1562-9945 (Print) ISSN 2707-7977 (Online) 107 DOI 10.34185/1562-9945-6-131-2020-10 (Особистий внесок: участь у створенні моделі).

11. Федоров, С. С., Сибір, А. В., Губинський, М. В., Губинський, С. М., Форись, С. М., Гогоці, О. Г., & Коваль, С. В. Дослідження режимів роботи пилотної електротермічної печі киплячого шару продуктивністю 10 кг/год. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 2019. (3-4), С. 48-55. <https://doi.org/10.34185/0543-5749.2019-3-4-48-55> (Особистий внесок: участь в обробці результатів експериментальних досліджень).

12. Serhii Fedorov, Artem Sybir, Simon Hubinskyi, Lina Kieush, Andrii Koveria Operating Modes of the Advanced Purification Technology for Graphite Application in Lithium-Ion Batteries // Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019, Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2018, pp. 285–287 DOI: <https://doi.org/10.23939/cte2019.01.285> (Особистий внесок: експериментальна верифікація моделі).

13. Спосіб очищення високотемпературних газів від возгонів: пат. на корисну модель 147720 Україна. №u202006684; заявл. 16.10.2020, опубл. 09.06.2021, Бюл. №23/2021 (Особистий внесок: співавтор винаходу).

14. Електротермічна піч псевдозрідженого шару: пат. на корисну модель 154510 Україна. №u202205016; заявл. 26.12.2022, опубл. 22.11. 2023, Бюл. №47/2023. (Особистий внесок: співавтор винаходу).

15. Спосіб рафінування вуглецевого матеріалу у електротермічному киплячому шарі: пат. на корисну модель 142810 Україна. №u202000678; заявл. 04.02.2020, опубл. 25.06.2020, Бюл. №12/2020 (Особистий внесок: співавтор винаходу).

16. Електротермічна піч з псевдозрідженим шаром для високотемпературної обробки дисперсних вуглецевмісних матеріалів: пат. на корисну модель 156527 Україна. №u202400858; заявл. 20.02.2024, опубл. 03.07. 2024, Бюл. №27/2024. (Особистий внесок: співавтор винаходу).

17. Губинський С.М. Розробка енергоефективних агрегатів та режимів роботи для виробництва штучного графіту Молода академія - 24. Т.І: зб. тез доп. Міжнар. наук.-техн. конф. студентів і молодих учених, Дніпро, 23-24 травня. 2024 р.-Дніпро: УДУНТ, 2024, с.139.

18. Губинський С.М. Розробка енергоефективних агрегатів для рафінування природнього графіту Молода академія - 24. Т.І: зб. тез доп. Міжнар. наук.-техн. конф. студентів і молодих учених, Дніпро, 23-24 травня. 2024 р.-Дніпро: УДУНТ, 2024, с.140.

ЗМІСТ

ВСТУП	19
1 ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ТЕПЛОТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ДО ВИСОКО-ТЕМПЕРАТУРНИХ АГРЕГАТІВ З ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ КИПЛЯЧИМ ШАРОМ	24
1.1. Інноваційні процеси виробництва водню на основі вуглеводнів.	24
1.2. Високотемпературні процеси рафінування природного та отримання штучного графіту.	27
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РАФІНУВАННЯ ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ ТА ГРАФІТАЦІЇ АНТРАЦИТУ	37
2.1. Розробка лабораторної печі для моделювання термічної обробки вуглецевих матеріалів в ЕКШ.	37
2.1.1. Методика експериментальних досліджень.	42
2.1.2. Дослідження температурного поля нагрівача.	47
2.2. Обґрунтування теплотехнологічних параметрів печей ЕКШ.	49
2.2.1. Визначення теплотехнологічних параметрів при графітації антрациту.	49
2.2.2. Визначення теплотехнологічних параметрів при рафінуванні природного графіту.	52
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЕКШ ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ ШИРОКОЇ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОЇ ФРАКЦІЇ	62
3.1. Розробка методики досліджень електричної провідності ЕКШ.	62
3.1.1. Визначення фактору висоти киплячого шару на його електричну провідність.	62
3.1.2. Визначення впливу дрібних фракцій графіту на роботу	66

ЕКШ.	
3.1.3. Врахування особливостей ЕКШ при використанні бінарних сумішей графіту і карбіду кремнію.	68
3.2. Аналіз результатів експериментальних досліджень.	70
3.2.1. Результати експериментальних досліджень особливостей розподілу електричної провідності киплячого шару за висотою.	70
3.2.2. Результати експериментальних досліджень використання дрібних фракцій графіту для термічної обробки в ЕКШ.	73
3.2.3. Результати експериментальних досліджень електричного опору бінарної суміші природного графіту і карбіду кремнію.	76
4 ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ ЕКШ	82
4.1. Методика визначення емісії парникових газів при рафінуванні природного графіту та отриманні штучного графіту у печах ЕКШ.	82
4.1.1. Розрахунок викидів парникових газів при виробленні електроенергії в Україні.	85
4.2. Порівняльний аналіз емісії парникових газів при виробництві графіту анодної якості.	88
5 РОЗРОБКА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ АГРЕГАТІВ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ ТЕРМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ ЕКШ	98
5.1. Конструкція енергоефективних агрегатів для виробництва штучного графіту.	98
5.2. Конструкція енергоефективних агрегатів для рафінування природного графіту	101
ВИСНОВКИ	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	117
ДОДАТКИ	132

ВСТУП

Актуальність роботи.

Розвиток сучасної світової економіки має декілька основних трендів, які визначають напрямки змін традиційних технологій що використовують викопні палива та сприяють збільшенню викидів парникових газів. Це повністю відноситься до високотемпературних процесів хімічної та металургійної галузей [1].

Основний напрямок модернізації промисловості пов'язаний з заміною викопного палива на електроенергію та водневе паливо. При цьому їх виробництво повинно бути з мінімумом викидів парникових газів [2].

Отже, високотемпературні процеси на основі електротермічного киплячого шару, в якому виділення теплової енергії відбувається безпосередньо у об'ємі, де відбувається технологічний процес визивають інтерес у технологів.

Перспективи використання агрегатів з електротермічним киплячим шаром, пов'язані з модернізацією ендотермічних процесів, які відбуваються у псевдозрідженому шарі. До них відносяться процеси конверсії та піролізу метану з використанням каталізаторів, процеси рафінування природного графіту та отримання штучного графіту та інші технології з використанням каталізаторів. Саме стосовно до цих процесів проведено дослідження у дисертації

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Роботу виконано в Українському державному університеті науки та технологій (УДУНТ) згідно тематичними планами наукових досліджень академії та кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту: «Розробка технології виробництва інноваційних карбюраторів та отримання на їх основі синтетичних чавунів високої якості» (0122U001800), «Розробка інноваційної «зеленої» технології глибокої переробки вугілля з метою отримання термоантрациту та штучного графіту високої якості» (0121U109528), «Feasibility study of high temperature refining of anode material» (X077E10002), «Розроблення технології виробництва графіту для літій-іонних акумуляторів» (0118U005464).

Мета роботи: підвищення ефективності та продуктивності печей з ЕКШ шляхом вдосконалення режимних та конструктивних параметрів їх роботи для високотемпературних процесів рафінування природного графіту та отримання штучного графіту, а також каталітичного піролізу метану

Задачі дослідження:

- створення високотемпературної лабораторної печі з швидкістю нагріву зразків до 1000 °C/хв, що дозволить моделювати процес нагріву у печі ЕКШ без значних похибок;
- обґрунтування теплотехнологічних параметрів роботи печей ЕКШ для рафінування природного графіту та графітації штучного графіту;
- визначення особливостей розподілу джерел теплоти у ЕКШ по висоті шару і електричної провідності киплячого шару часток графіту;
- визначення можливостей отримання ЕКШ з малими фракціями графіту;
- визначення закономірностей зміни потужностей джерел теплоти та електричної провідності бінарних сумішей графіту та каталізатору у ЕКШ;
- дослідження екологічних показників теплотехнології отримання графіту анодної якості у ЕКШ в порівнянні з існуючими процесами;
- дослідження та розробка ефективних режимів і конструкцій печей з ЕКШ для рафінування природного графіту та отримання штучного графіту.

Об'єкт дослідження: процеси тепломасообміну, гідродинаміки та електропровідності в електротермічному киплячому шарі високотемпературних печей .

Предмет дослідження: тепломасообмін та гідродинаміка у високотемпературних печах з урахуванням особливостей резистивного нагріву у ЕКШ.

Методи досліджень. При виконанні досліджень використано наступні методи:

- експериментальні дослідження гідродинамічних режимів печей з ЕКШ на холодній моделі пілотної печі;
- експериментальні дослідження електричного опору киплячого шару

графіту та бінарних сумішей на пілотній високотемпературній печі до 1200°C;

- експериментальні дослідження процесів рафінування природного графіту та графітації штучного графіту в високотемпературній камерній печі до 3000°C;

- теоретичні дослідження процесів охолодження готового продукту у теплоутилізаторі з киплячим шаром сировини на основі розробленої математичної моделі.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше на основі експериментальних досліджень отримано параметри роботи печей ЕКШ для графітації антрациту Донецького вугільного басейну що забезпечать якість штучного графіту, характерну для традиційних марок ($DOG > 93\%$): тривалість витримки $\tau = 55-60$ хв та температури нагріву 3000°C.

2. Вперше на основі експериментальних досліджень отримано параметри роботи печей ЕКШ для рафінування природного графіту, які забезпечують якість анодного графіту (99,95% C): температура обробки 2800 -3000°C, термін обробки 5-10 хв.

3. Вперше при нагріві у ЕКШ експериментально підтверджено нерівномірний розподіл електричного опору за висотою шару. Величина питомого опору підвищується по мірі занурення у шар з його поверхні. Нерівномірність питомого опору за висотою шару зменшується з підвищенням температури. Різниця у розподілі потужності пов'язана з нерівномірністю електричного опору по висоті шару може призвести до перепаду температур 50-60 °C.

4. Вперше експериментально доведено неможливість нагріву у ЕКШ фракцій графіту малих розмірів у турбулентному режимі кипіння, що пов'язано значним ростом електричного опору киплячого шару на 1-2 порядки. Необхідність підвищення напруги між електродами призводить до пробоїв газу та виникнення дуг і зупинення процесу нагріву.

5. Вперше експериментально досліджено нагрів бінарної суміші

«природній графіт + карбід кремнію» у ЕКШ. Визначено величини питомого електричного опору шару в залежності від температури. Отримано величину температури $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ при якій спостерігалось різке зменшення опору псевдозрідженого шару у 8-10 разів, пов'язане з відновленням оксидної плівки на частках SiC.

6. Вперше на основі розрахунку викидів парникових газів при виробництві графіту анодного класу для умов України показано, що технологія використання ЕКШ для очищення природного графіту та графітизації штучного графіту є конкурентоспроможною з точки зору питомих викидів парникових газів. При термічному рафінуванні природного графіту замість хімічного емісія парникових газів практично залишається на одному рівні. Одночасно повністю виключається використання кислот і вапна, в 10 разів зменшується необхідність очищення стічних вод і кількість промислових відходів. Виробництво штучного графіту анодної якості в печах ЕКП дає змогу знизити викиди парникових газів на 40-50% порівняно з традиційними технологіями графітації у печах Аченсона і Кастнера.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблено інноваційну конструкцію камерної високотемпературної печі (3000°C), яка забезпечує моделювання термічної обробки у ЕКШ з швидкістю нагріву не менш $1000^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

2. Запропоновано дискретнонепереривні режими термічної обробки вуглецевої сировини та конструкцію печі ЕКШ для їх реалізації, які забезпечують необхідну якість готового продукту та підвищення продуктивності удвічі (Патент на корисну модель 154510).

3. Запропоновано конструкцію печі з утилізацією теплоти готового продукту і підігрівом сировини з використанням теплообмінника киплячого шару без вторинного забруднення очищеного графіту (Заявка на корисну модель U202400858 від 20.02.2024, Рішення про державну реєстрацію корисної моделі 10.06.2024)

4. Результати досліджень були використані при проектуванні реактора електротермічного псевдозрідженого шару в рамках грантової угоди Горизонт - Європа 101058100 від 22.06.2022 року. "Технологія швидкодіючого каталітичного реактора з електричним нагріванням для скорочення викидів CO₂" (Додаток В).

5. Результати роботи використані у навчальному процесі кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту УДУНТ при викладанні курсів «Високотемпературні теплотехнологічні процеси та установки».

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на міжнародних науково-практичних конференціях: 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019, Lviv: Lviv Polytechnic National University; Міжнародна конференція «Нариси гірничої науки та практики 8-10 листопада 2023 року, Дніпро, Інститут геотехнічної механіки імені М. С. Полякова НАН України; Міжнародна науково-технічна конференція «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні – ІТММ'2024», 10 квітня 2024 року, «Інститут промислових і бізнес технологій» Українського державного університету науки і технологій; Міжнародна науково-технічна конференція студентів і молодих учених “МОЛОДА АКАДЕМІЯ - 24” Дніпро, 23-24 травня. 2024 р.-Дніпро: УДУНТ

Публікації. Основні матеріали дисертації представлені у 18 друкованих працях, в тому числі: 8 – у статтях у фахових журналах, з яких 4 статі входять до наукометричної бази Scopus, 4 – відносяться до фахових видань категорії «Б»; 4 – патенти України; 6 – матеріали конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень та відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти основних розділів, загальних висновків, налічує 132 сторінки загального машинописного тексту та містить 18 таблиці, 45 рисунки, бібліографічний список з 122 джерела і 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ТЕПЛОТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ДО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ АГРЕГАТИВ З ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНИМ КИПЛЯЧИМ ШАРОМ

1.1. Інноваційні процеси виробництва водню на основі вуглеводнів.

В даний час викопне паливо переважає над поновлюваними ресурсами для виробництва водню завдяки своїй високій доступності та економічно ефективним промисловим процесам. Близько 96% світового виробництва водню припадає на газифікацію вугілля, риформінг нафти і паровий риформінг метану. Однак ці процеси мають значний вплив на навколишнє середовище через велику кількість викидів CO_2 (рис. 1.1).

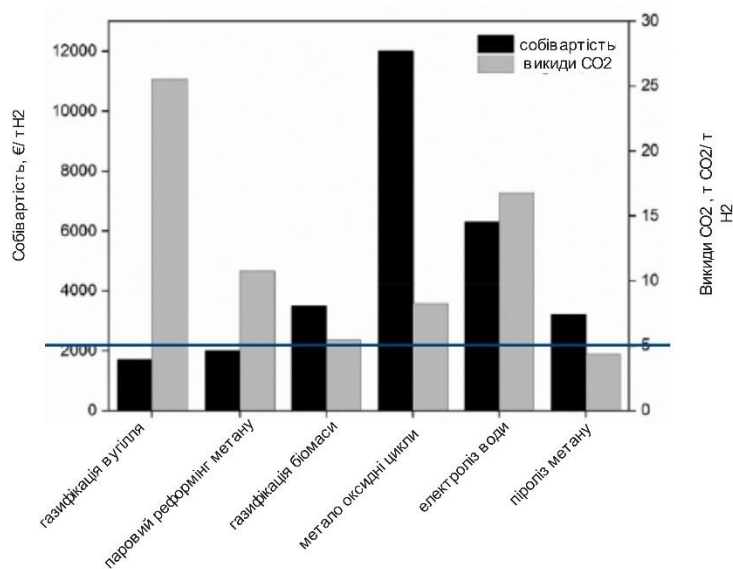
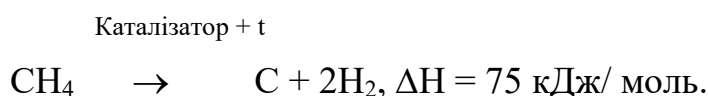


Рисунок 1.1. Собівартість і питомі викиди CO_2 при виробництві водню [3].

Термічне розкладання метану (піроліз метану), є адекватною альтернативою традиційних технологій, оскільки водень і твердий вуглець є єдиними продуктами реакції.



В залежності від виду каталізатору температура процесу піролізу метану суттєво змінюється [4]:

- 1000-1500°C для вуглецевого матеріалу – графіту;
- 700-900°C для каталізатору на основі заліза;
- 500-700 °C для каталізатору на основі нікелю.

З часом у процесі піролізу спостерігається зниження активності каталізаторів, що пов'язано з відкладенням на каталізаторі вуглецю [4, 5]. Ця проблема вирішується активацією каталізатора шляхом газифікації вуглецю чи його спаленням. В результаті, це призводить до збільшення викидів CO₂ і відповідно погіршує екологічні показники процесу піролізу. Крім того, кількість вуглецю, що отримується при піролізі, втричі перевищує масу водню. Тому ця проблема, з одного боку, знижує конкурентоспроможність процесу, з іншого, потребує додаткових витрат на використання вуглецю. Без її ефективного вирішення широкі впровадження не можливі.

Окрім зазначеного вище, значне використання паливних ресурсів спостерігається у металургійній галузі в якості коксу у доменному виробництві та як вуглевмісні матеріали при навуглецюванні сталі. Саме це потребує видобутку тисяч тон вугілля та їх переробки на коксохімічних підприємствах, що призводить до значних викидів парникових газів.

Технологічне комбінування двох процесів піролізу метану та використання водню і вуглецю у металургії дозволить отримати синергетичний ефект зниження викидів парникових газів. Наступним кроком для реалізації такого підходу є створення технології піролізу метану HAZER GRUP LTD [6, 7]. У

якості каталізатора в цій технології використано дешевий каталізатор на основі оксидів заліза, якій не активується, а замінюється. Отже продуктами піролізу є водень та графітовані оксиди заліза.

Використання електротермічного киплячого шару у каталітичних процесах, де у якості каталізатора використовуються не графітовані матеріали, потребує використання сумішей електропровідних та діелектричних матеріалів (каталізаторів) у псевдозрідженому шарі.

Відомі результати досліджень електропровідності бінарних сумішей графіту та оксиду алюмінію у електротермічному киплячому шарі [8, 9] проведені при різних об'ємних долях оксиду алюмінію у суміші (15-50%). Результати експериментальних досліджень показали значне зростання електричного опору киплячого шару у порівнянні з використанням тільки графіту, що пов'язано з зменшенням кількості ланцюжків провідності у киплячому шарі за рахунок втручання неелектропровідних матеріалів. Зі зменшенням розмірів часток оксиду алюмінію цей ефект посилювався. Крім того у процесі нагріву шару з оксидом алюмінію відбувалося його відновлення вуглецем та утворення алюмінію та оксиду вуглецю. Це призводило до зміни електропровідності газових проміжків між частками та пробою при низьких показниках напруги. Тому при використанні бінарних сумішей у електротермічному киплячому шарі необхідно враховувати можливість хімічної взаємодії між її компонентами.

Авторами [8, 9] на основі експериментальних досліджень запропонована залежність електричного опору бінарної суміші електротермічного киплячого шару в залежності від об'ємної долі складових. Але такий підхід не враховує гранулометричний склад матеріалів, форму часток, насипну густину, тому отримана залежність має багато питань до можливості її використання для різних видів матеріалу.

Наступним кроком дослідження електропровідності бінарних сумішей у каталітичних процесах є накопичення експериментальних даних, що дозволить у подальшому їх систематизацію та отримання надійних кореляцій.

1.2. Високотемпературні процеси рафінування природного та отримання штучного графіту.

Зростання використання поновлюваних джерел енергії та зниження викидів парникових газів, підвищення вимог до якості металовиробів, нових композитних матеріалів визначили високі вимоги до вихідних матеріалів, які забезпечують реалізацію нових технологій. Це повною мірою стосується й вуглецевих матеріалів, які є одним із базових ресурсів, що визначають розвиток світової економіки. Сюди можна віднести штучні та природні графіти, які використовуються для виготовлення акумуляторів різних типів, графітованих виробів для ядерних реакторів, електродної продукції, карбюризаторів для металургійних процесів.

За оцінками WESTWATER RESOURCES, INC. [10] середнє зростання споживання графіту до 2030 року для виробництва літій-іонних акумуляторів становитиме близько 180 кт на рік. Аналогічні прогнози характерні й для інших напрямів споживання графіту (електротермічні процеси виробництва сталі та алюмінію) [11]. Отже значне зростання споживання вуглецевих матеріалів стимулює розвиток нових технологій, що забезпечують високі продуктивність, екологічність та економічну ефективність. При цьому якість вуглецевих матеріалів (хімічний і гранулометричний склад, кристалічна структура, електричні та теплофізичні властивості) мають відповідати вимогам споживачів вуглецевої продукції.

При використанні природного графіту, який має відповідну кристалічну структуру, основним показником якості є вміст вуглецю що повинен складати для анодів літій-іонних акумуляторів не менш 99,95%.

На відміну від природного графіту штучний графіт, крім хімічного складу, повинен мати кристалічну структуру притаманну графіту, яка утворюється шляхом перебудови структури прекурсорів в процесі графітації. Прекурсорами для отримання штучного графіту є нафтовий кокс та антрацит. У зв'язку

з тим, що нафтовий кокс не виробляється в Україні дослідження у дисертації проведено стосовно антрациту Донецького вугільного родовища.

Обидва процеси термічного рафінування та графітації пов'язані з термічною обробкою при високих температурах до 3000°C у електротермічних печах Аченсона чи Кастнера [12, 13]. Промислова технологія отримання штучного графіту включає дві стадії:

- Перша стадія – попередня термічна обробка (кальцинація) з отриманням термоантрациту. Під час обробки в паливних печах (обертових, ретортних) нагрівання здійснюється до температури $900-1200^{\circ}\text{C}$. Це супроводжується видаленням летких і частково сірки, початком зміни структури матеріалу і різким зниженням електричного опору. У разі обробки в електрокальцинаторі матеріал нагрівають за рахунок теплоти газів, що відходять, до температури $900-1000^{\circ}\text{C}$, а потім шляхом прямого електронагріву в щільному шарі до температур $1600-1800^{\circ}\text{C}$ [14]. Під час нагрівання до $1600-1800^{\circ}\text{C}$ завершується видалення сірки і триває процес структурної перебудови матеріалу, підвищення щільності, при цьому електричний опір матеріалу змінюється незначно.

- Друга стадія – процес графітизації при температурах до 3000°C в електротермічних печах Аченсона та Кастнера. Фінішна обробка за високих температур характеризується зниженням зольності та електропровідності матеріалу, упорядкуванням його структури, яка наближається до природного графіту [19]. Тривалість обробки антрациту на всіх стадіях становить від декількох годин до кількох діб, включаючи час нагрівання матеріалу до температури витримки.

Процес рафінування природного графіту відрізняється від виробництва штучного графіту відсутністю першої стадії кальцинації.

Альтернативою традиційним технологіям є процес термічної обробки вуглецевого матеріалу ЕКШ при проходженні електричного струму скрізь киплячий шар [16-19] (рис. 1.2). Процес термічної обробки відбувається у безперервному режимі. Вихідний матеріал поступає в реактор через завантажувальну трубу 2, оброблений матеріал видаляється з реактора крізь камеру 7. Крізь

газорозподільну решітку 8 подається інертний газ, який забезпечує утворення киплячого шару вуглецевого матеріалу в робочій камері. Під час подавання напруги на центральний електрод 1 і графітове футерування 5, у радіальному напрямку через шар іде електричний струм, який забезпечує розігрівання вуглецевого матеріалу до 2800-3000°C за рахунок джоулевої теплоти. У печі обробляється матеріал із розміром частинок до 1 мм. У процесі нагрівання відбувається графітизація та очищення вуглецевого матеріалу до вмісту вуглецю 99,95%. Возгони оксидів із золи видаляються з печі разом із газами, що відходять та охолоджуються і очищаються від пилу [20, 21].

На відміну від традиційного процесу графітизації в печах Аченсона і Кастнера, термічна обробка в печах з електротермічним киплячим шаром забезпечує швидке нагрівання вуглецевих матеріалів і не вимагає пресування заготовки з використанням пеку та інших зв'язувальних [22-24]. Дослідження термічної обробки нафтового коксу в печах з електротермічним киплячим шаром [24] показали, що вплив швидкості нагріву позначається на формуванні структури матеріалу на першій стадії нагріву, пов'язаного з виходом летких. У цих експериментах спостерігалось утворення замкнутої пористої структури. При цьому рентгеноструктурний аналіз показав, що ступінь графітизації, згідно з [26], для коксів різної вихідної структури становив $g = 72\%-86\%$. Однак автори не вказують температуру обробки і тривалість витримки.

Водночас відомо, що процес термічної обробки в печах з електротермічним киплячим шаром не перевищує 30 хв, а середня температура шару становить 2500-3000°C [25].

Отже швидкість нагріву і мала тривалість витримки є факторами, які значно впливають на результати процесу графітизації. Але вплив цих факторів на графітизацію антрацитів і рафінування природного графіту вивчено вкрай недостатньо. Це не дозволяє визначити необхідні технологічні параметри процесу та розробити відповідну ефективну конструкцію печі з ЕКШ.

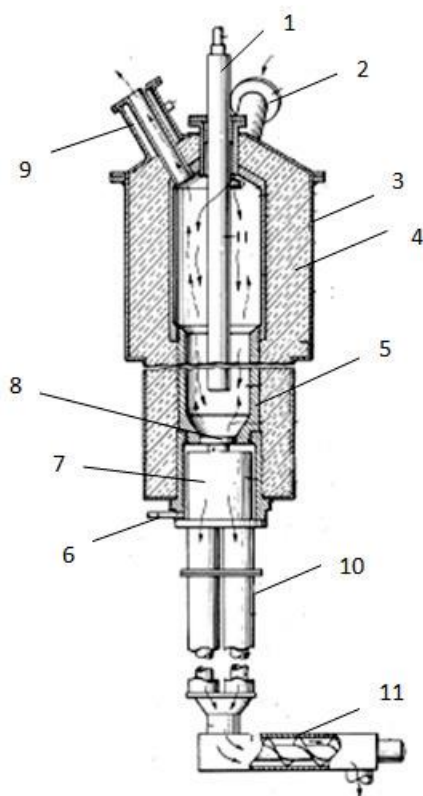


Рисунок 1.2. Високотемпературна піч для обробки вуглецевого матеріалу в електротермічному киплячому шарі [18]:

1 – центральний графітовий електрод; 2 – подача сирого матеріалу в піч; 3 – корпус печі; 4 – теплова ізоляція; 5 – графітове футерування робочої камери; 6 – подача інертного газу; 7 – розподільна камера готового матеріалу; 8 – газорозподільна решітка; 9 – видалення відпрацьованих газів; 10 – холодильник готового матеріалу першого ступеня; 11 – шнековий холодильник готового матеріалу другого ступеня.

Існуючі лабораторні печі для високотемпературної термічної обробки до температури 3000°C [26, 27], що мають графітові нагрівачі, дозволяють нагрівати зразки з швидкістю на два порядки менші за печі ЕКШ. Це унеможливило їх використання для лабораторних досліджень термічної обробки вуглецевих матеріалів, тому що вони не дозволяють виконати умови шокowego нагріву та не забезпечують чіткий час витримки. Застосування високотемпературної лабораторної печі з швидкістю нагріву зразків $20\text{-}100^{\circ}\text{C/s}$ дозволить моделювати процес нагріву у печі ЕКШ без значних похибок, а створення такої установки дозволить на початковому етапі розробки технологічних процесів рафінування та

графітації визначити основні технологічні вимоги до агрегатів з ЕКШ.

Очищення вуглецевих матеріалів та їхніх прекурсорів, як правило, багатоступеневий процес [28-32], що включає флотацію, яка дає змогу отримувати концентрат із вмістом вуглецю 90-98%. При цьому процес флотації багатоступеневий, який пов'язаний з поступовим розмелюванням часток графіту на кожній стадії. Отже зі зменшенням гранулометричного розміру часток підвищується вміст вуглецю. Тому питання вибору гранулометричного складу графіту для рафінування у електротермічному киплячому шарі є актуальною задачею і в першу чергу з точки зору показників отримання киплячого шару та його електричних властивостей.

Автори патенту [19] для вирішення цього завдання пропонують перехід від пазиркового псевдозрідженого шару до шару близького до фонтануючого за рахунок розподілу псевдозріджуючого газу за перетином реактору. Основні витрати локалізуються у центрі реактора, біля центрального електроду, що повинно сприяти організації фонтануючого шару з циркуляційним контуром: підйом часток біля центрального електроду, зворотній напрям руху біля графітованої футерівки. Однак автори не приводять даних що стосуються електричних характеристик шару.

Дослідження псевдозрідження та перемішування шару щодо печей ЕКШ представлено у роботі [33], стосується гранулометричного складу природного графіту 200-300 мкм. Менші фракції не досліджувалися. Отже дослідження електротермічного киплячого шару для фракцій нижче 200 мкм є актуальним завданням, що дозволить визначити необхідні гідродинамічні та електричні параметри шару.

Розвиток нових технологій не можливий без визначення екологічних показників нових процесів, а саме викидів парникових газів та їх зміни у порівнянні з існуючими технологіями рафінування природного графіту та отримання синтетичного графіту. Останніми роками цьому питанню присвячено низку праць, заснованих на використанні Life Cycle Assessment (LCA) [34-42]. Автори

робіт на основі даних про технологічну послідовність виробництва графіту анодної якості, використаних матеріалах і енергоносіях визначали величину емісії парникових газів з використанням загальноприйнятих рекомендацій і з урахуванням прямих і непрямих викидів [40, 41]. Низка досліджень [39,40] присвячено оцінці комплексного впливу на навколишнє середовище виробництва анодного матеріалу, у тому числі Global Warming Potential, Water Scarcity Footprint, Land Use Transformation, Acidification Potential тощо. У дисертаційній роботі аналіз обмежений оцінкою емісії парникових газів стосовно умов виробництва в Україні.

Одним з вагомих факторів, які впливають на викиди парникових газів є енерговитрати саме у електротермічних агрегатах, що також значно впливає і на економічні показники нових технологій з використанням ЕКШ. Зниженню енерговитрат у печах з ЕКШ присвячено ряд робіт, які спрямовані в першу чергу на використання вторинної теплоти відхідних газів та теплоти готового продукту.

В роботі [45] авторами запропонована система утилізації теплоти готового продукту та теплоти допалювання відхідних газів у котлі утилізаторі з використанням когенераційної системи рис. 1.3. З урахуванням ККД котла утилізатора, холодильника та турбіни виробіток електроенергії складе 15-20% від енергетичного потенціалу відхідних газів та теплоти готового продукту. При допаленні відхідних газів значно підвищується вихід домових газів та витрати на їх очищення. Крім того підвищуються викиди парникових газів.

Інше вирішення цього завдання представлено у [46-48], де передбачена утилізація теплоти готового продукту за рахунок підігріву сировини. Ефективність такого підходу визначається температурою сировини при завантаженні у піч з ЕКШ і максимально може складати біля 50%. Для підігріву сировини запропоновано використовувати проміжний теплоносій – інертний газ (азот), який нагрівається при охолодженні готового продукту у багатосекційному охолоджувачі готового продукту псевдозрідженого шару (рис 1.4). Основний

недолік цієї схеми полягає в тому, що масова теплоємність азоту (1,0-1,2 кДж/(кг·К) та графіту (0,7-1,9 кДж/(кг·К) близькі між собою, але значні об'ємні витрати азоту пов'язані з його температурою є обмеженням використання такого підходу. Крім того, повторне використання проміжного теплоносія неможливо, бо може привести до вторинного забруднення готового продукту.

Отже, завдання утилізації теплоти готового продукту остається актуальним на теперішній час.

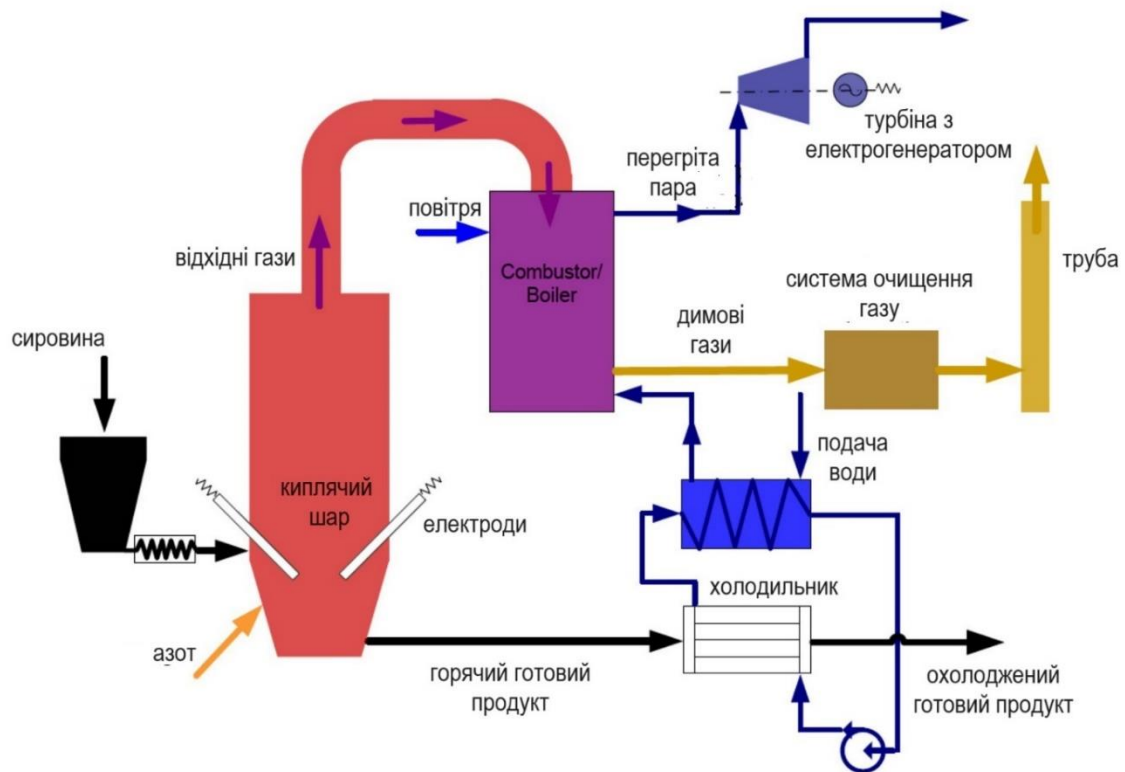


Рисунок 1.3. Принципова схема утилізації теплоти печі з ЕКШ на основі когенераційної установки [45].

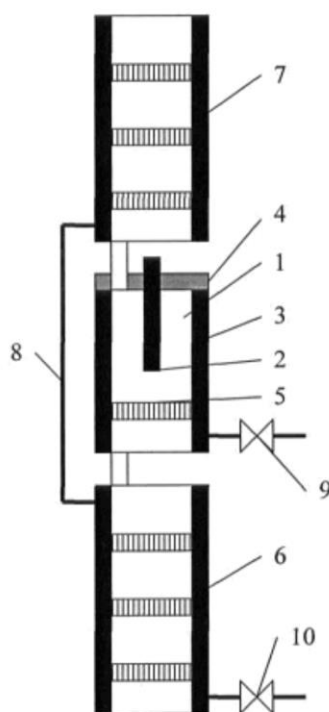


Рисунок 1.4. Електротермічна піч з утилізацією теплоти готового продукту [46]:

1 – циліндрична робоча камера, 2 – центральний електрод, 3 – бічна футеро-
вка, 4 – кришка, 5 – розподільча решітка, 6 – багатосекційний охолоджувач
готового продукту, 7 – багатосекційний підігрівач вихідної сировини, 8 – те-
плоізолюваний канал для проміжного теплоносія, азоту, 9 – підведення іне-
ртного газу у робочу камеру, 10 – підведення проміжного теплоносія у сис-
тему утилізації.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.

1. Основний напрямок модернізації промисловості пов'язаний з перехо-
дом до зеленої економіки спрямований на заміну викопного палива на електро-
енергію від поновлюваних джерел та водневе паливо. В першу чергу, це

стосується високотемпературних процесів у хімічній та металургійній галузях, зокрема конверсії та піролізу метану з використанням каталізаторів, рафінування природного та отримання штучного графіту. Одним з перспективних напрямків цієї модернізації є використання електротермічного киплячого шару, в якому виділення теплової енергії та технологічний процес відбуваються безпосередньо в одному об'ємі.

2. Актуальним напрямом використання електротермічного киплячого шару є заміна викопного палива у процесах каталітичної конверсії та піролізу природного газу з метою отримання «бірюзового» водню. Саме ЕКШ дозволить масштабувати ці процеси при використанні електроенергії. Однак для поширення цих технологій необхідно отримання надійних даних щодо використання бінарних сумішей каталізаторів та електропровідних часток у ЕКШ, що дозволить визначити основні електричні характеристики шару та параметри робочого простору обладнання.

3. Перспективною технологією з точки зору зниження викидів парникових газів є використання ЕКШ для термічного рафінування природного графіту та отримання штучного графіту анодної якості з вмістом вуглецю 99,95%. Створення ефективних агрегатів для реалізації цих процесів потребують визначення технологічних параметрів термічної обробки з урахуванням особливостей ЕКШ: шоківий нагрів часток матеріалу, обмежений термін витримки. Для визначення цих параметрів та уточнення процесів рафінування та графітації необхідно створення лабораторних високотемпературних печей, що відповідають умовам нагріву у ЕКШ.

4. Ефективність використання ЕКШ для рафінування і графітації вуглецевих матеріалів обумовлюється можливістю термічної обробки часток з гранулометричним складом менш 200 мкм. Це дозволить значно розширити можливість впровадження ЕКШ у промисловість. Тому завдання дослідження ЕКШ для часток малих розмірів є актуальним завданням.

5. Розвиток високотемпературних процесів (2500-3000°C) у ЕКШ

пов'язаний з необхідністю використання великої кількості електроенергії, що приводить до зростання експлуатаційних та капітальних витрат і зниження конкурентоспроможності ЕКШ технології. Зниження витрат можливо за рахунок використання вторинних теплових енергоресурсів і в першу чергу теплоти готового продукту. Відомі схеми утилізації ВЕР мають низьку ефективність та значні капітальні і експлуатаційні витрати. Отже вирішення цього завдання є актуальним.

6. В процесі створення нових технологій та їх впровадження у промисловість потребують аналізу їх впливу на довкілля та порівняння з конкуруючими технологічними процесами з використанням підходів Life Cycle Assessment, одним з ключових елементів якого є оцінка викидів парникових газів. Отже для розвитку високотемпературної технології рафінування природного графіту та отримання штучного графіту у ЕКШ необхідно проведення оцінки екологічних показників цього процесу.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РАФІНУВАННЯ
ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ ТА ГРАФІТАЦІЇ АНТРАЦИТУ

2.1. Розробка лабораторної печі для моделювання термічної обробки вуглецевих матеріалів в ЕКШ.

Відомі конструкції високотемпературних печей, які забезпечують термічну обробку при температурі 3000°C в атмосфері інертного газу (аргону чи азоту) та мають нагрівачі з графіту чи композитних вуглеграфітових матеріалів (рис. 2.1) [49-51].



а)



б)

Рисунок 2.1. Високотемпературна лабораторна піч [49]:

а) нагрівач з тепловою ізоляцією з графітованої повсті;

б) загальний вигляд печі

Загальні характеристики подібних печей мають показники швидкості нагріву робочого простору з досліджуванним зразком $10 \text{ K} / \text{хв}$, що майже на два порядки менше ніж нагрів часток у ЕКШ. Зазначена відмінність пов'язана з інерційністю конструкції печі та стійкістю нагрівачів, які не витримують значного навантаження.

Зменшення робочого простору таких печей викликає певні труднощі пов'язані з необхідністю виділення значної потужності при малих електричних опорах нагрівачів з графіту чи композитних графітованих матеріалів. Останні характеризуються наступними властивостями [53-57]:

густина – $1380\text{-}1850 \text{ кг/м}^3$; коефіцієнт теплопровідності – $15 - 40 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; питомий електричний опір $(40\text{-}25)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при нормальній температурі та $15\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при температурі 2400°C . Зазначені показники близькі до параметрів графіту: густину – 2100 кг/м^3 ; коефіцієнт теплопровідності – $70\text{-}20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ в залежності від температури [58]; питомий електричний опір – $(12\text{-}15)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Отже заміна графіту на композитний матеріал не може змінити розміри та показники напруги та струму при нагріві у високотемпературній печі та відповідно змінити її показники термічної інерційності.

Інакше виглядають вуглецеві композитні матеріали, які використовуються у високотемпературних печах як теплова ізоляція. Характеристики цих матеріалів наведено у таблиці 2.1 [59-61]. Як видно, ці матеріали мають менший питомий електричний опір і на два порядки меншу теплопровідність у порівнянні з графітом, тому їх використання дозволить збільшити товщину нагрівачів у високотемпературних печах та зменшити втрати теплоти робочого простору печі з відповідним зменшенням витрати енергії, струму й напруги.

Таблиця 2.1. Властивості вуглецевих композитних ізоляційних матеріалів

Тип матеріалу	CBCF 14VF- 2000	CBCF 18- 2000	CBCF 15- 2000	CBCF 25- 2000
Густина, кг/м ³	140-160	180	150	250
Питомий електричний опір, Ом·м за н.у.	$12-51 \cdot 10^{-4}$	$11-40 \cdot 10^{-4}$	$25-74 \cdot 10^{-4}$	$5,9-15,9 \cdot 10^{-4}$
Коефіцієнт теплопровідності в атмосфері аргону, Вт/(м·К):				
500°C	0,08	0,36	0,26	0,55
1000°C	0,21	0,54	0,4	0,75
2000°C	0,76	1,16	0,98	1,38

Для аналізу ефективності такого підходу було проведено аналіз температурного поля печі, схему якої наведено на рис. 2.2.

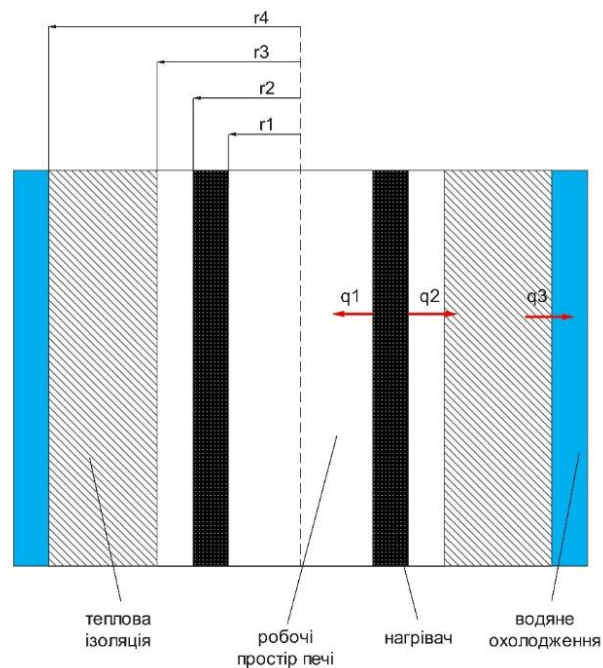


Рисунок 2.2. Схема високотемпературної печі з нагрівачем з вуглецевого композиту малої густини.

Розглядається стаціонарний режим роботи: питомий тепловий потік до внутрішньої поверхні нагрівача дорівнює нулю $q_1 = 0$, а теплові потоки через ізоляцію, q_2 та q_3 , дорівнюють один одному. Втрати теплоти від зовнішньої поверхні нагрівача відбуваються виключно за рахунок випромінювання. Розподіл джерел теплоти за рахунок джоулевої теплоти в нагрівачі рівномірний та не залежить від розподілу температури. Коефіцієнти теплопровідності за перетином нагрівача та теплової ізоляції незмінні.

У цьому випадку будуть чинні наступні вирази для розрахунку температурного поля печі [62]:

$$t_1 - t_2 = \frac{q_v \cdot r_1^2}{4 \cdot \lambda_{\text{наг}}} \cdot \left[\left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 - 2 \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

$$q_v = \frac{W}{2 \cdot \pi \cdot (r_2 - r_1) \cdot l_{\text{наг}}} \quad (2.2)$$

$$q_1 = 0, W = \text{const} \quad (2.3)$$

$$q_2 = \sigma_{\text{пр}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot \left[\left(\frac{t_2 + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_3 + 273}{100} \right)^4 \right] \quad (2.4)$$

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{наг}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{ізол}}} - 1} \quad (2.5)$$

$$t_3 - t_4 = \frac{q_2}{\pi \cdot l_{\text{наг}}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \lambda_{\text{ізол}}} \cdot \ln \left(\frac{r_4}{r_3} \right), \quad (2.6)$$

де W – електрична потужність печі, Вт;

t_1, t_2, t_3, t_4 – температури печі відповідно до рисунка 2.1, °С;

r_1, r_2, r_3, r_4 – радіуси елементів печі відповідно до рисунка 2.1, м;

$l_{\text{наг}}$ – висота нагрівача, м;

$\varepsilon_{\text{наг}}, \varepsilon_{\text{ізол}}$ – ступінь чорноти нагрівача, та теплової ізоляції;

$\lambda_{\text{наг}}, \lambda_{\text{ізол}}$ – коефіцієнти теплопровідності матеріалів нагрівача та теплової ізоляції, Вт/(м·К).

Результати розрахунку перепаду температур у нагрівачі висотою 100 мм при $\lambda_{\text{наг}} = 1,16 \text{ Вт/(м·К)}$ відповідно до залежності (2.1) наведені на рис. 2.3. У розрахунках радіуси елементів печі були наступними: $r_1 = 50 \text{ мм}$, $r_2 = 80\text{-}100 \text{ мм}$, $r_3 = 90 \text{ мм}$, $r_4 = 190 \text{ мм}$. З збільшенням потужності від 500 Вт до 1200 Вт та товщини нагрівача з 15 до 25 мм перепад температур по товщині нагрівача складав від 500°C до 1700°C . Отже використання вуглецевих композитів малої густини забезпечують отримання високих температур у робочому просторі печі та значно зменшують теплові втрати. Додатковий ефект полягає в можливості швидко підіймати температуру у робочому просторі не враховуючи необхідність виходу на стаціонарний стан печі.

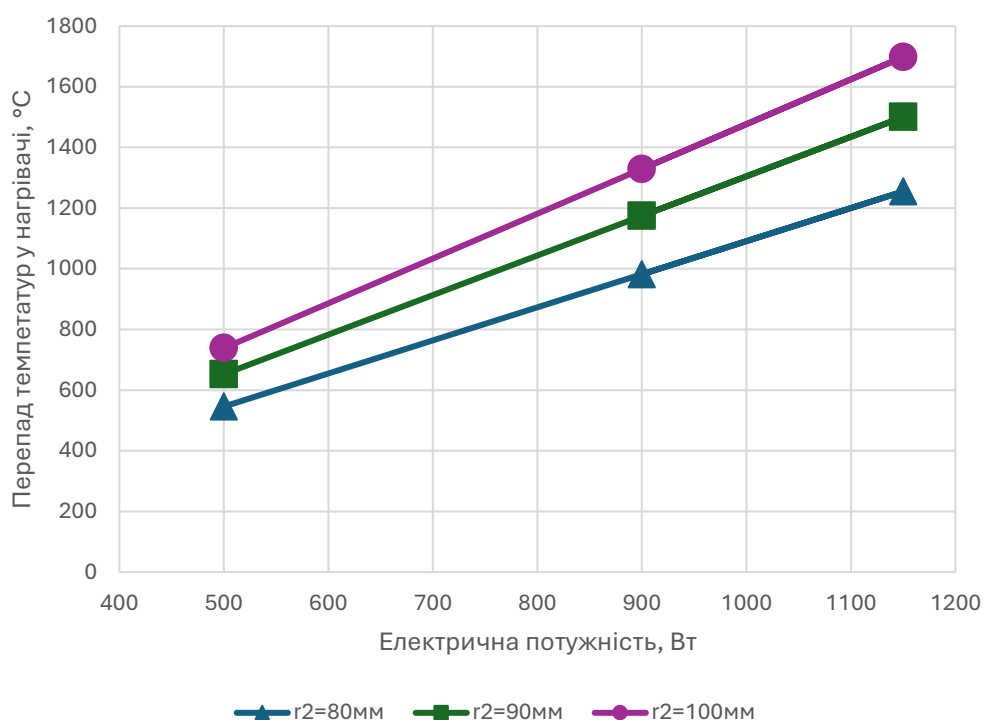


Рисунок 2.3. Залежність перепаду температур у нагрівачі в залежності від електричної потужності.

На основі рівнянь (2.1-2.6) для умов нагріву в робочому просторі 3000°C та електричної потужності 1150 Вт при зовнішньому радіусі нагрівача 80 мм температурне поле у печі має вигляд рис. 2.4.

Порівняння витрат електроенергії в печі з традиційним нагрівачем з графіту і нагрівачем з вуглецевого композиту малої густини показало, що втрати

теплоти знижуються в 1,7-1,8 разів. Отримані результати не враховують залежності коефіцієнтів теплопровідності матеріалів нагрівача і теплової ізоляції, а також залежність питомої електропровідності матеріалу нагрівача від температури, що можливо підвищить ефект використання з вуглецевого композиту малої густоти. Відсутність цих залежностей не дозволяє моделювати процес роботи печі тому наступні дослідження були проведені експериментально.

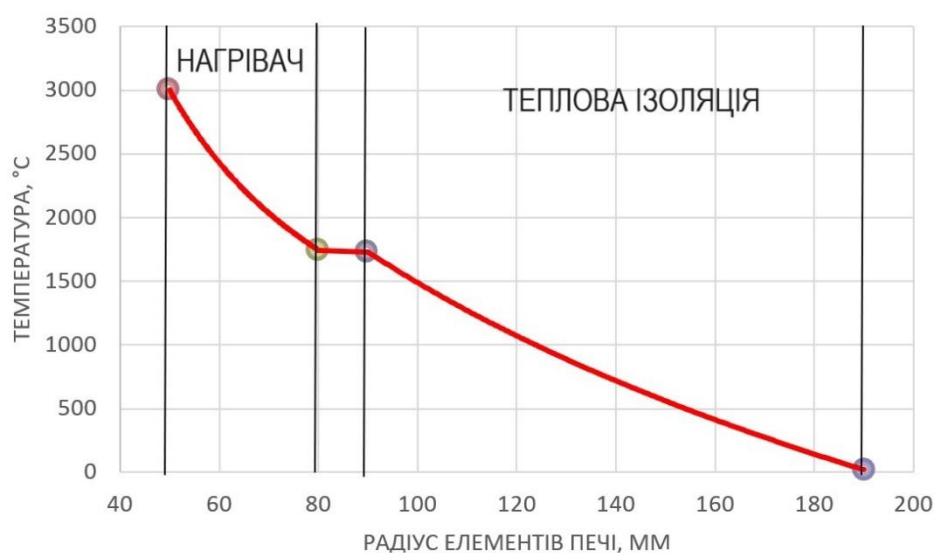


Рисунок 2.4. Розподіл температур в печі з нагрівачем з вуглецевого композиту малої густини.

2.1.1. Методика експериментальних досліджень.

Експериментальна піч [63, 64], яка досліджувалася, призначена для термічної обробки вуглецевої сировини у нерухомому щільному шарі в атмосфері інертного газу (рис. 2.5-2.6). Окрім самої печі, установка включала систему електричного живлення із автоматичною підтримкою величини електричного струму у контурі печі та систему газопостачання: газовий пост на основі рампи з балонами, редуктора для зменшення тиску, ротаметра для контролю витрат газу, регулюючого вентиля, системи шлангів. Основні технічні характеристики печі наведені у табл. 2.2.

Випробування лабораторної печі проводили в два етапи. На першому було

виконано перевірку роботи резистивних елементів печі. Для цього було видалено теплову ізоляцію та кожух печі. Отже нагрівання відбувалося у прозорому корпусі виготовленому з кварцового скла (рис. 2.7). За результатами цих випробувань було визначено, що робочий струм печі, який забезпечує система живлення та резистивні елементи становить більш 230 А із можливим короткочасним збільшенням до 250 А.

Таблиця 2.2 Технічні характеристики експериментальної печі для термічної обробки вуглецевої сировини

1. Електрична потужність	6 кВт
2. Живлення шафи управління печі	~ 230В, 50 Гц
3. Напруга на електродах печі (вторинний контур)	до 22 В
4. Робочий струм	50-230 А
5. Розміри робочого простору:	
- внутрішній діаметр нагрівача	40 мм
- зовнішній діаметр нагрівача	70 мм
6. Інертний газ	аргон

Тривалі випробування печі в атмосфері аргону показали, що розроблена конструкція резистивного нагріву забезпечує надійну роботу печі. Витримка розігрітих нагрівачів протягом 5 годин не призводить до істотних змін вольт-амперних характеристик печі. Зовнішній огляд нагрівачів також засвідчив, що в інертній атмосфері вони тримають форму та мають незмінний зовнішній вигляд.

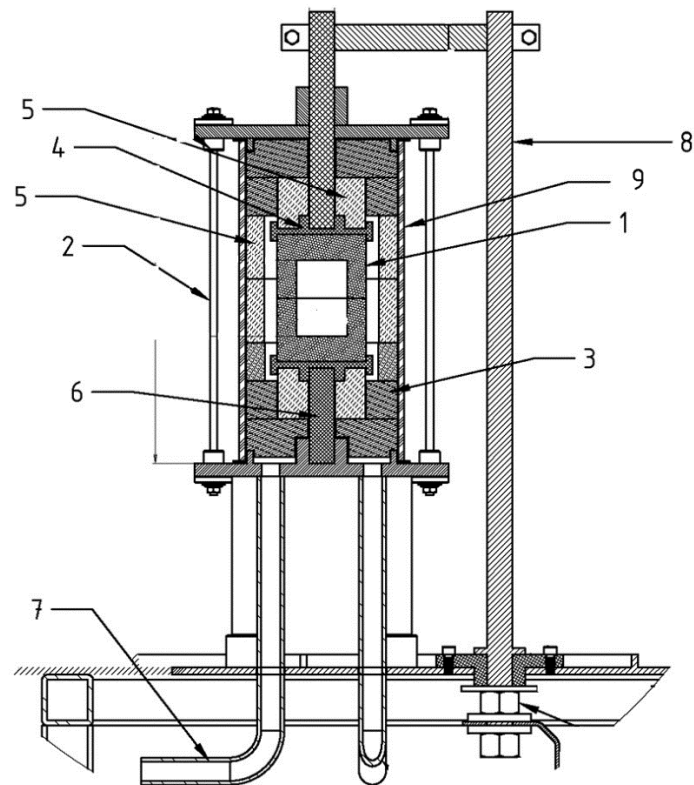


Рисунок 2.5. Схема експериментальної печі:

1 – нагрівач; 2 – шпилька; 3 – теплова ізоляція з Al_2O_3 ; 4 – верхній електрод; 5 – теплова ізоляція; 6 – нижній електрод; 7 – подача аргону; 8 – струмопідвід; 9 – корпус з кварцового скла.



Рисунок 2.6. Зовнішній вигляд експериментальна печі.



Рисунок 2.7. Тестові випробування резистивного нагрівача.

Струм 230А, напруга 21В

Особливістю конструкції печі є закритий робочий простір печі, що забезпечує відсутність втрат теплоти з внутрішньої поверхні нагрівача (2.3). Водночас це не дозволяє прямого вимірювання температури в робочому просторі печі. Тому для побудови режимної карти експериментальної печі було використано метод «свідків» - еталонних матеріалів з відомими температурами переходу з твердого у рідкий стан. Для зазначених цілей використані наступні матеріали таблиця 2.3.

Відповідно до таблиці 2.3 було підготовлено матеріали-«свідки». Маса зразків становила до 3 г. Кожен зразок завантажувався у піч окремо у спеціальному графітовому тиглі. Далі задавали режим за струмом / потужністю печі. Витримка матеріалу становила 15 хвилин. Якщо фазовий перехід зразку в експерименті не відбувався, то процес повторювався знов із кроком збільшення струму 5А. Результати випробувань наведені у табл. 2.4.

Таблиця 2.3. Матеріали-«свідки» використані під час розробки енергетичної характеристики печі

№	Матеріал	Температура плавлення, °C
1	Мідь	1085
2	Сталь 18X10H1T	1400-1450
3	Оксид алюмінію Al_2O_3	2072
4	Сплав ВК-8	2780
5	Карбід титану TiC	3257

Залежність «температура робочого простору – електрична потужність», побудована за даними таблиці 2.4, представлена на рис. 2.8. На її основі у подальшому відбувалося керування температурними режимами печі.

Таблиця 2.4. Результати випробувань експериментальної печі

№ з/п	Матеріал	Температура плавлення, °C	Напруга, В	Струм, А	Потужність, Вт
1	Мідь	1085	11,5	62	917
2	Сталь 18X10H1T	1400-1450	15,4	85	1309
3	Оксид алюмінію Al_2O_3	2072	17,1	100	1710
4	Сплав ВК-8	2780	19,1	220	4202
5	Карбід титану	3257	21,9	250	5475

2.1.2. Дослідження температурного поля нагрівача.

На основі отриманих результатів експериментальних досліджень було визначено перепади температур у нагрівачі експериментальної печі. Цьому передували визначення залежностей питомого електричного опору та коефіцієнта теплопровідності вуглецевого композитного матеріалу. Залежність для коефіцієнту теплопровідності отримана на основі даних [59] (табл. 2.1) та має вигляд:

$$\lambda_{\text{наг}} = 0,395 - 0,00016 \cdot t + 0,000000215 \cdot t^2 \quad (2.7)$$

Для визначення залежності питомого електричного опору матеріала нагрівача було прийнято, що температура нагрівача відповідала температурі плавлення «свідків». Результати обробки експериментальних даних наведено на рис. 2.9.

При моделюванні були прийняти умови стаціонарного режиму роботи та розглянута одномірна задача розподілу температури по радіусу нагрівача. Нагрівач був поділений за радіусом на три слої однокової товщини по 5 мм. Розподіл джерел джоулевої теплоти у кожному був рівномірний що визначався відповідно до середньої температури у кожному шарі. Аналогічно визначалися коефіцієнти теплопровідності згідно залежності (2.7). Розрахунки велися послідовно для кожного шару по залежностям [62] аналогічним до (2.1), враховуючи задану температуру на внутрішній поверхні нагрівача.

Результати моделювання неведені на рис. 2.10, з якого виходить, що перепад температур в нагрівачі в робочому діапазоні складає близько 1000°C. Швидкість розігріву печі складала не менш 1000°C/ хвилину, що дозволяє використовувати її для моделювання процесу термічної обробки вуглецевих матеріалів у ЕКШ.

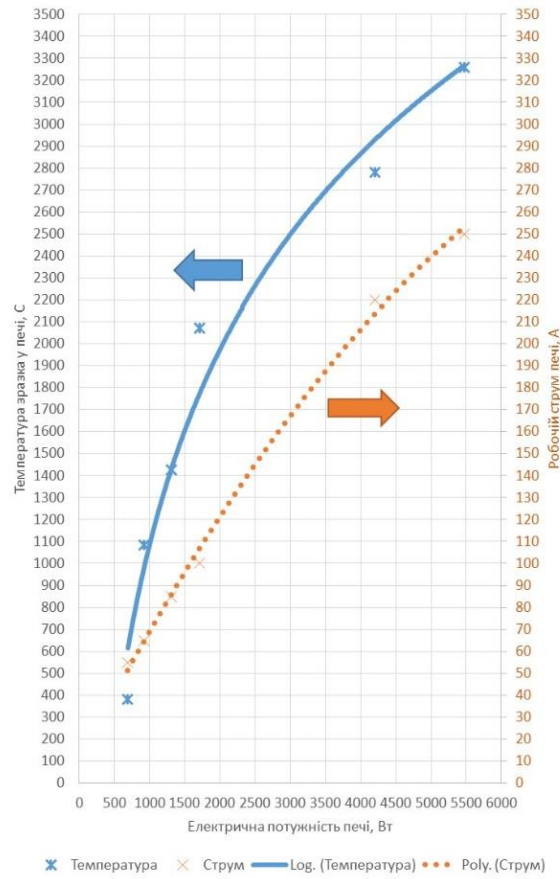


Рисунок 2.8. Режимна карта лабораторної печі

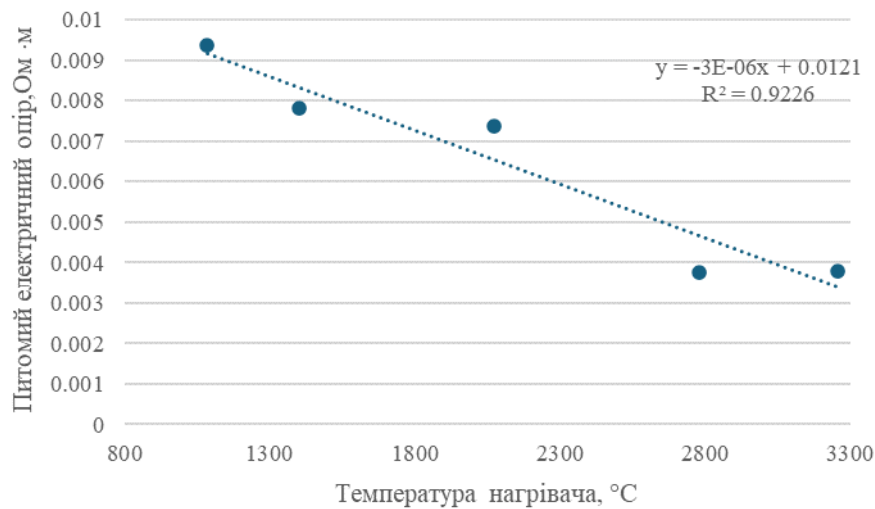


Рисунок 2.9. Залежність питомого електричного опору матеріалу нагрівача від температури

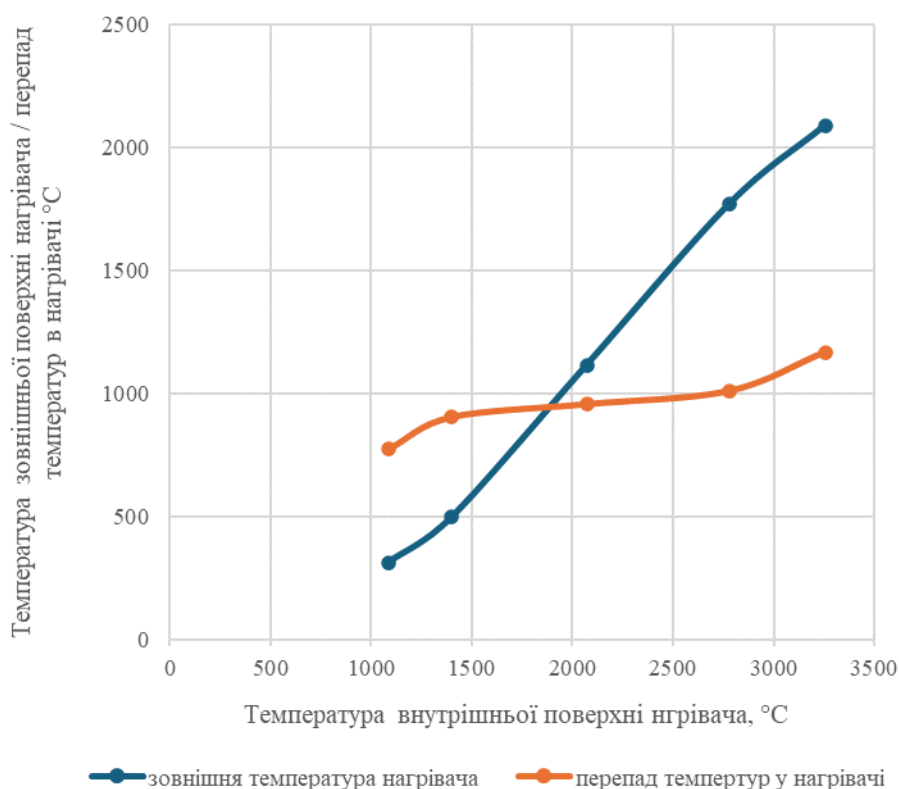


Рисунок 2.10. Результати моделювання температурного поля нагрівача експериментальної печі

2.2. Обґрунтування теплотехнологічних параметрів печей ЕКШ.

2.2.1. Визначення теплотехнологічних параметрів при графітації антрациту.

Узагальнюючи результати попередніх досліджень високотемпературної графітації антрацитів різних родовищ [65-74], можливо сформулювати наступне. Отримання штучного графіту на основі антрацитів можливо з характеристиками структури, що відповідають традиційним маркам на основі нафтового коксу. Для отримання необхідних показників переважним є використання високометаморфізованих марок вугілля. Позитивний вплив попередньої кальцинації на процес перебудови структури антрациту остаточно

не доведено, як і каталітичний вплив елементів золи. При цьому параметри досліджень (швидкість нагріву, тривалість витримки) зазвичай відповідають технологіям обробки матеріалів у печах Аченсона або камерних печах із непрямим нагріванням матеріалу.

Використання високопродуктивної технології обробки антрациту в ЕКШ [64, 77, 78] забезпечує нагрівання зі швидкістю до $1000^{\circ}\text{C}/\text{с}$ і тривалістю витримки до 30 хвилин. Це значно відрізняється від умов експериментів, наведених у літературі, і потребує додаткових досліджень з метою підтвердження можливості використання технології електротермічного киплячого шару (EFB) для отримання штучного графіту на основі антрациту.

Для дослідження було обрано антрацит Донецького вугільного басейну із зольністю $A_d = 3.32\%$. На основі проведеного у випробувальній лабораторії електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу ТОВ «НВП«ТОПАЗ-ТЕХНОЛОГІЯ» XRF-аналізу вихідного антрациту визначено вміст основних компонентів золи $Al - 29,6\%$, $Si - 49,0\%$, $Mg - 5,5\%$, $Fe - 12,0\%$, $Ca - 3,9\%$. Для дослідження використовували клас крупності зерен $1000 - 100\text{ мкм}$.

Термічна обробка проводилася в експериментальній печі. Тривалість витримки становила 10 і 20 хвилин. Нагрівання проводилося до температур 1500°C , 1800°C , 2100°C , 2400°C , 2700°C , 3000°C . Було проведено дві серії досліджень: перша – для вихідного антрациту; друга – для антрациту, що пройшов попередню кальцинацію за температури $1000-1100^{\circ}\text{C}$ протягом 1 години.

Результати експериментальних досліджень наведені на рис. 2.11.

Динаміка зміни міжшарової відстані d_{002} (рис. 2.10а) дає змогу відокремити три стадії процесу графітації за інтенсивного нагрівання і малої тривалості витримки: перша стадія, за $< 2000-2100^{\circ}\text{C}$, – формування двовимірної структури та висока динаміка зменшення d_{002} ; друга стадія, $2100-2700^{\circ}\text{C}$ – зниження швидкості зміни міжшарової відстані, видаленням більшої частини золених елементів та утворенням карбідів; третя стадія, $2700-3000^{\circ}\text{C}$ – утворення

тривимірної структури графіту та її вдосконалення, що підтверджується даними рентгенограм (Додаток А).

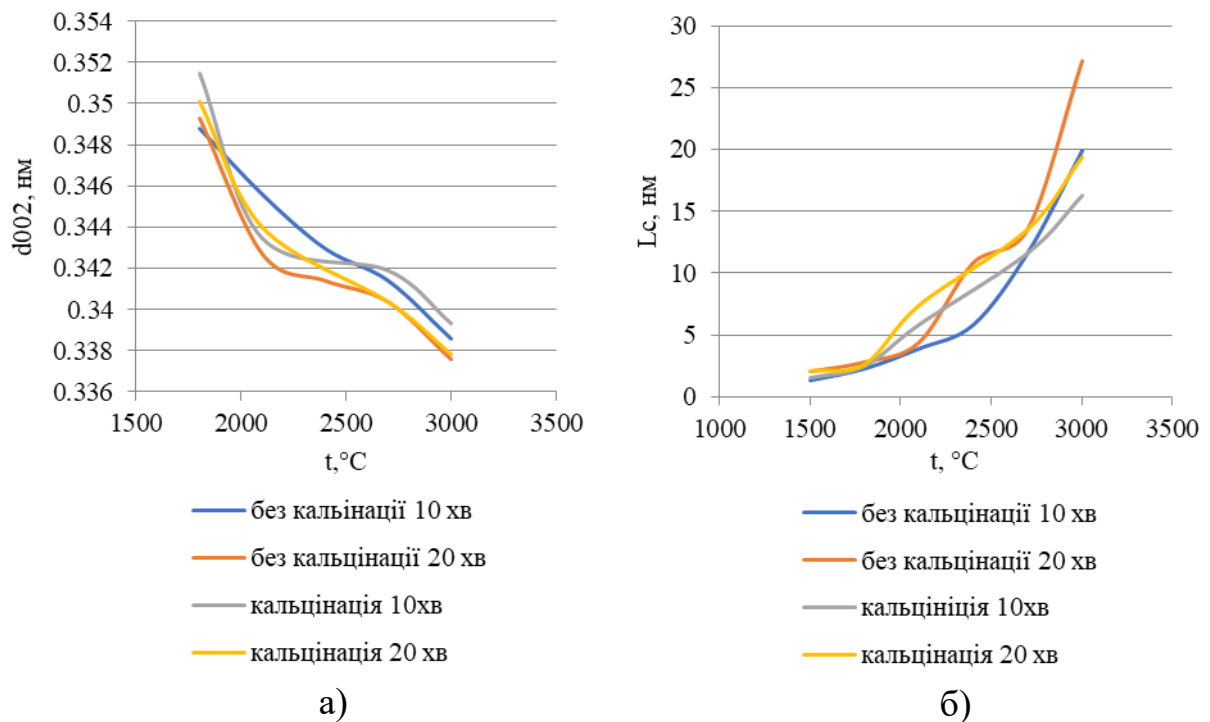


Рисунок 2.11. Зміна висоти кристалітів L_c (а) і міжшарової відстані d_{002} (б) від температури оброблення і часу витримки

Крім температури, значний вплив на кінцевий результат термічної обробки антрациту має тривалість витримки. Збільшення тривалості витримки з 10 до 20 хвилин дало змогу зменшити міжшарову відстань d_{002} приблизно на 10% порівняно з впливом температури. Отже тривалість обробки може дозволити значно наблизити ступінь графітизації антрациту до стану традиційних штучних графітів, які мають $d_{002} = 3.36-3.367$ А.

Кінетику процесу графітації досліджували на основі ступеня графітації DOG, використовуючи мономолекулярне кінетичне рівняння аналогічно [76]:

$$DOG = 1 - \exp(-K \cdot \tau), \quad (2.8)$$

де K - константа швидкості процесу графітації, хв^{-1} ,
 τ - тривалість ізотермічної витримки, хв .

На основі залежності константи швидкості процесу від температури (рис. 2.12) і рівняння Арреніуса було визначено експоненціальний коефіцієнт $A = 1.79$; уявна енергія активації $E_a = 103,85 \text{ кДж/моль}$.

Використовуючи отримані кінетичні характеристики, проведено визначення тривалості витримки, яка забезпечить ступінь графітації антрациту, характерну для штучного графіту традиційних марок ($\text{DOG} > 93\%$). За температури витримки 3000°C її тривалість має бути 50-60 хвилин. Саме ці параметри роботи печей ЕКШ визначають їх габарити та продуктивність.

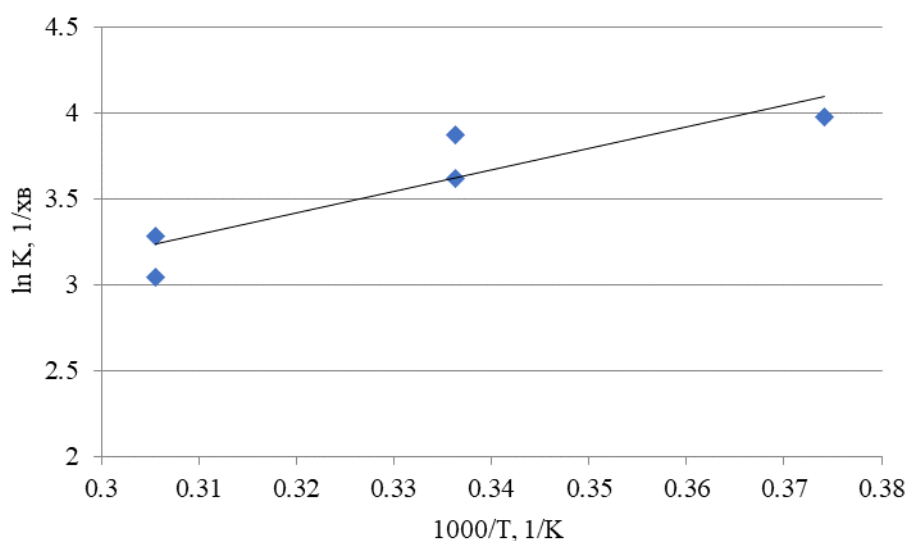


Рисунок 2.12. Залежність $\ln(K)$, хв^{-1} від зворотної температури

2.2.2. Визначення теплотехнологічних параметрів при рафінуванні природного графіту.

Очищення природного графіту, як правило, є багатоступеневим процесом [79-83], що включає флотацію, яка дає змогу отримувати концентрат із вмістом вуглецю 90-98%. Подальша стадія може включати хімічне очищення (Acid-base method and acid method), високотемпературне очищення і високотемпературне очищення з використанням галогеновмісних газів. Високотемпературна обробка матеріалу без використання кислоти і галогенів дає змогу отримувати

готовий продукт, що задовольняє вимоги до виробництва анодів літій-іонних батарей і карбюраторів із вмістом вуглецю не менше 99,95% і значно менше впливає на навколишнє середовище.

Суть процесу термічного очищення вуглецевих матеріалів полягає в його нагріванні до температур 3000°C і видаленні золи з матеріалу у вигляді парів. У процесі нагрівання відбувається розплавлення оксидів металів, що входять до складу золи, їхнє випаровування і видалення разом із газами, що відходять. При цьому в процесі нагрівання відбуваються хімічні взаємодії між вуглецем і елементами, що входять до складу золи. Отже процес очищення являє собою складний фізико-хімічний процес зі зміною агрегатного стану реагентів.

Аналіз літературних джерел [81-83] показав, що дослідники розглядають лише загальний підхід до термічного очищення, визначаючи основний процес, пов'язаний з випаровуванням золових елементів і їх видалення з графіту з газами, що відходять. При цьому можливі процеси конденсації домішок у графіті та видалення газів не розглядаються, а приймаються як даність. Крім цього, якість рафінування багато в чому визначається видаленням домішок, які в складі золи можуть бути незначними, але під час термічного очищення їхній вплив значно зростає і питання їхнього видалення стають вирішальними для отримання продукту необхідної якості.

У роботі [78] досліджено природні графіти українських родовищ. Початковий склад представлений у таблиці 2.5, при загальній зольності $A_d = 6,38\%$. Крім цього, досліджено процес очищення антрациту Донецького вугільного басейну із зольністю $A_d = 3,32\%$.

Таблиця 2.5. Склад золи графіту, ppm.

Si	Fe	Al	Mg	K	Ca	Na
12723	6921	6285	4011	2738	986	415
Ti	Mo	V	Cu	Mn	Zr	W
325	182	171	167	162	69	24

Нагрівання проводилося у експериментальній печі в діапазоні температур 1600-3000°C. Попередні дослідження показали, що тривалість витримки, що забезпечує повне прогрівання завантаження, становить 10 хв. Після охолодження матеріал піддавався визначенню зольності та елементному аналізу з використанням методу ICP-OES після обробки за температур 1600°C, 2600°C, 3000°C у лабораторії електронної мікроскопії Інститута металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Результати експериментальних досліджень термічного рафінування природного графіту представлено на рис. 2.13-2.14. Весь процес очищення умовно можна розділити на три періоди залежно від температури: 0-1600°C (28,6% зниження зольності) - видалення води, летких, розкладання карбонатів, часткове видалення (випаровування і відновлення) оксидів K, Mg, Fe, Na; 1600 - 2600°C (69,9% зниження зольності) - випаровування основних золотворювальних металів у вигляді оксидів, силіцидів, карбідів Fe, Si, Al, Ca, Mg, а також домішки Mo, Cu, V, Cr, W; 2600 -3000°C (1,3% зниження зольності) - випаровування сполук Ti, V. Саме третій період рафінування забезпечує вміст вуглецю в графіті, що відповідає вимогам до анодного матеріалу літій-іонних акумуляторів

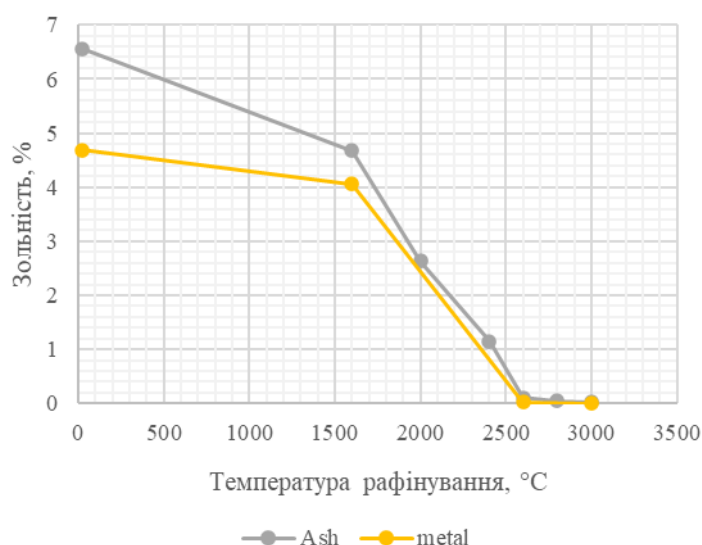


Рисунок 2.13. Зниження вмісту золи та золотворювальних металів природному графіті залежно від температури рафінування

(99,95%-99,98%).

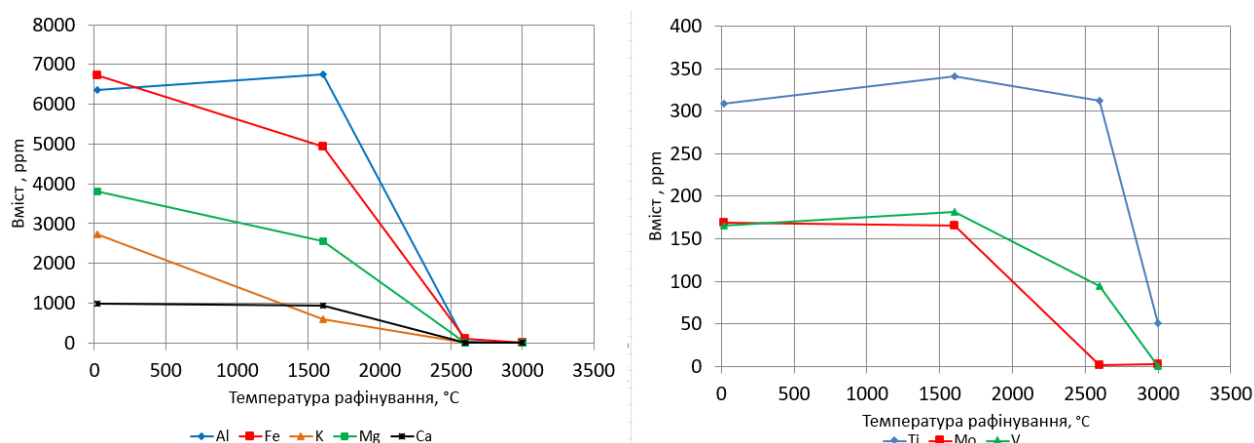


Рисунок 2.14. Зміна вмісту металів у природному графіті під час термічного рафінування

Експериментальні дослідження розподілу мінеральної частини та розподілу основних золотворювальних елементів проводили під час термічного рафінування антрациту Донецького родовища (см. Розділ 2.1.2). XRF аналіз вихідних зразків антрациту (рис.2.15) показав, що водночас розподіл Al, Si, Mg визначається значними концентраціями, пов'язаними здебільшого з частинками, що містять в основному мінеральну частину. Розподіл Fe більш рівномірний.

Отримані результати (Додаток Б) дають змогу сформулювати механізм очищення вуглецевого матеріалу під час термічного рафінування та впливу на цей процес фізичних процесів зміни агрегатного стану мінеральної частини прекурсорів. Дуже показовими є результати термічної обробки дрібно дисперсного графіту до температури 1500°C, наведені в [84, 85]. На мікрофотографіях добре видно значні ділянки частинок, вкриті шаром розплавленої золи (рис. 2.16).

Утворення на поверхні частинок розплаву золи призводить до їхнього злипання та неможливості їхнього самостійного руху одна відносно одної, значного зниження сипучості вуглецевого матеріалу.

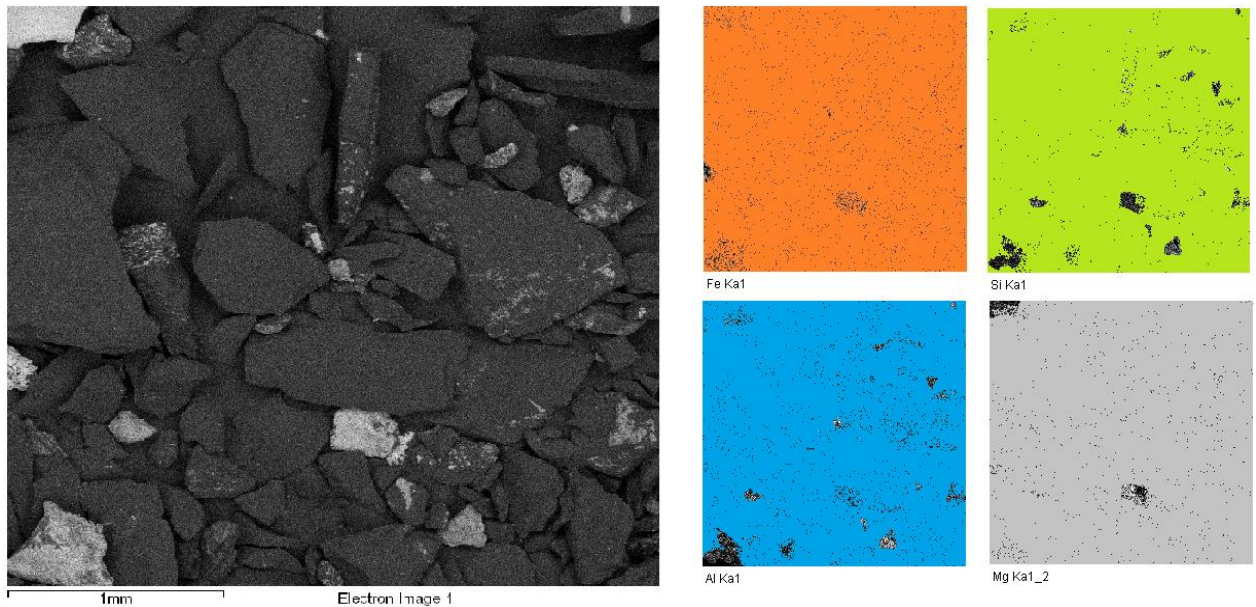


Рисунок 2.15. SEM вихідного антрациту Донецького родовища.

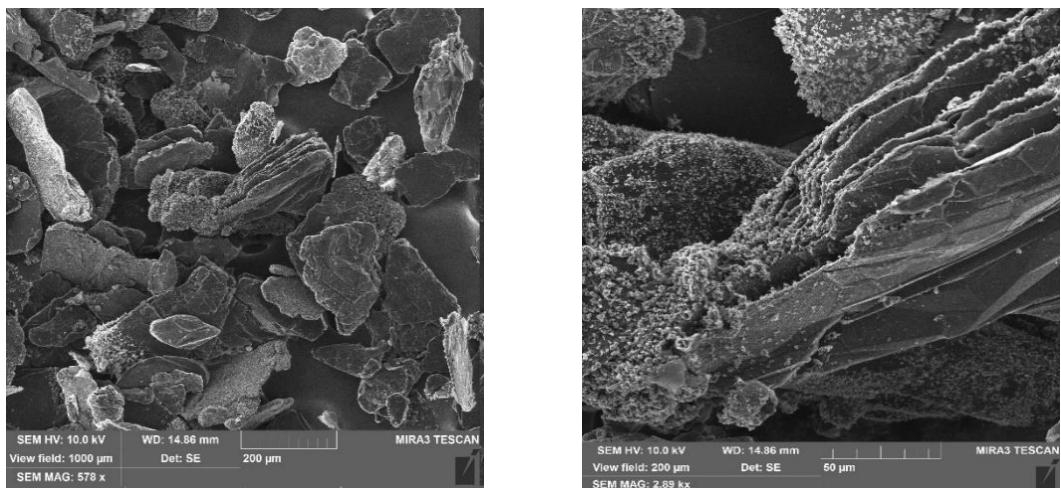


Рисунок 2.16. SEM природного графіту після нагрівання до 1500°C [85]

Під час подальшого нагрівання вже за 2100°C основна частина розплаву випаровується і сипучість матеріалу відновлюється. Подальше нагрівання призводить до фінішного очищення до вмісту вуглецю 99,95%. Отже, процес розплавлення мінеральної складової та її випаровування визначається температурою нагріву вуглецевого матеріалу, яка залежить від конструкції реактора для термічного рафінування та режимів її нагріву. Нижче розглянуто кілька

варіантів нагріву і пов'язані з ними переваги та недоліки роботи реакторів.

Реактори з періодичним процесом обробки. Матеріал завантажується в камеру нагрівання в щільному шарі, де проводиться його нагрівання зовнішнім нагрівачем при подачі в робочий простір інертного газу. Прогрів починається з поверхні шару і завершується при повному його прогріванні. Потім матеріал охолоджується в інертному середовищі. Надалі цикл повторюється. Схему обробки матеріалу в реакторі періодичної дії наведено на рис. 2.17.

Возгони мінеральної частини вуглецевого матеріалу рухаються із зони з низькою температурою в зони високої температури, що унеможливорює їхню повторну конденсацію, і видаляються з печі разом з інертним газом. Зона високої температури поступово просувається до осі матеріалу і забезпечує якісне рафінування. Інакша ситуація в печах періодичної дії з прямим електронагрівом - печах Аченсона і Кастнера. Де нагрівання відбувається безпосередньо в матеріалі, що очищається (піч Кастнера), або в засипці, що безпосередньо контактує з матеріалом, що очищається. Отже, чистота засипки безпосередньо впливає на кінцевий результат через наявність явища зворотної конденсації - забруднення вуглецевого матеріалу при конденсації возгонів, що надходять із засипки під час охолодження печі. Крім цього, основний вплив на якість рафінування має температура обробки. Нерівномірність нагріву в печах Аченсона і Кастнера досягає 200-400°C на витримці за максимальної температури [86-88]. Без урахування зворотної конденсації з урахуванням експериментальних даних очищення природного графіту вміст вуглецю в готовій продукції може змінюватися від 99,87% до 99,96%. Для усунення подібного явища використовують подачу галогенвмісних газів, які забезпечують необхідну якість очищення [12].

Зазначені вище особливості рафінування притаманні і для безперервних процесів очищення вуглецевих матеріалів. Представлені варіанти реалізації безперервних процесів графітації [78] горизонтальний і вертикальний мають принципові відмінності, що ускладнюють реалізацію процесу. Якщо вертикальний варіант безперервної технології, по суті, являє собою реалізацію

періодичного процесу на контейнерах, що переміщуються зверху донизу, і реалізація цього процесу можлива за умови видалення газів і возгонів безпосередньо в кожному положенні контейнера та за умови руху газів в одному напрямку з матеріалом. Сам матеріал при цьому не рухається відносно контейнера. Горизонтальна схема, запропонована авторами [78], викликає сумніви щодо її реалізації, адже під час нагрівання до температури виходу рідких мінеральних складових частки вуглецевого матеріалу будуть утворювати агломерати, а робота шнека буде ускладнена.

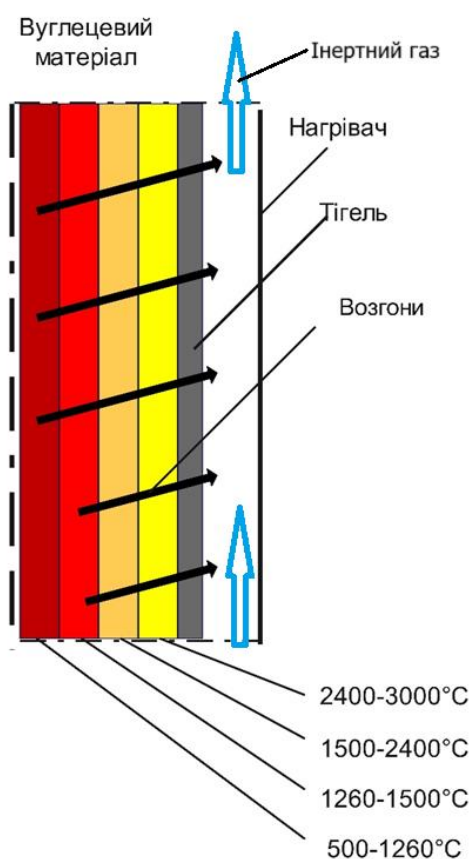


Рисунок 2.17. Схема рафінування вуглецевого матеріалу
в печі періодичної дії

На відміну від зазначених варіантів безперервних процесів рафінування, технологія очищення вуглецевих матеріалів в електротермічному киплячому шарі забезпечує всі необхідні умови очищення і рівномірного нагріву прекурсору (рис. 2.18). Електротермічний киплячий шар [19,20] нагрівається за рахунок виділення теплоти під час проходження струму через графітовані частинки,

що киплять між центральним і зовнішнім електродом. Псевдозрідження частинок графіту забезпечується подачею інертного газу. Шар розігрівається до температури 3000°C . У шар безперервно надходить прекурсор і одночасно з шару видаляється очищений продукт. Частинка вуглецевого матеріалу, потрапляючи в шар, інтенсивно нагрівається, і її мінеральна частина потрапляє у вигляді вигонів у потік інертного газу і видаляється разом із ним із робочого простору печі. Конденсація возгонів відбувається в системі очищення газів, що відходять з реактора. Перемішування киплячого шару забезпечує рівномірність нагріву частинок, при цьому перепад температур у шарі не перевищує $25\text{-}50^{\circ}\text{C}$ [16]. Отже рафінування вуглецевих матеріалів забезпечує всі необхідні умови їх очищення в безперервному режимі роботи.

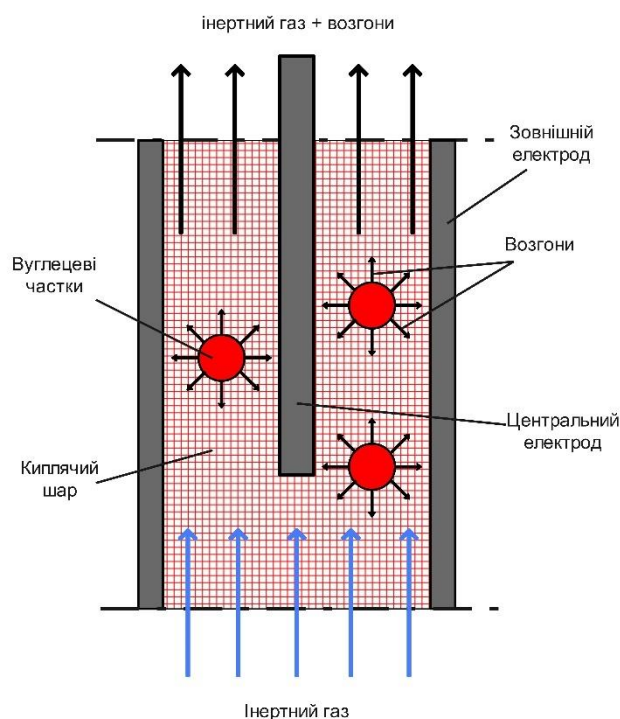


Рисунок 2.17. Схема рафінування вуглецевого матеріалу у ЕКШ

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. На основі аналізу розподілу температур у вуглецевих композитів малої густини розроблено інноваційну конструкцію камерної високотемпературної

печі (3000°C), яка забезпечує моделювання термічної обробки у ЕКШ з швидкістю нагріву не менш $1000^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

2. Вперше проведено дослідження графітації антрациту Донецького вугільного басейну під час шокowego нагрівання, характерного для термічного оброблення в печах з електротермічним киплячим шаром. Було встановлено, що попередня кальцинація антрациту за температури $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ не впливає на зміну його структури під час термічної обробки.

Дослідження впливу тривалості витримки антрациту в діапазоні температур $1500\text{--}3000^{\circ}\text{C}$ дали змогу визначити кінетичні характеристики процесу графітації під час шокowego нагрівання: експоненціальний коефіцієнт $A = 1.79$, уявна енергія активації $E_a = 103.85$ кДж/моль. На основі отриманих даних визначено параметри роботи печі ЕКШ, які забезпечують ступінь графітації, характерну для штучного графіту традиційних марок ($\text{DOG} > 93\%$): тривалість витримки $\tau = 55\text{--}60$ хв та температури нагріву 3000°C .

3. Вперше досліджено процес рафінування природного графіту в умовах шокowego нагрівання, характерного для печей з ЕКШ. Основними факторами, що визначають якість готового продукту, є температура обробки, перепад температур у реакторі, видалення парів мінеральної складової прекурсорів.

Якість готового продукту забезпечується видаленням не тільки основних золотворювальних елементів Si, Al, Fe, Mg, а й оксидів металів з малим вмістом у золі Ti, W, V. Саме їхній вміст у прекурсорі визначає параметри роботи печей ЕКШ, що забезпечує вміст вуглецю не менш $99,95\%$: температура обробки $2800\text{--}3000^{\circ}\text{C}$, термін обробки $5\text{--}10$ хв.

4. Вперше на основі аналізу фізико-хімічних процесів при термічному рафінуванні вуглецевих матеріалів сформульовані вимоги до реалізації періодичного чи безперервного процесу у високотемпературних печах. Процес рафінування пов'язаний з виходом на поверхню частинок розплавів їхньої мінеральної частини, що призводить до їхньої агломерації та неможливості переміщення щільного шару частинок. У зв'язку з цим можлива реалізація періодичного

процесу рафінування із зовнішнім обігрівом або нагрівання вуглецевого матеріалу в контейнерах, що переміщуються. Реалізація всіх вимог до безперервного термічного очищення вуглецевих матеріалів (рівномірне нагрівання прекурсору, видалення возгонів з робочої камери без повторної конденсації) характерна для реакторів з електротермічним киплячим шаром.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ. ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЕКШ
ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ ШИРОКОЇ ГРАНУЛО-МЕТРИЧНОЇ ФРАКЦІЇ

Основним завданням експериментального дослідження було визначення:

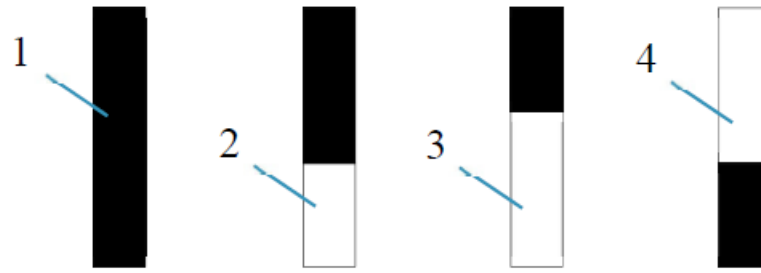
- особливостей розподілу електричної провідності киплячого шару часток графіту по висоті шару;
- визначення можливостей використання дрібних фракцій графіту для термічної обробки у ЕКШ;
- визначення закономірностей зміни електричної провідності бінарних сумішей графіту та каталізатору.

При проведенні експериментальних досліджень електротермічного киплячого шару проводилися вимірювання електричних величин (сила струму, напруга, потужність), температура шару, витрати інертного газу. Характеристика приладів для цих вимірювань наведена у додатку Г.

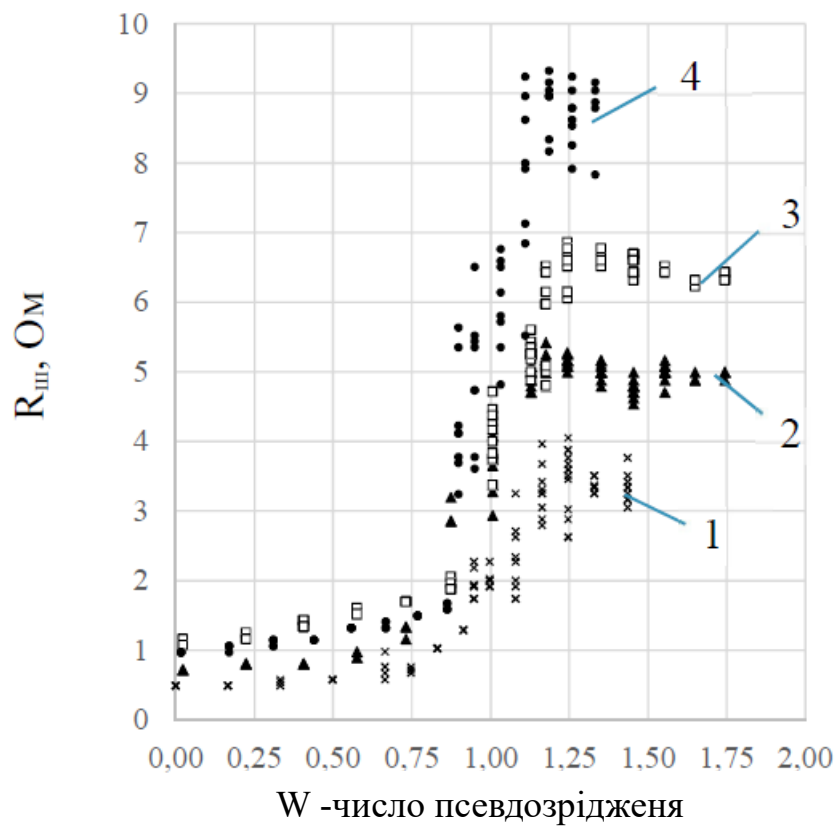
3.1. Розробка методики досліджень електричної провідності ЕКШ.

3.1.1. Визначення впливу висоти киплячого шару на електричну провідність.

Одним з важливіших показників печей з ЕКШ є рівномірність температурного поля у робочому просторі, що забезпечує якість готового продукту. Рівномірність температур забезпечується насамперед значним перемішуванням часток у шарі. В той же час нерівномірний розподіл теплових джерел при проходженні струму може приводити до утворення градієнту температур у шарі. Так дослідження розподілу джерел за радіусом робочого простору [23] та їх впливу на перепад температур показав, що цей показник не перевищує 25-50°C.



а)



б)

Рисунок 3.1. Зміна опору шару за часткової ізоляції електроду [15]

а) варіанти ізоляції центрального електроду; б) результати вимірювань:

- 1 - неізолюваний центральний електрод;
- 2 - ізоляція торця центрального електроду – $h = 40$ мм;
- 3 - ізоляція торця центрального електроду – $h = 60$ мм;
- 4 - неізолюваний торець центрального електроду – $h = 40$ мм.

Інакше виглядають данні, що відносяться до вертикальної складової.

Окремі дослідники визначили, що розподіл джерел теплоти за висотою ЕКШ нерівномірний [15,89]. Дослідження проводилися при нормальній температурі. У [15] вимірювався електричний опір між центральним та бічним електродами, при цьому частина центрального електроду покривалася шаром електроізоляції (рис.3.1). Електричний опір шару у верхній частині перевищував опір у нижній частині на 1,3-1,4 рази.

В роботі [89] досліджено киплячий шар малих розмірів, де електроди були встановлені на стінах циліндричної камери. Результати показали, що питомий електричний опір у верхній частині шару більший за нижню частину в 4,5 рази. При цьому вплив числа псевдозрідження в діапазоні 1,25-1,78 не впливав на це співвідношення.

Отже можна стверджувати, що різниця в електричному опорі уздовж висоти шару може впливати на розподіл температур і потребує подальшого вивчення в умовах нагріву.

Для досліджень при температурах до 1200°C було створено установку з можливістю візуального контролю процесу з використанням корпусу з кварцового скла рис. 3.2: діаметр робочого простору становив 110 мм, діаметр електроду – 20 мм.

Експерименти проводилися на природному графіті розміром часток 300-400 мкм, які забезпечують якісний пухлякий шар. Висота щільного шару графіту перед нагрівом складала 130 мм. Нагрів проводився при різному зануренні електроду у шар 25 мм, 60 мм та 95 мм. В процесі нагріву визначалась величина напруги і фіксувалися струм, потужність, температура на рівні нижнього торця центрального електроду. Температура вимірювалася термопарою типу ХА. В результаті були визначено інтегральний електричний опір, що складався з трьох паралельних опорів: R_1 – верхня частина електроду (25мм), R_2 – середня частина електроду (35мм) , R_3 – нижня частина електроду (45мм). Розв'язуючи систему рівнянь для паралельних опорів послідовно визначали опори R_1 , R_2 , R_3 (рис. 3.3).

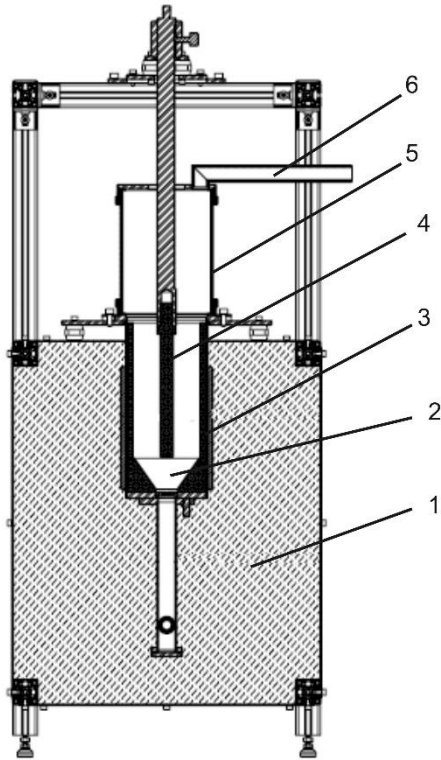


Рисунок 3.2. Камерна установка з ЕКШ з максимальною температурою 1200°C : 1 -теплова ізоляція, 2 – засипка з керамічних кульок, 3 – бічний електрод, 4 – центральний електрод, 5 – корпус з кварцового скла, 6 – відвід відхідних газів.

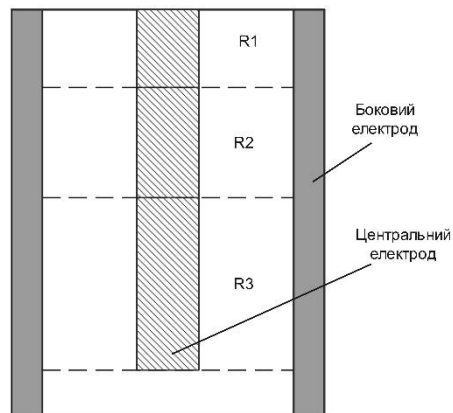


Рисунок 3.3. Розрахункова схема визначення електричного опору киплячого шару по висоті

На основі отриманих даних визначалися питомі показники електричного опору кільцевого киплячого шару на основі залежності [15]:

$$\rho_{\text{ш}} = \frac{R}{\ln \frac{r_{\text{зов}}}{r_{\text{внут}}}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot h_{\text{ш}}, \quad (3.1)$$

де $\rho_{\text{ш}}$ – питомий електричний опір киплячого шару, Ом·м,

R – електричний опір шару, Ом,

$r_{\text{зов}}, r_{\text{внут}}, h_{\text{ш}}$ – зовнішній, внутрішній радіуси та висота киплячого шару,

м.

3.1.2. Визначення впливу дрібних фракцій графіту на роботу ЕКШ.

Дослідження проводилися у два етапи: перший – визначення особливостей отримання киплячого шару на холодній моделі, другий – проведення дослідження на гарячій моделі у діапазоні температур до 1000°C. Використано три варіанти дрібнодисперсного природного графіту з різним гранулометричним складом який наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 Гранулометричний склад досліджених природних графітів.

Розмір часток, мкм	Графіт №1	Графіт №2	Графіт №3
+ 200	1	10	5,5
+ 160	2	24	23,3
+ 100	9	46	55,5
+ 63	33	16	7,5
- 63	55	4	0,5

Установка для дослідження шару при нормальній температурі (рис. 3.4) складалася з вертикальної скляної труби 1 внутрішнім діаметром Ø105 мм і

висотою 1000 мм. У нижній частині труби була розташована горизонтальна перфорована розподільна решітка 2 з кількістю отворів $N = 56$ шт. Площа отворів $S_{\text{отв}} = 175,8 \text{ мм}^2$.

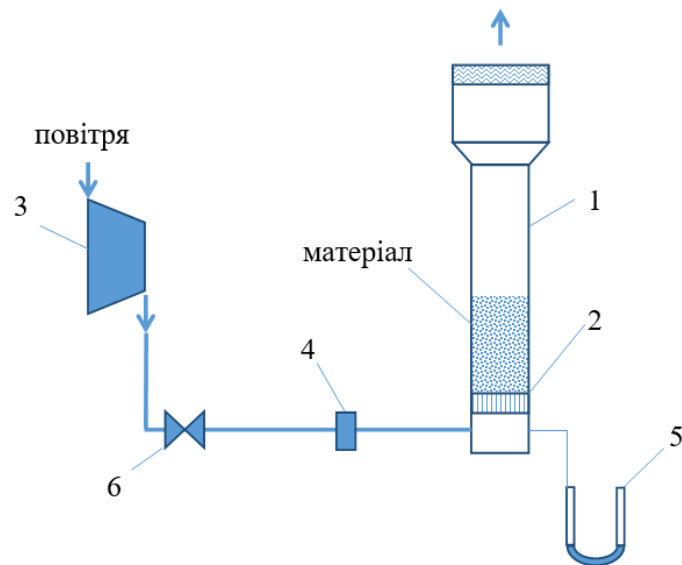


Рисунок 3.4. Принципова схема експериментальної установки:

1 - вертикальна шахта; 2 - перфорована розподільна решітка; 3 - повітродувка; 4 - ротаметр для вимірювання витрати повітря; 5 - манометр для вимірювання опору шару; 6 - регулювальний клапан.

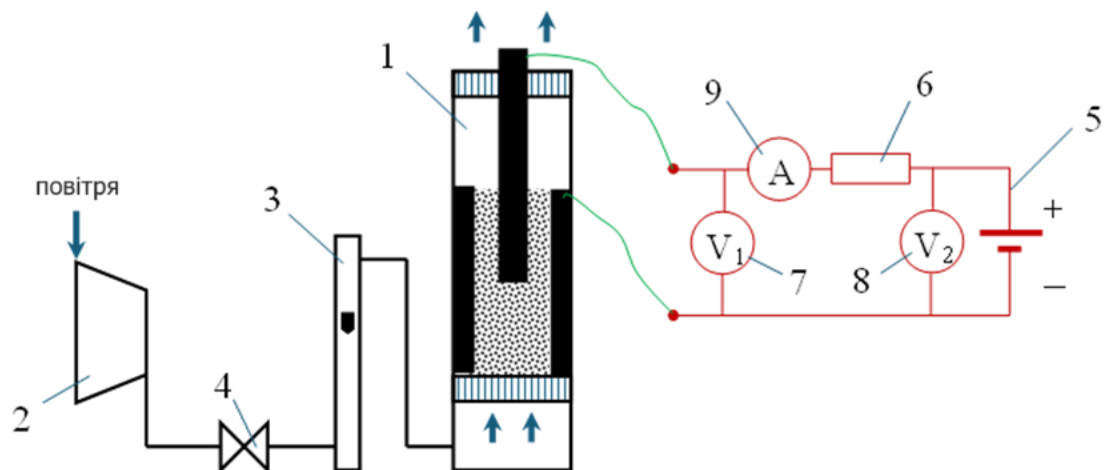


Рисунок 3.5. Схема експериментальної установки для дослідження провідності шару під час псевдозрідження:

1 - апарат киплячого шару з центральним і периферійним електродами; 2 - повітродувка; 3 - поплавковий ротаметр; 4 - регулювальний вентиль; 5 - гальванічне джерело живлення; 6 - баластний опір; 7 - цифровий осцилограф; 8 - вольтметр; 9 - міліамперметр.

Експериментальна установка для вимірювання питомого електроопору шару (рис. 3.5) являла собою скляну циліндричну трубу внутрішнім діаметром $\varnothing 120$ мм зі вставкою у вигляді графітової циліндричної обичайки $\varnothing 119/80$ мм (аналога бічного футерування печі) і центральним графітовим електродом $\varnothing 30$ мм. Висота графітової обичайки (шару) становила 200 мм, глибина занурення електроду в шар – 100 мм.

Для розподілу газу використовувалася сітка з нержавіючої сталі з отворами $0,5 \times 0,5$ мм. Подача повітря здійснювалася турбоповітродувкою ТГ-0,25, а вимірювання його витрати - поплавцевим ротаметром РМ-40 ГУЗ.

Ділянка вимірювання електричних параметрів містила гальванічне джерело живлення 9,4В, баластний опір 1320 Ом, амперметр, цифровий осцилограф DSO-1000 і мультиметр DT-838.

Опір шару визначали непрямым шляхом на основі показань осцилографа й амперметра - за середнім значенням падіння напруги (мВ) у шарі та величиною струму в ланцюзі (мА) за вимірювальний період 2 с. Контрольна перевірка результатів експерименту здійснювалася шляхом вимірювання напруги джерела живлення та електричного опору нерухомого шару мультиметром DT-838.

Дослідження можливості використання малих фракцій графіту для термічної обробки у киплячому шарі проводили на установці рис. 3.2 в якій було збільшено висоту робочого простору, що дозволило підвищити висоту шару з ростом витрат газу.

3.1.3. Врахування особливостей ЕКШ при використанні бінарних сумішей графіту і карбід кремнію.

В дослідженнях використано природній графіт наступного гранулометричного стану (табл. 3.2) та карбід кремнію з середнім діаметром часток 160 мкм.

Таблиця 3.2 Гранулометричний склад природного графіту

Розмір сита, мм	> 1	1- 0,5	0,5- 0,4	0,4- 0,3	0,3- 0,2	0,2- 0,1	0,1- 0,05	0,05- 0,025
Масова доля, %	0,01	0,125	1,76	35,8	53,2	7,57	0,98	0,555

Дослідження проведено на експериментальній установці (рис.3.6) з діаметром робочого простору 58 мм і діаметром центрального електроду 6мм. Всього було досліджено 4 варіанти бінарних сумішей :

- 80% графіту, 20% SiC;
- 50/50% графіту до SiC;
- 20% графіту, 80% SiC;
- 10% графіту, 90% SiC.

Додатково було проведено дослідження при 100% графіту. В процесі експериментів послідовно проводився нагрів до 700-800°C і визначалися струм та напруга, при котрих було досягнуто відповідної температури. Значення питомого опору киплячого шару визначалося за допомогою залежності (3.1).

Другий етап дослідження було проведено у камерній установці рисунок 3.2. Експерименти проведено на суміші природній графіт (середній діаметр лусочок - 338мкм) + карбід кремнію (середнім діаметр часток -160 мкм). Всього було проведено 3 випробування з наступними сумішами:

- 10% графіту, 90% SiC;
- 20% графіту, 80% SiC;
- 20% графіту, 80% SiC;
- 30% графіту, 70% SiC.

Нагрів шару проводився до температури 1000°C.

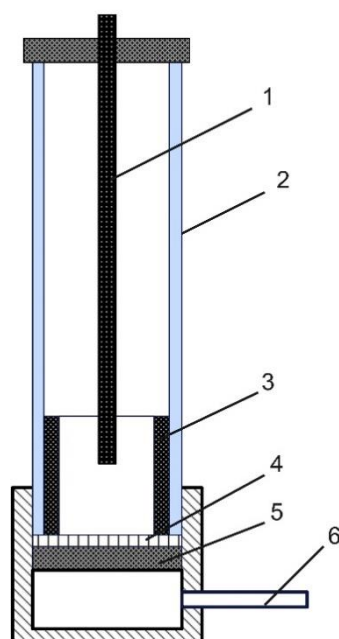


Рисунок 3.6. Схема експериментальної установки для дослідження бінарних сумішей у ЕКШ:

1 – центральний графітовий електрод, 2 – корпус установки з кварцового скла, 3 – бічний графітовий електрод, 4 – газорозподільча решітка, 5 – шайба з графітованої повсті, 6 – подача інертного газу.

3.2. Аналіз результатів експериментальних досліджень.

3.2.1. Результати експериментальних досліджень особливостей розподілу електричної провідності киплячого шару за висотою.

Результати експериментальних досліджень розподілу електричного опору по висоті шару наведені у табл. 3.3 та рис. 3.7.

Результати експериментальних досліджень підтвердили відомі данні [8, 9, 90] - зниження електричного опору з ростом температури та величини занурення електроду у ЕКШ. Також підтверджено, що питомий електричний опір киплячого шару підвищується уздовж висоти по мірі занурення електроду від верхньої його границі (рис. 3.7) . Це притаманно температурам в діапазоні до 1000°C.

Таблиця 3.3 Результати експериментальних досліджень ЕКШ на камерній установці рис.3.2

Температура, °C	Висота занурення центрального електроду, мм	Сила струму, А	Напруга, В	Опір ЕКШ, Ом
500	25	47	49	1,04
	60	61	43	0,70
	95	45	31	0,60
700	25	61,5	48	0,94
	60	70	42	0,6
	95	60	30	0,5
1000	25	60	47	0,78
	60	90	45	0,50
	95	98	40	0,41

При цьому різниця між опорами зменшується з ростом температури. Так при температурі шару 500°C питомий опір на глибині 95мм перевищує опір шару на поверхні в 3,9 раз, а при температурі 1000°C це відношення складає 2,8 рази.

Відповідно відрізняється теплова потужність за висотою шару, що може приводити до нерівномірного температурного поля по висоті шару. Цьому процесу заважає теплообмін пов'язаний з масообміном по вертикалі киплячого шару. Він визначається переносом теплоти разом з частками матеріалу. Для оцінки впливу обох факторів було проведено розрахунок перепаду температур по висоті ЕКШ відповідно до умов експериментальних досліджень.

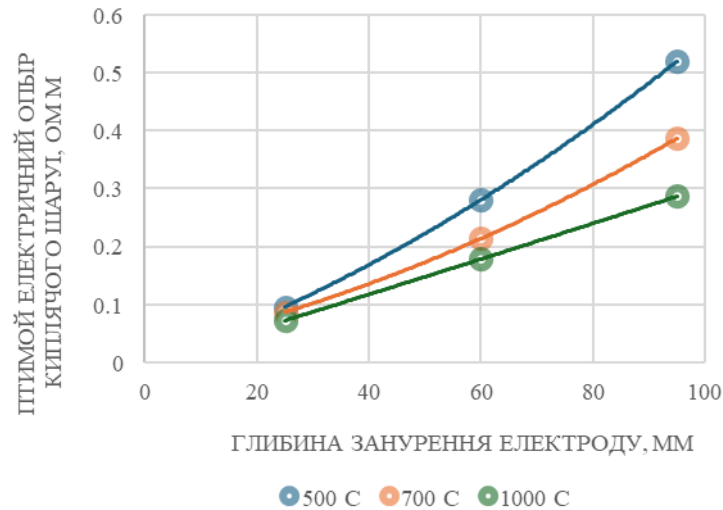


Рисунок 3.7. Залежності питомого електричного опору ЕКШ в залежності від температури і глибини занурення електроду

Розрахункова схема відповідає стаціонарним умовам для пластини, яка послідовно має горизонтальні частки з різним рівномірним виділенням джерел теплової енергії, що мають різні електричні опори R_1 , R_2 , R_3 (рис.3.3).

Визначення перепаду температур за висоті шару проводилося по відомій залежності [62]:

$$\Delta t = \sum_{i=1}^3 q_v^i \cdot \frac{\delta_i}{2 \cdot \lambda_{ш}^{вер}}, \quad (3.2)$$

де Δt – перепад температур по висоті киплячого шару, °C,

q_v^i – питома потужність джерел джоулевої теплоти, Вт/м³,

δ_i – висота розрахункової ділянки киплячого шару, м,

$\lambda_{ш}^{вер}$ – ефективна теплопровідність киплячого шару у вертикальному напрямку, Вт/(м·К).

Величину ефективної теплопровідності визначали за рекомендаціями [91, 92] по залежності

$$a_{\text{вер}} = \frac{\sqrt{g \cdot H_0^3}}{50 \dots 65} \quad (3.3)$$

де $a_{\text{вер}}$ – ефективна температуропровідність киплячого шару у вертикальному напрямку, м/с²,

H_0 - висота насипного шару, м.

Розрахунки перепаду температур показали, що він може складати біля 50-60°C в умовах проведення експерименту, максимум у верхній частині шару. Отже для ведення технологічного процесу необхідно вимірювати температуру на рівні кінця занурення електроду, що гарантує отримання заданої температури у всьому об'ємі киплячого шару.

3.2.2. Результати експериментальних досліджень використання дрібних фракцій графіту для термічної обробки в ЕКШ.

Відповідно до класифікації Гелдарта досліджені фракції графіту (табл. 3.1) відносяться до групи А та наближаються до межі з групою С. Тобто отримати пухлякий режим кипіння майже не можливо, що і було підтверджено експериментально: при подачі газу спостерігалось утворення каналів і щільний шар. Зі збільшенням витрати газу, матеріал рухався у вигляді поршнів. Після припинення подачі газу поршень повільно опускався у вихідне положення, не руйнуючись. Імпульсна подача газу не впливала на режим шару. Збільшення швидкості газу до 0,14 -0,2 м/с призвело до руйнування поршня і початку кипіння шару. Режим кипіння подібний до турбулентного. Над шаром можна виділити окремі струмені газу з матеріалом. Висота викиду матеріалу становила до 2-4 діаметра труби. У нижній частині біля решітки відбувалося перемішування матеріалу по всьому периметру шару. Зі збільшенням швидкості інтенсивність перемішування збільшувалася. Імпульсна подача газу дає змогу керувати процесом перемішування. Результати експериментального дослідження для графіту №1 (табл.3.1) наведено у табл. 3.4.

Різниця між графітами з різним гранулометричним станом була у величині

числа псевдозрідження, при якому киплячий шар переходив у турбулентний режим кипіння: графіт №1 – $W=20\ldots30$, №2 – $W=10\ldots15$, №3 – $W=7\ldots11$. Вимірювання електричного опору турбулентного киплячого шару на установці рис. 3.5 показав що питомий електричний опір для всіх графітів дорівнює $1000\ldots1300$ Ом см, що на два порядки вище ніж щільний шар та на порядок вище ніж пазирковий киплячий шар.

Виходячи з отриманих результатів для дослідження в високотемпературній установці рис.3.2, було використано графіт №3. Організація турбулентного шару в установці привела з одного боку до значного виносу матеріалу, а з другого показала, що електричний опір шару не дозволяє нагріти матеріал при значеннях напруги до 200В. При підвищенні напруги спостерігалися пробої газу та утворенню дуг. Тому при дослідженні величина числа псевдозрідження дорівнювала $W = 3-5$ на рівні електроду.

Таблиця 3.4 Результати експериментальних досліджень графіту №1 на холодній моделі

Режим	Швидкість фільтрації газу, м/с	Re	Гідравлічний опір шару, мм в.ст.	Примітки
Постійні витрати	0,07	0,19	25	Нерухомий шар
Постійні витрати	0,10	0,29	45	Нерухомий шар
Постійні витрати	0,14	0,40	70	Кипіння
Пульсаційна подача газу	0,16	0,45	95	Кипіння
Постійні витрати	0,18	0,50	90	Кипіння
Пульсаційна подача газу	0,20	0,55	120	Кипіння

Такий режим псевдозрідження не забезпечував інтенсивного масообміну між ділянкою де розташований електрод і простором під центральним електродом. Отже, при нагріві шару та відповідному зменшенні витрат газу частинки,

розташовані на решітці, можуть взагалі не брати участь у процесі псевдозрідження через їх нижчу температуру і недостатню швидкість газу. Це підтверджується даними рисунку 3.8, на якому наведені результати двох експериментів, проведені за однакових умов (потужність і швидкість газового потоку, занурений на глибину 25 мм ЕКШ). Під час першого експерименту (сині точки) термопара була вирівняна з нижнім краєм центрального електрода; під час другого (помаранчеві точки) термопара була занурена на 100 мм.

Особливість динамічного нагріву графіту призводила до значної різниці температур за висотою реактора і, відповідно, до різних значень режиму псевдозрідження в зоні електрода і на решітці. В результаті при збільшенні значення напруги можливо утворення ділянок щільного шару між електродами з малим електричним опором. Це призводить до короткого замикання і локального підвищення температур при яких спостерігається вихід рідкої золи на поверхню часток та їх агломерацію. Тобто процес нагріву у ЕКШ становиться неможливий.

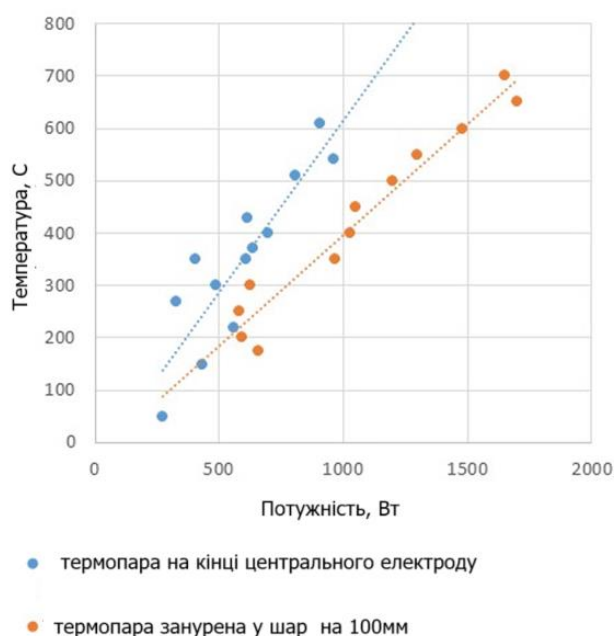


Рисунок 3.8. Температура киплячого шару в залежності від потужності та розташування термопари.

3.2.3. Результати експериментальних досліджень електричного опору бінарної суміші природного графіту і карбіду кремнію.

Результати дослідження бінарних сумішей в установці з робочим простором 58 мм (рис. 3.6) наведені в табл. 3.5.

З ростом вмісту карбіду кремнію електричний опір підвищувався (рис.3.9) згідно степеневій залежності. При складі 10% графіту + 90% SiC процес нагріву припинився, шар перетворився у діелектрик. Величина опору згідно залежності склала 1495 Ом.

Відомий механізм електричної провідності киплячого шару [8, 9, 93] рис.3.10 пов'язаний з утворенням ланцюжків електропровідності, які постійно утворюються та розриваються. При підвищенні порозності шару, як це було при турбулентному режимі роботи, кількість ланцюжків знижувалася і відповідно підвищувався електричний опір. Аналогічно при використанні бінарних сумішей наявність діелектричних часток приводить до зменшення цих ланцюжків електропровідності. Отже, одним з основних показників, які визначають зміну електропровідності, є не масове співвідношення складових бінарної суміші, а співвідношення кількості часток кожного матеріалу, які утворюють ланцюжки.

Для оцінки кількості часток природного графіту було прийнято, що частки представляють собою круглі лусочки, які мають середньоарифметичний діаметр, розрахований відповідно до ситовому аналізу. Товщина лусочок прийнята 20 мкм відповідно до даних [94]. Відповідно кількість часток у графіту складає:

$$n_{\text{гр}} = \frac{m_{\text{гр}}}{\rho_{\text{гр}}} \cdot \frac{4}{\pi \cdot d_{\text{гр}}^2 \cdot h_{\text{гр}}}, \quad (3.4)$$

де $n_{\text{гр}}$ – кількість часток графіту,

$m_{\text{гр}}$ – маса графіту у бінарній суміші, кг

$\rho_{\text{гр}} = 2000 \text{ кг/м}^3$ – густина графіту,

$d_{\text{гр}}$ – середній радіус лусочок графіту, м,

$h_{\text{гр}}$ – середня товщина лусочок графіту, м.

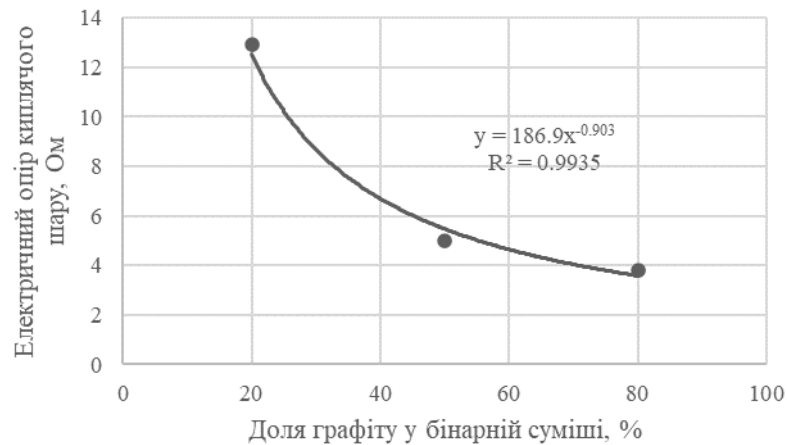


Рисунок 3.9. Залежність електричного опору киплячого шару від складу бінарної суміші графіт + карбід кремнію

Таблиця 3.5. Результати дослідження питомого електричного опору бінарної суміші графіт + карбід кремнію

Склад бінарних сумішей	Температура, °C	Сила струму, А	Напруга, В	Витрати аргону, л/хв	Опір шару, Ом	Питомий опір шару, Ом _м
Графіт (табл.3.2)	20 -100	17,5	80	15	4,57	0,253
80% графіту, 20% SiC	100	9	80	10	8,89	0,492
	350	15	80	16	5,33	0,295
	700	26	100	20	3,85	0,213
50% графіту, 50% SiC	100	9	80	10	8,89	0,492
	350	16	120	17,5	7,5	0,415
	800	24	120	20	5	0,277
20% графіту, 80% SiC	100	4,5	160	10	35,5	1,97
	350	13	200	10	15,4	0,851
	700	15,5	200	15	12,9	0,714
10% графіту, 90% SiC	20	-	-	-	-	-

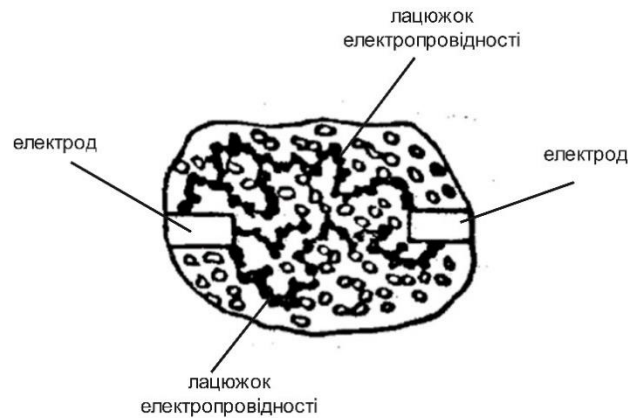


Рисунок 3.10. Механізм електропровідності киплячого шару [93].

Кількість часток карбіду кремнію оцінювали виходячи з припущення що вони мають форму шару, відповідно кількість часток карбіду кремнію складає

$$n_{\text{ккр}} = \frac{m_{\text{ккр}}}{\rho_{\text{ккр}}} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{ккр}}}{2}\right)^3}, \quad (3.5)$$

де $n_{\text{ккр}}$ – кількість часток карбіду кремнію;

$m_{\text{ккр}}$ – маса карбіду кремнію у бінарній суміші, кг;

$\rho_{\text{гр}} = 3120 \text{ кг/м}^3$ – густина карбіду кремнію;

$d_{\text{ккр}}$ – середній радіус часток карбіду кремнію.

Результати розрахунків відношення часток графіту і карбіду кремнію для різних масових співвідношень бінарної суміші що використані у експериментальному дослідженні наведено в таблиці 3.6. При цьому $d_{\text{ккр}} = 160 \text{ мкм}$, $d_{\text{гр}} = 288 \text{ мкм}$.

Отже, граничне значення співвідношення часток провідник / діелектрик складає 5,4.

Результати "гарячих" випробувань суміші SiC(70%) + графіт (30%) на камерній установці представлені в табл. 3.7 та на рис. 3.11.

Таблиця 3.6 Відношення часток графіту і карбіду кремнію для різних масових співвідношень бінарної суміші

Масова доля графіту у бінарній суміші, %	10	20	30	40	50	80
Співвідношення часток графіту та карбіду	2,4	5,4	9,3	14,5	21,7	86,9

Таблиця 3.7 Результати "гарячих" випробувань електричного опору бінарної суміші SiC (70%) + графіт (30%)

Витрати аргону, л/хв	Сила струму, А	Напруга, В	Питомий електричний опір, Ом м	Температура шару, °С
25	25-26	94	3.69	20
20	30-34	92	2.88	400
16	29-32	92	2.97	500
12	27-28	91-92	3.33	600
11	31-34	91-93	2.83	700
10	27-30	90-92	3.19	800
9	34-36	90-92	2.60	900
9	80-82	31	0.38	1000
9	51- 53	28.5	0.55	888
11	48-50	28.5	0.58	850
12	40-41	22.5	0.56	838
12	33	19.5	0.59	800
13	32-33	19.4	0.60	750
13	31-32	19.8	0.61	700
16	29-30	20	0.68	650
18	25-26	20.7	0.81	600

Аналіз результатів показав, що електричний опір псевдозрідженого шару під час пуску знаходиться в межах 2,5-3,5 Ом. Коливання опору в процесі нагріву є наслідком ручного регулювання витрати аргону при зміні температури. Зменшення витрати газу не встигало за підвищенням температури шару.

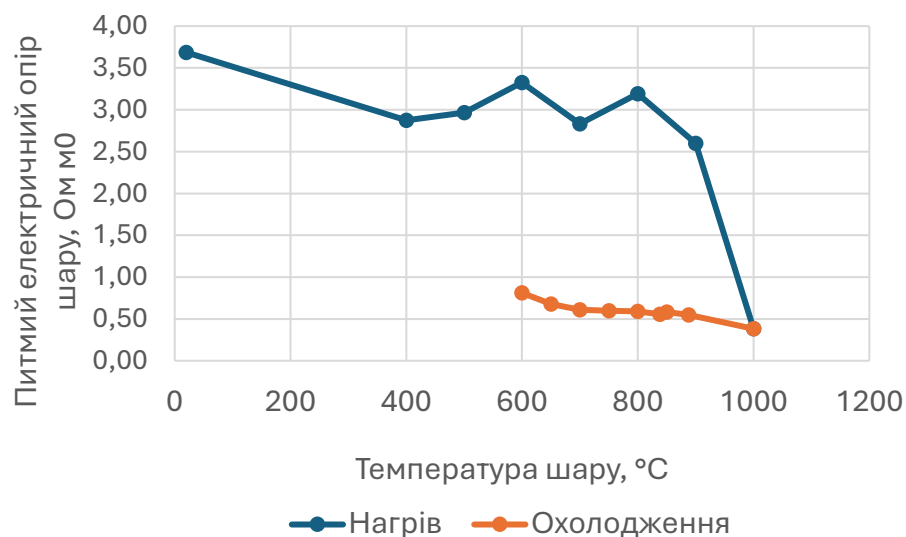


Рисунок 3.11. Залежність питомого електричного опору киплячого шару бінарної суміші від температури.

При досягненні температури $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ спостерігалось різке зменшення опору псевдозрідженого шару у 8-10 разів. Відповідно, різко змінювалися параметри струму і напруги. Подальше охолодження псевдозрідженого шару до 600°C показало, що зниження опору відбувалося за іншою кривою (рис. 3.10 - червона крива). Це пов'язано з хімічними процесами (відновленням оксидних плівок на поверхні частинок SiC) і перехід діелектрика до напівпровідника.

Зменшення долі графіту менш 30% привело до різкого підвищення опору шару та унеможливило проведення його нагріву. Проведення розрахунків співвідношення часток графіту і карбіду кремнію з використанням залежностей (3.4-3.5) з врахуванням $d_{\text{кр}} = 160\text{мкм}$, $d_{\text{гр}} = 338\text{мкм}$. Результати розрахунків наведено у таблиці 3.8, з якої свідчить, що граничне значення співвідношення часток графіт/карбід кремнію складає 5-6. Зменшення цього співвідношення унеможливорює використовувати нагрів у ЕКІІІ.

Таблиця 3.8 Співвідношення часток графіту і карбіду кремнію для різних масових співвідношень бінарної суміші для досліджень в камерній установці

Масова доля графіту у бінарній суміші, %	10	20	30
Співвідношення часток графіту та карбіду	1,7	3,8	6,5

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.

1. Вперше при нагріві в ЕКШ експериментально підтверджено нерівномірний розподіл електричного опору по висоті шару. Величина питомого опору підвищується по мірі занурення у шар з його поверхні. Нерівномірність питомого опору по висоті шару зменшується з підвищенням температури. Різниця у розподілі потужності пов'язана з нерівномірністю електричного опору по висоті шару може призвести до перепаду температур по висоті шару і може досягати декілька десятків градусів.

2. Експериментально на гарячій моделі доведено неможливість нагріву у ЕКШ фракцій графіту малих розмірів у турбулентному режимі кипіння, що пов'язано значним ростом електричного опору киплячого шару на один два порядки. Необхідність підвищення напруги між електродами приводить до пробоїв газу та виникнення дуг і зупинення процесу нагріву.

3. Вперше експериментально досліджено нагрів бінарної суміші природний графіт + карбід кремнію у ЕКШ. Визначено величини питомого електричного опору шару в залежності від температури. Отримано величину температури $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ при якій спостерігалось різке зменшення опору псевдозрідженого шару у 8-10 разів пов'язане з відновленням оксидної плівки на частках SiC.

4. Вперше запропоновано показник, який визначає електропровідність бінарних сумішей, співвідношення кількості часток провідник / діелектрик. Експериментально доведено що граничне співвідношення, при якому можливий нагрів у ЕКШ для суміші природний графіт + карбід кремнію, складає 5-6.

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ ЕКШ

4.1. Методика визначення емісії парникових газів при рафінуванні природного графіту та отриманні штучного графіту у печах ЕКШ.

Основні фактори, що визначають викиди парникових газів, пов'язані з урахуванням усіх етапів технологічного процесу одержання графіту анодної якості та якістю інвентаризації даних щодо використання енергоносіїв та інших матеріальних ресурсів.

Технологічні схеми виробництва природного і штучного графіту відрізняються у різних авторів. Наприклад, під час оцінки виробництва штучного графіту часто не враховують фінішну стадію його підготовки, розмелювання, класифікацію та нанесення покриття. Нижче наведено технологічні схеми отримання природного та штучного графіту анодної якості, що були одержані на основі аналізу технологічних схем [37-39, 41, 42, 95, 109] і використовувались під час дослідження.

Технологічну схему отримання природного графіту анодної якості, що базується на існуючій технології, яка використовується на китайських підприємствах [39, 41, 42, 95], наведено на рисунку 4.1 а. Вона включає такі основні етапи: видобуток руди, збагачення з використанням флотації, сферонізація, очищення, нанесення покриттів (коатинг). Особливість даної схеми полягає в тому, що очищення графіту проводиться після сферонізації, яка забезпечує вихід сферичного графіту на рівні 40% від вихідного[42]. Це значно знижує викиди на етапі очищення.

Технологічна схема виробництва штучного графіту ґрунтується на наявних технологіях виробництва електродної продукції в печах Аченсона або Кастнера.

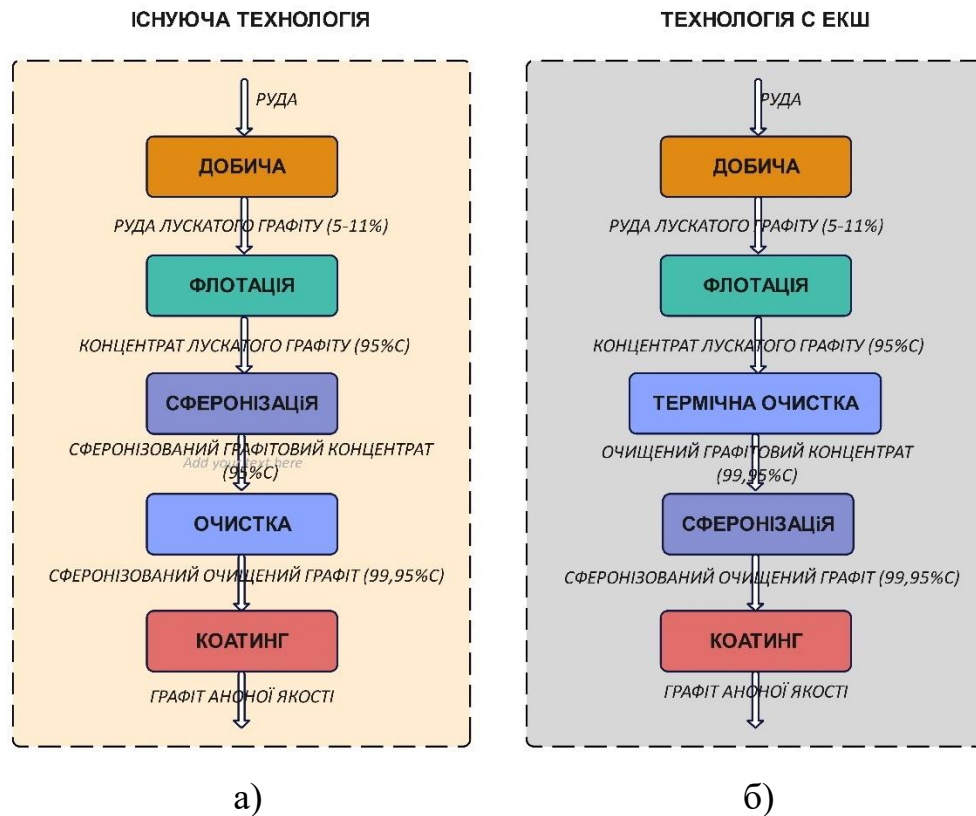


Рисунок 4.1. Технологічні схеми виробництва природного графіту анодної якості

Схема (рис. 4.2а) заснована на даних, наведених у роботах [39, 41, 42, 95]. Послідовність технологічних операцій містить наступні стадії: кальцинація зеленого нафтового коксу в обертовій печі з опаленням природного газу або електрокальцинаторі, подрібнення кальцинованого коксу та змішання зі сполучною речовиною (пеком), пресування заготовок та їх випал у багатокамерних печах, графітизація при температурі 2800-3000°C, подрібнення і фінішна обробка графіту. Емісію, пов'язану з виробництвом нафтового коксу і кам'яновугільного пеку, визначено на основі робіт [95-98]. У них наведено дані про викиди парникових газів під час коксування вугілля з урахуванням його видобутку і транспортування [95], а також під час видобутку і переробки нафти [97, 98]. Величина

питомих викидів CO_2 для пеку склала $5,06 \text{ кг CO}_2/\text{кг пеку}$, а для зеленого нафтового коксу $0,55 \text{ кг CO}_2/\text{кг коксу}$.

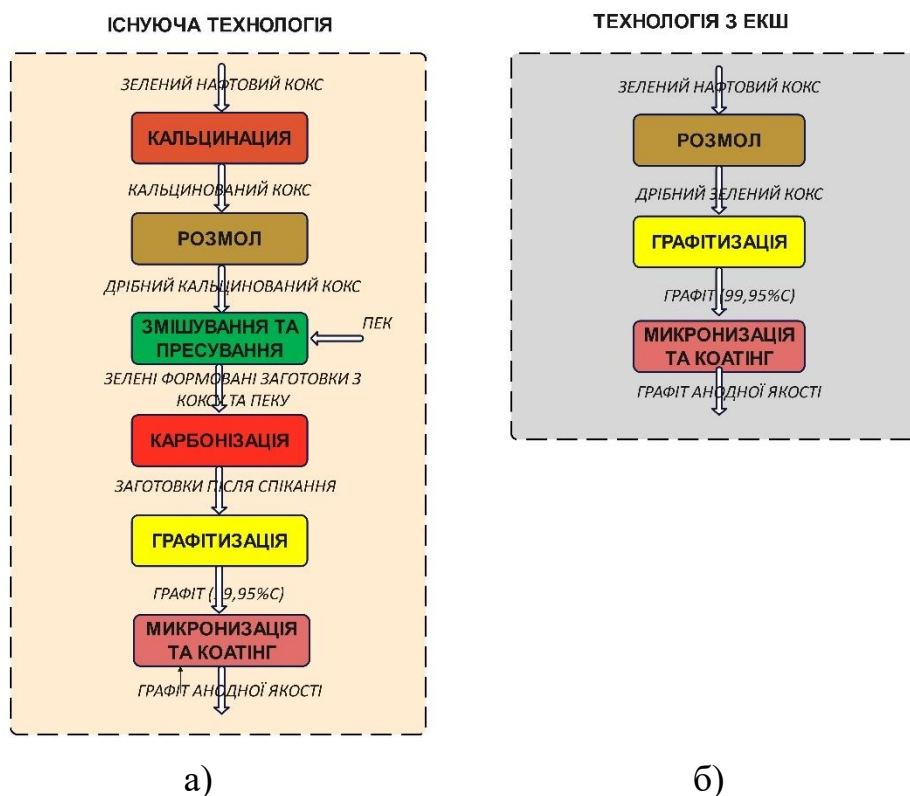


Рисунок 4.2. Технологічні схеми виробництва штучного графіту анодної якості.

Використання технології електротермічного киплячого шару змінює технологічні схеми очищення природного графіту (рис. 4.1б) і штучного графіту (рис. 4.2б).

Термічне очищення природного графіту в електротермічному киплячому шарі може бути проведене за розміру частинок понад 200 мкм . Отже, етап очищення проводиться до мікронізації та сферонізації, оскільки гранулометричний склад сферонізованого графіту практично на порядок менший за необхідний розмір частинок для ЕКШ. У зв'язку з цим, весь обсяг природного графіту піддається термічному очищенню, а послідовність технологічних операцій набуває такого порядку: видобуток руди, її збагачення з використанням флотації, термічне очищення, сферонізація, нанесення покриттів.

На відміну від природного графіту технологія графітизації та очищення штучного графіту змінюється докорінно завдяки термічній обробці нафтового коксу в киплячому шарі з розмірами частинок понад 200 мкм без добавок пеку. Отже, виключаються енергоємні операції кальцинації зеленого коксу, формування зелених заготовок і їх випал у багатоканальних печах. А весь процес зводиться до подрібнення зеленого коксу, його графітації в печах з електротермічним киплячим шаром і фінішною обробкою очищеного графіту (мікронізацією і нанесенням покриття).

Розрахунок викидів парникових газів проводили на основі витрат енергії на кожній технологічній сходинці, які наведені у відкритому доступі [23, 37-39, 41, 99, 100]. Основним енергоносієм, що використовується при виробництві графіту анодної якості є електроенергія. Тому визначення викидів парникових газів при її виробництві повинні бути як можливо точніші. Наступний розділ присвячений вирішенню саме цього завдання.

4.1.1 Розрахунок викидів парникових газів при виробництві електроенергії в Україні.

Розрахунки проводилися для умов виробництва електроенергії в Україні [99]. При визначенні питомих викидів парникових газів у виробництві електричної енергії необхідно враховувати наступні фактори: структуру виробництва електроенергії в Україні щодо долі теплових, ядерних та гідро електростанцій, види палива та його якість, що використовуються на теплових електростанціях, технологічні витрати електроенергії під час її транспортування від станцій до споживача, питомі витрати палива на виробництво електроенергії:

$$E_{ee} = k_{тр} \cdot k_{тес} \cdot \left[d_{бу} \cdot (e_{CO_2}^{бу} + GWP_{CH_4} \cdot e_{CH_4}^{бу} + GWP_{N_2O} \cdot e_{N_2O}^{бу}) + d_{пг} \cdot (e_{CO_2}^{пг} + GWP_{NO_2} \cdot e_{CH_4}^{пг} + GWP_{N_2O} \cdot e_{N_2O}^{пг}) \right] b_{ee}, \quad (4.1)$$

де $k_{тр}$ – коефіцієнт, що враховує технологічні витрати електроенергії під час її транспортування;

$k_{\text{ТЕС}}$ – коефіцієнт, що враховує частку виробництва електроенергії на теплових станціях в Україні;

$e_{\text{CH}_4}^{\text{бу}}, e_{\text{CH}_4}^{\text{пг}}$ – питома емісія метану при спаленні вугілля і природного газу відповідно, гCH₄/кг у.п.;

$e_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{бу}}, e_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{пг}}$ – питома емісія NO₂ при спаленні вугілля і природного газу відповідно, гNO₂/кг у.п.;

$e_{\text{CO}_2}^{\text{бу}}, e_{\text{CO}_2}^{\text{пг}}$ – питома емісія CO₂ при спаленні вугілля і природного газу відповідно, гCO₂/кг у.п.;

$d_{\text{бу}}, d_{\text{пг}}$ – доля вугілля і природного газу при виробництві електричної енергії на ТЕС;

$b_{\text{еє}}$ – питомі витрати палива при виробництві електроенергії на теплових електростанціях в Україні, г у.п./(кВт·год);

$\text{GWP}_{\text{CH}_4}, \text{GWP}_{\text{NO}_2}$ – коефіцієнти приведення викидів N₂O₂ і CH₄ до CO₂ еквіваленту (Global Warming Potential), дорівнює 21 та 310 відповідно.

Структура виробництва електроенергії в Україні (табл. 4.1) свідчить, що частка теплових електростанцій у сумарному виробництві енергії становила за останні роки 29-36%. Саме використання викопного палива на ТЕС пов'язано з викидами парникових газів при виробництві електроенергії в Україні. Викиди парникових газів на атомних і гідроелектростанціях, сонячних та вітрових станціях на два порядки менші за теплові станції.

За даними [101] питомий викид парникових газів на атомних станціях становить 2-6 гCO₂/(кВт·год), а на гідроелектростанціях 4-7 гCO₂/(кВт·год). Тому в подальшому викидами парникових газів від атомних і гідроелектростанцій та станцій ВДЕ нехтували. Отже, можна вважати, що тільки близько третини спожитої електроенергії в умовах України призводить до емісії парникових газів. Це враховується при обчисленні питомої емісії парникових газів шляхом введення коефіцієнта $k_{\text{ТЕС}} = 0,29-0,36$.

Технологічні витрати електроенергії під час її транспортування від станцій до споживача за останні роки склали 11-12% [102]. Отже, коефіцієнт, що

враховує технологічні витрати, складає $k_{\text{тр}} = 1,11-1,12$.

Структура споживання палива на ТЕЦ і ТЕС в Україні [12] свідчить, що 93-94% палива становить вугілля, інша частина – природний газ. Отже, в розрахунках прийнято: $d_{\text{вуг}} = 0,94$, а $d_{\text{пг}} = 0,06$.

Таблиця 4.1 – Структура виробництва електроенергії в Україні
у 2020-2021рр [99-100]

Тип електростанцій	АЕС	ТЕС та ТЕЦ	ГЕС та ГАЕС	ВДЕ
Частка у загальному виробництві електроенергії, %	52,1- 55,1	29,3- 35,2	5,1-6,7	8,2-8,5

Питомі витрати палива на виробництво електроенергії на ТЕС (табл. 4.2) перевищують розрахункові (322-340 г у.п./(кВт·год)). Це пов'язано з експлуатацією енергоагрегатів зі зниженим навантаженням, а також фізичним зносом обладнання. В розрахунках прийнято $b_{\text{е}} = 404$ г у.п./(кВт·год).

Таблиця 4.2 – Питома витрата палива на виробництво електроенергії
[99,100]

Роки	2008	2016	2017	2018
Питомі витрати палива на виробництво електроенергії, г у.п./(кВт·год)	401,9	403,7	402,6	404,7

Питома емісія CO_2 при спаленні вугілля і природного газу визначалася розрахунковим шляхом з використанням стандартних методик розрахунку спалення палива [104]. При розрахунках було враховано недопал палива у відповідності до рекомендацій [104]. Результати розрахунків питомих показників емісії парникових газів в Україні при виробництві електроенергії в табл. 4.3.

Таблиця 4. 3 – Питомі показники емісії CO₂, N₂O и CH₄ при спаленні палива на теплових станціях України

Вид палива	Емісія CO ₂ г/кг у.п.	Емісія CH ₄ г/кг у.п.	Емісія N ₂ O г/кг у.п.
Вугілля	2527-3018	0,029	0,041

На основі проведених розрахунків E_{ee} питомі викиди парникових газів під час вироблення електроенергії прийнято 0,339 кгCO₂/(кВт·год), а спалюванні природного газу - 1,92 кгCO₂/м³.

4.2. Порівняльний аналіз емісії парникових газів при виробництві графіту анодної якості.

Розрахунки викидів парникових газів на етапах сферонізації та очищення за традиційною технологією та технологією з використанням ЕКШ ґрунтуються на даних наведених у [42, 100], які наведені в табл. 4.4. Емісія на етапах видобутку руди, флотації та коатингу залишилися незмінними за винятком зниження емісії під час використання електроенергії в умовах України порівняно з Китаєм. Зміна послідовності технологічних операцій сферонізації та очищення змінили не тільки прямі витрати енергоносіїв, а й також кількість оброблюваного матеріалу на кожній технологічній стадії (рис. 4.3).

Таблиця 4.4 Інвентаризація використання енергоносіїв і матеріалів на стадіях сферонізації та очищення природного графіту

Технологія	Традиційна технологія [42]		Технологія ЕКШ [42, 100]	
Технологічна стадія	Сферонізація, на тонну графітового концентрату після флотації	Хімічне очищення, на тонну очищеного сферонізованого графіту	Термічне очищення, на тонну очищеного графіту	Сферонізація, на тонну очищеного сферонізованого графіту
Споживання енергії				
Електроенергія, кВт·г/т	2100	305	2300	2100
Дизельне паливо, кг/т	0,415	0,249		0,415
Природний газ, МДж/т		1050		
Використовувані матеріали				
Графітовий концентрат (95%С), кг/т	2220		1100	
Графітовий концентрат (99,95%С), кг/т				2220
Сферонізований графіт, кг/т		1130		
Фтористоводнева кислота, кг/т		180		
Соляна кислота, кг/т		200		
Азотна кислота кг/т		100		
Вода, м ³ /т		25		
Вапно кг/т		400		

Відходи				
Графітовий дріб'язок, кг/т	1215			1215
Водяна пара, кг/т		320,1		
Стічні води, м ³ /т		24,8		
Промислові відходи кг/т	0,25	917	100	



Рисунок 4.3. Кількість сировини на кожній технологічній стадії для виробництва 1т графіту анодної якості з природного графіту.

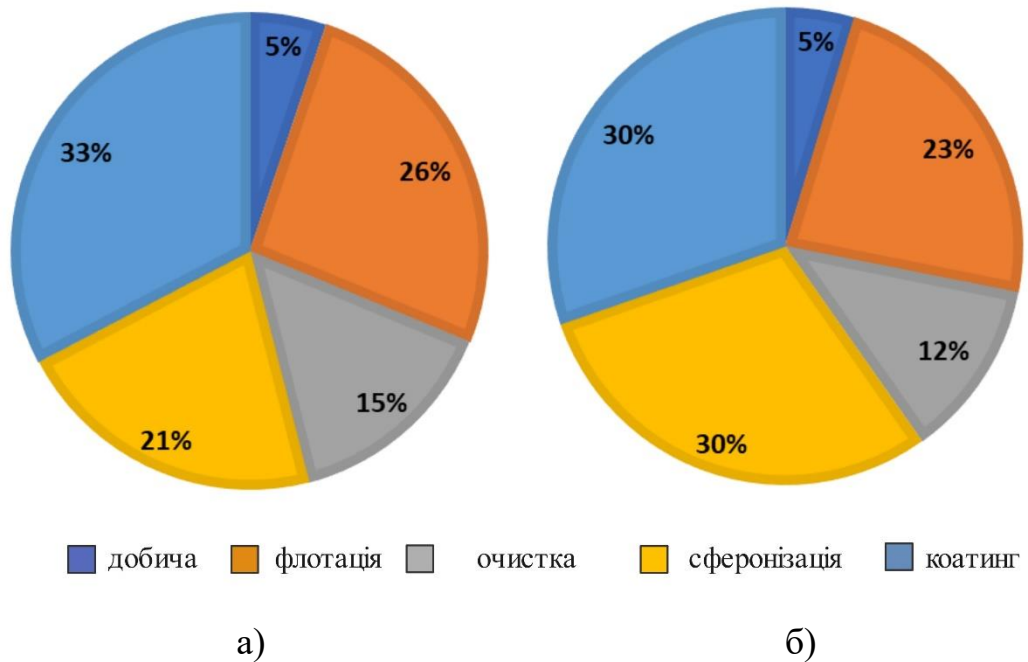


Рисунок 4.4 Структура викидів парникових газів за технологічними етапами: а) традиційна технологія з хімічним очищенням; б) технологія з термічним очищенням з використанням ЕКШ.

Кількість сферонізованого матеріалу значно зросла при переході на термічне очищення, при цьому видобуток вихідної графітової руди та її флотація дещо знизилися.

Результати розрахунків показали, що питомі викиди парникових газів у перерахунку на CO_2 за традиційною технологією стосовно умов України становлять $5494 \text{ кгCO}_2/\text{т}$ графіту анодного класу, аналогічний показник для технології з використанням термічного очищення з ЕКШ становив $5934 \text{ кгCO}_2/\text{т}$ графіту. Структуру викидів для обох технологій представлено на рис. 4.4.

Отримані результати підтверджують висновок [40], що основний вплив на структуру й абсолютне значення викидів парникових газів має емісія, пов'язана з використанням електроенергії.

Використання ЕКШ для термічного очищення природного графіту замість хімічного показали, що емісія парникових газів практично залишається на одному рівні. Однак повністю виключається використання кислот і вапна. У результаті значно (близько 10 разів) знижується необхідність очищення води і кількість промислових відходів, які потребують переробки та захоронення.

Під час аналізу викидів парникових газів виробництва штучного графіту було проаналізовано чотири варіанти технології, представлені в табл. 4.5. Відрізняються технології агрегатами кальцинації (обертові печі, електрокальцинатори) і графітації (піч Аченсона, піч Кастнера, піч ЕКШ). Джерела інвентаризації для цих технологій вказані в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 Інвентаризація енергоносіїв під час виробництва штучного графіту

№ техно- логії	Технологічні ланцюжки	Питоме споживання природного газу, ГДж/т	Питоме споживання електроенергії, кВт·год/т	Частка виходу при- датної продукції, %, [106]
1	Кальцинація в обертовій печі [100, 107].	6,07	-	78
	Подрібнення [105]	-	25	97
	Змішування і пресування	-	-	99
	Випал [108]	4,5	-	92
	Графітація в печі Аченсона [100, 107]	-	6425	95
	Коатинг [42]	-	4550	99
2	Кальцинація в обертової печі [100, 107]	6,07	-	78
	Розмелювання [105]	-	25	97
	Змішування і пресування	-	-	99
	Випал [108]	4,5	-	92
	Графітація в печі Кастнера [100, 107]	-	3575	95

	Коатинг [42]	-	4550	99
3	Кальцинація в електрокальцинаторі [100, 107]	-	1392	90
	Розмелювання [105]	-	25	97
	Змішування і пресування	-	-	99
	Випал [108]	4,5		92
	Графітація в печі Кастнера [100, 107]		3575	95
	Коатинг [42]		4550	
4	Подрібнення [23]		52	97
	Графітація в печі з ЕКШ [100, 23]		2300	90
	Коатинг [42]		4550	99

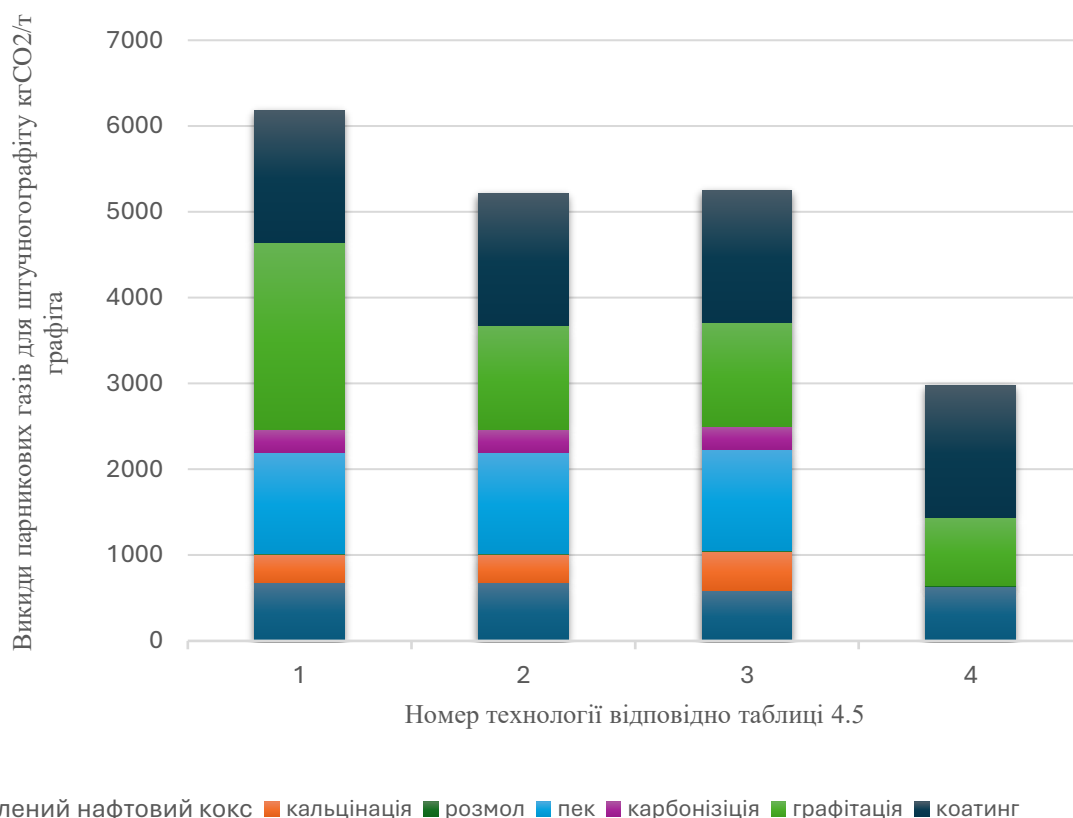


Рисунок 4.5. Викиди парникових газів під час виробництва штучного графіту (номери технологій відповідають табл. 4.5).

У розрахунках енерговитрати та викиди парникових газів на фінішному етапі обробки (коатинг) було прийнято аналогічно коатингу сферонізованого природного графіту [40]. Енергозатрати на стадії розмелювання прийняті за літературними даними для систем розмелювання вугілля [105]. Енергозатрати при змішуванні нафтового коса і пеку, а також пресування зелених заготовок невраховувалися через відсутність даних. Результати розрахунків емісії CO₂ для чотирьох технологій представлено на рис. 4.5.

Значне зниження викидів пов'язане зі зменшенням енергоспоживання під час використання технології ЕКШ порівняно з наявними процесами графітації в печах Аченсона і Кастнера (рис. 4.6), а також завдяки виключенню стадій).кальцинації та випалу. Крім цього, зниження викидів обумовлюється зменшенням

непрямих викидів, пов'язаних зі споживанням сировинних матеріалів - нафтового коксу і пеку (рис. 4.7).

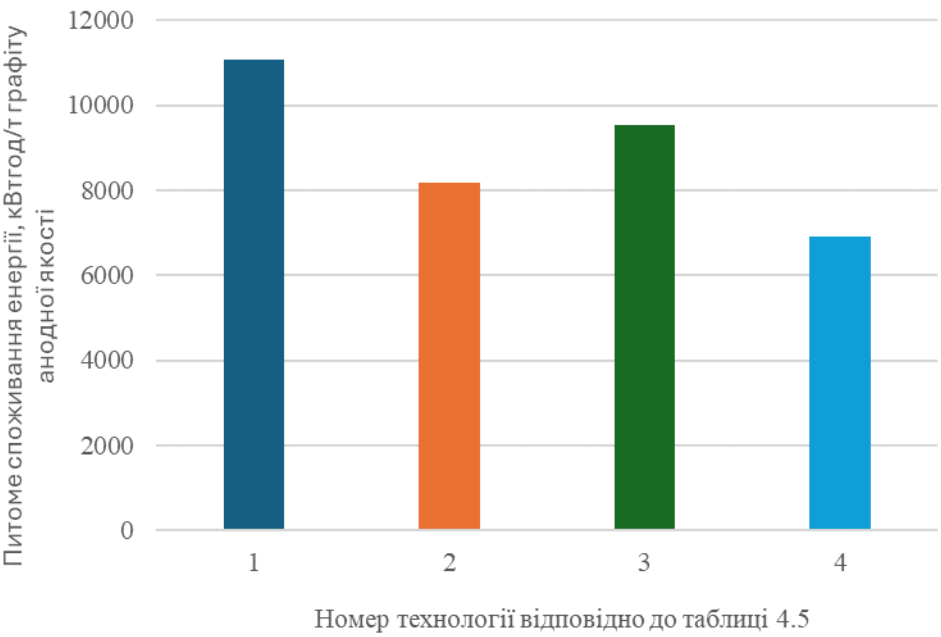


Рисунок 4.6 Питома витрата електроенергії під час виробництва штучного графіту

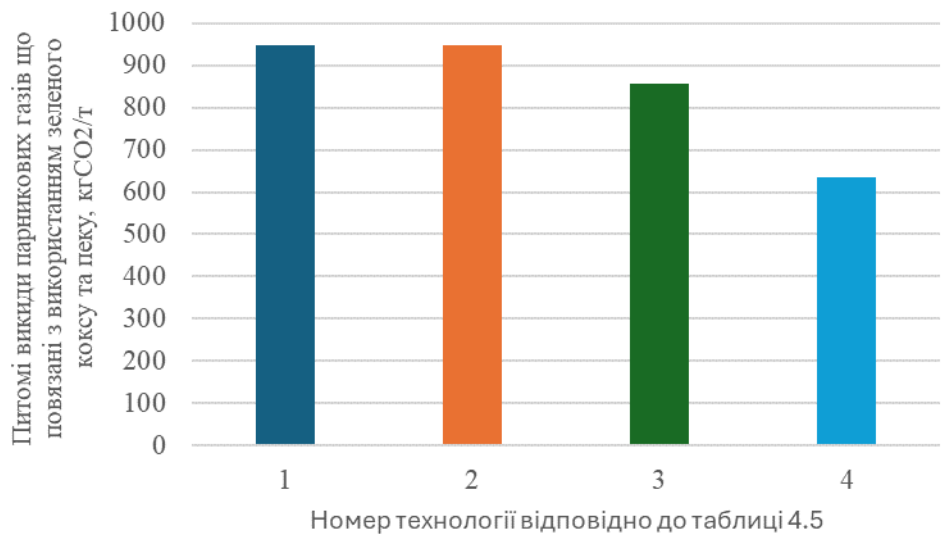


Рисунок 4.7. Питомі викиди парникових газів, пов'язані з використанням нафтового коксу та пеку.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.

1. На основі розрахунку викидів парникових газів при виробництві графіту анодного класу для умов України показано, що технологія використання ЕКШ для очищення природного графіту та графітизації штучного графіту є конкурентоспроможною з точки зору величини питомих викидів парникових газів.

2. При виробництві природного графіту використання термічного очищення з ЕКШ замість хімічного емісія парникових газів практично залишається на одному рівні. Різниця становить не більше 8%, що можна порівняти з точністю обчислень. Одночасно повністю виключається використання кислот і вапна. У результаті знижується майже у 10 разів необхідність очищення стічних вод і кількість промислових відходів, що потребують переробки та захоронення.

3. Виробництво штучного графіту анодної якості в печах ЕКШ дає змогу знизити викиди парникових газів на 40-50% порівняно з традиційними технологіями графітації у печах Аченсона і Кастнера. Ефект досягається за рахунок зниження енергоспоживання і споживання сировинних ресурсів.

4. Порівняння величини викидів парникових газів для природного і штучного графіту не зовсім коректне, тому що рівень інвентаризації викидів для природного графіту значно детальніший, порівнюючи з даними щодо штучного графіту. Проте можна говорити, що порядок величин емісії CO₂ для графіту анодної якості на основі природного та штучного графіту збігаються.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ АГРЕГАТИВ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ
ТЕРМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ ЕКШ

5.1. Конструкція енергоефективних агрегатів для виробництва штучного графіту.

Особливість технології виробництва штучного графіту полягають у необхідності витримки, яка по даним розділу 2 складає 50-60 хвилин для антрациту Донецького басейну. Піч з електротермічним киплячим шаром відноситься до прохідних однокамерних агрегатів яким притаманні значна різниця у часі обробки часток матеріалу, що пов'язана з проскакуванням матеріалу до вивантаження без витримки [110, 111]. В режимі «ідеального витіснення» час перебування часток у шарі складає

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{G_{\text{ш}}}{G_{\text{пр}}}, \quad (5.1)$$

де $\tau_{\text{ср}}$ – середній час перебування матеріалу у шарі, с,

$G_{\text{ш}}$ – маса матеріалу у киплячому шарі, кг,

$G_{\text{пр}}$ – продуктивність печі ЕКШ, кг/с.

63,2% часток перебувають в шарі менш $\tau_{\text{ср}}$ [110,111]. При цьому розбіг по часу перебування підвищується при малому часі переходу від завантаження до вивантаження. У печах з ЕКШ як правило завантаження матеріалу відбудеться з верху на киплячий шар, а вивантаження на рівні газорозподільчої решітки. Отже, час переходу визначається вертикальною швидкістю переміщення часток у шарі.

Розрахунки на основі залежностей вертикальної швидкості часток у киплячому шарі [112] показали, що час транспортування від поверхні шару до газорозподільчої решітки при висоті шару 1 м складає від декількох секунд до декількох десятків секунд в залежності від числа псевдозрідження (рис. 5.1). Отже, використання режиму термообробки у класичному безперервному ре-

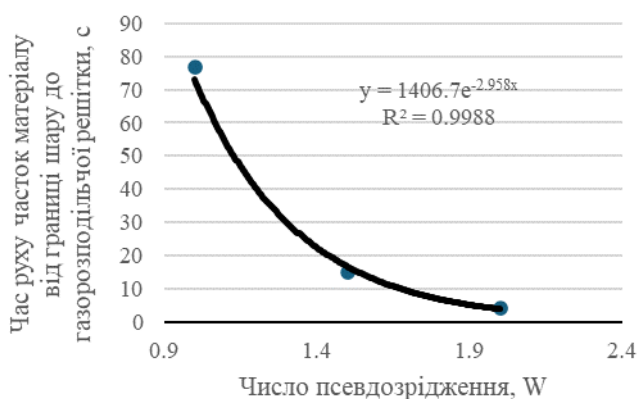


Рисунок 5.1. Залежність часу руху часток за висотою киплячого шару від числа псевдозрідження: висота шару 1 м, середній діаметр часток штучного графіту 0,5 мм, температура шару 3000°C, газ азот.

жимі роботи печі ЕКШ не забезпечить стабільності якості штучного графіту.

Тому вирішення цього завдання можливо при використанні так званого дискретно безперервного режиму роботи [113], який включає три стадії: завантаження, витримки та вивантаження. При цьому кількість матеріалу що завантажується/вивантажується складає невелику частину від маси шару, що забезпечує надійну роботу електротермічного киплячого шару при виході рідких злових відкладень на поверхні часток. Відповідно до результатів отриманих у розділі 2 вплив виходу рідкої золи нівелюється при нагріві матеріалу вище 2100°C. Тобто кількість завантаження холодного матеріалу до печі з ЕКШ не повинна зменшити температуру шару менш ніж 2100°C. Так при обробці шару масою 1 т при температурі 3000°C кількість завантажуваного матеріалу не повинна перевищувати 250 кг, тобто одну чверть від ємності печі.

Такий режим забезпечить якість готового продукту, бо забезпечить

необхідний термін витримки всіх часток, що знаходяться у шарі. При цьому цикл обробки матеріалу буде складати:

- завантаження сировини до печі – 5 хв,
- витримка при заданій температурі – 50хв,
- вивантаження готового матеріалу – 5 хв.

Отже, повний цикл обробки складає 65 хв, а продуктивність печі 230 кг/год, що є занадто малим показником. Її підвищення можливо за рахунок збільшення ємності печі, так при збільшенні ємності до 2 т відповідно вдвічі зросте продуктивність. Однак такий шлях обмежений. Це пов'язано з обмеженнями організації роботи електротермічного киплячого шару: підвищенням нерівномірності розподілу джерел теплоти, по радіусу робочого простору та його висоті, що приводить до зростання нерівномірності температурного поля.

Іншим шляхом підвищення продуктивності печей ЕКШ для видобутку штучного графіту є роз'єднання процедур нагріву та витримки матеріалу при постійній температурі. Тобто нагрів та витримку проводити в різних елементах печі [114] (рис. 5.2).

Запропонована конструкція печі ЕКШ включає традиційну робочу камеру з центральним електродом та графітовою футерівкою (бічним електродом) де відбувається нагрів сировини у електротермічному киплячому шарі. Додатково піч має камеру витримки, яка знаходиться між газорозподільною решіткою та холодильником готової продукції. Отже, робочий цикл складається з наступних етапів:

- завантаження матеріалу у робочий простір – 5 хв,
- нагрів та витримка у робочому просторі – 10...20 хв,
- вивантаження матеріалу з камери витримки – 5 хв.

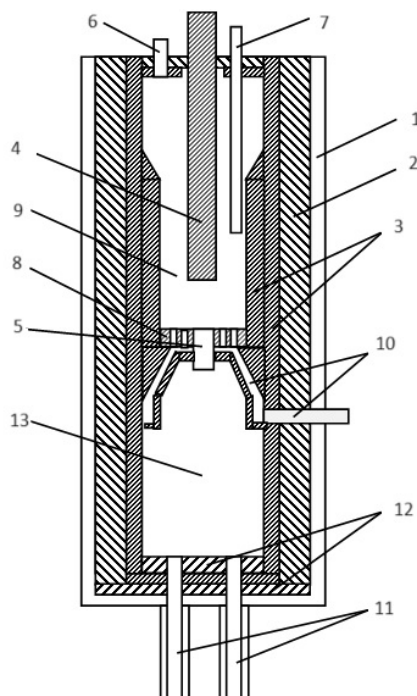


Рисунок 5.2. Схема печі ЕКШ з роздільними нагрівом і витримкою матеріалу: 1 - корпус, 2 - теплова ізоляція, 3 - графітове футерування, 4 - центральний електрод, 5 - випускна труба обробленого матеріалу, 6 - труба для завантаження сировини, 7 - газохід відхідних газів, 8 - газорозподільна решітка, 9 - робоча камера, 10 - подавання інертного газу, 11 - охолодильник готового продукту, 12 - теплова ізоляція, 13 - камера витримки.

Процес витримки супроводжується транспортуванням матеріалу по висоті камери витримки під дією сили тяжіння. Це процес «ідеального витіснення» тому час переміщення з часом витримки. Отже, цикл обробки зменшується майже вдвоє, і відповідно підвищується продуктивність.

5.2. Конструкція енергоефективних агрегатів для рафінування природного графіту.

Печі ЕКШ для рафінування природного графіту працюють у

безперервному режимі, бо не потребують додаткової витримки. Аналіз їх теплового балансу [23] (рис. 5.3) показав, що основним джерелом підвищення енергетичної ефективності роботи печей є використання вторинного теплового ресурсу – теплоти готового продукту.



Рисунок 5.3. Структура теплового балансу печі ЕКШ, % [23]

Особливістю утилізації теплових ВЕР є не можливість контакту очищеного матеріалу з металевими теплообмінними поверхнями та «грязним» проміжним теплоносієм. Доцільним на наш погляд є використання високого температурного потенціалу готового матеріалу, який дозволить використовувати значні теплові навантаження та зменшити розміри теплоутилізаторів.

Саме таким вимогам відповідає винахід [115] (рис. 5.4) де класична конструкція печі ЕКШ додатково має секцію теплоутилізатору, що складається з циліндричної камери псевдозрідження сировини 12 розташованої безпосередньо між газорозподільчою решіткою 9 водоохолоджуваним

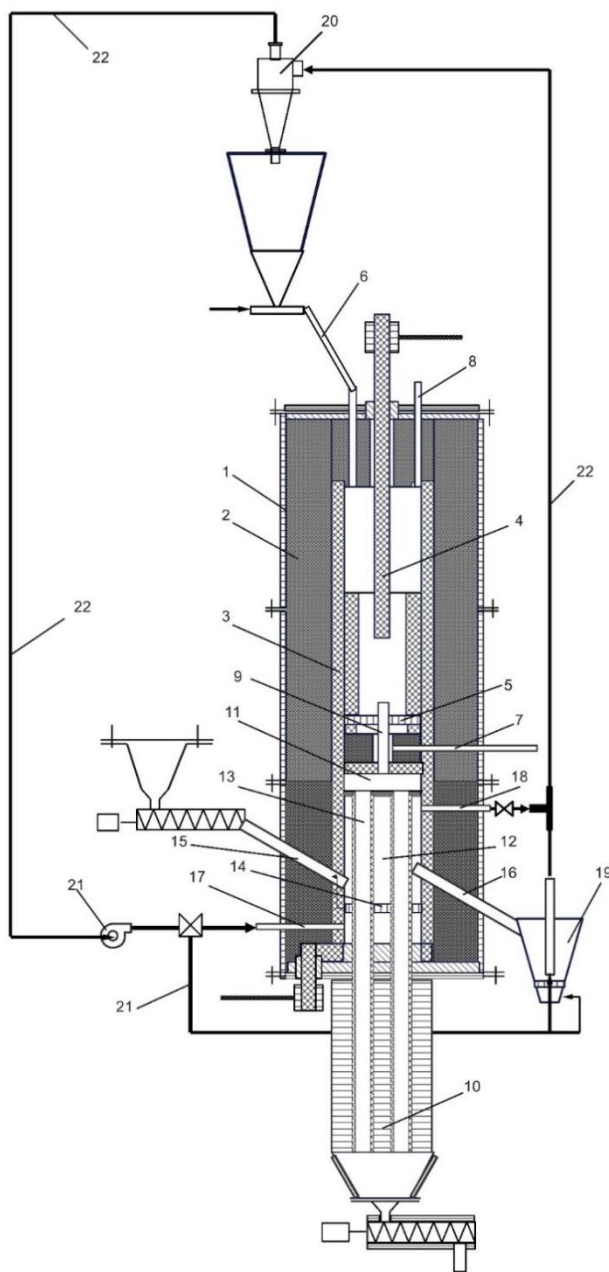


Рисунок 5.4 Схема печі ЕКШ рафінування природного графіту з утилізацією теплових ВЕР готового продукту:

1 - водоохолоджуванний корпус, 2 - теплова ізоляція, 3 - бічний електрод, 4 - центральний електрод, 5 - газорозподільча решітка, 6 - канал завантаження сировини, 7 - канал подачі інертного газу, 8 - канал відведення газів з печі, 9 - труба вивантаження обробленого матеріалу, 10 - водоохолоджуванний холодильник, 11 - камера розподілу обробленого матеріалу, 12 - камера псевдозрідження сировини, 13 - канали для сходження обробленого матеріалу, 14 - газорозподільча решітка, 15, 16 - канали для завантаження і вивантаження сировини, 17, 18 - канал подачі та видалення інертного газу, 19 - пневмопідйомник, 20 - циклон, 21 - газодувка, 22 - трубопроводи.

холодильником обробленого матеріалу 10. В камері розташовані

вертикальні канали 13 по яких транспортується гарячий оброблений матеріал. В камері організований киплячий шар з сировини за рахунок подачі інертного газу через газорозподільчу решітку 14. Камера киплячого шару теплоутилізатора працює у безперервному режимі. Холодна сировина подається по каналу 15 і вивантажується по каналу 16. Періодично нагріта сировина за допомогою пневмопідйомника 19 і циклону 20 подається до витратного бункера печі. Інертний газ циркулює по трубопроводах 22 за допомогою газодувки 21.

В камері киплячого шару теплоутилізатору відбувається нагрів сировини за рахунок теплообміну від гарячих труб, по яких транспортується матеріал. У верхній частині камери основний вид теплообміну – випромінювання, у нижній частині - теплообмін до киплячого шару який складається з випромінювання та конвекції. Для аналізу ефективності роботи теплоутилізатора на основі киплячого шару сировини було проведено математичне моделювання одного теплообмінного модуля що включає один канал для сходу обробленого матеріалу (рис. 5.5).

Розглядається стаціонарний режим роботи теплоутилізатора. Канал для транспортування гарячого графіту має дві зони зовнішнього теплообміну. Верхню зону з теплообміном випромінюванням, нижню – з теплообміном до киплячого шару сировини.

При вирішенні завдання зовнішнього теплообміну було прийнято наступні припущення:

- система теплообміну замкнена та має три поверхні теплообміну: зовнішня поверхня каналу для транспортування матеріалу – 1, поверхня киплячого шару – 2, поверхня теплової ізоляції верхньої частини теплоутилізатору;
- всі поверхні мають рівномірну температуру;
- поверхня теплової ізоляції – адіабатна;
- газова середовище -діатермічна;
- всі поверхні теплообміну є сірими.

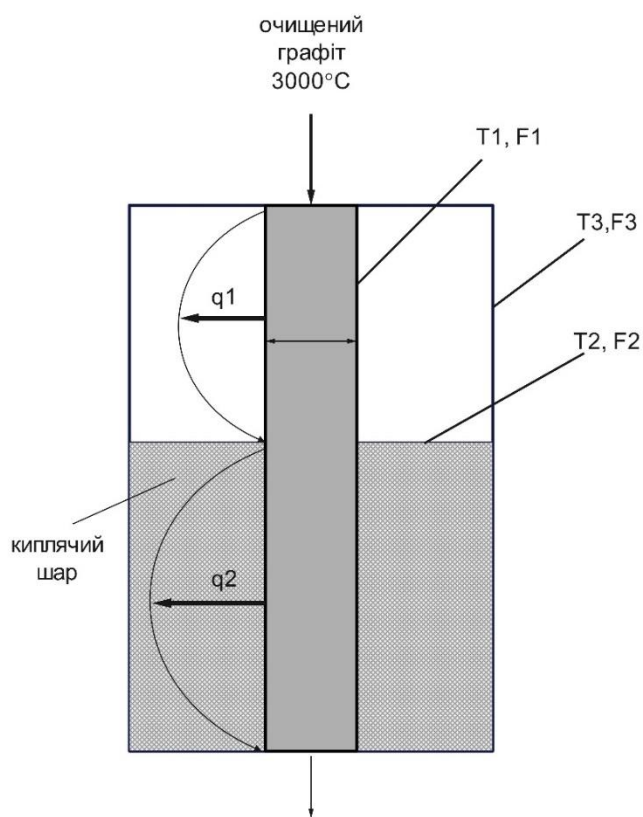


Рисунок 5.5. Розрахункова схема теплообмінного модулю теплоутилізатора

Отже, для визначення результуючих теплових потоків з зовнішньої поверхні каналу для транспортування матеріалу та поверхні киплячого шару використано метод сальдо [116].

$$q_i^{\text{рез}} = \left(\sum_k^3 E_{\text{еф}}^k \cdot \varphi_{i-k} - E_{\text{еф}}^i \right), \quad (5.1)$$

де $q_i^{\text{рез}}$ – щільність результуючого теплового потоку i -тої поверхні теплообміну, Вт/м²,

$E_{\text{еф}}^i$ - щільність ефективного теплового потоку випромінювання i -тої

поверхні теплообміну, Дж/м²,

φ_{i-k} – кутовий коефіцієнт випромінювання з i -тої поверхні теплообміну на k – ту поверхню.

Значення ефективних теплових потоків отримано з розв'язання системи рівнянь, що пов'язують потік ефективного випромінювання і температуру поверхні

$$E_{\text{еф}}^1 - (1 - \varepsilon_1) \cdot [E_{\text{еф}}^2 \cdot \varphi_{1-2} + E_{\text{еф}}^3 \cdot \varphi_{1-3}] = \varepsilon_1 \cdot \sigma_0 \cdot T_1^4, \quad (5.2)$$

$$E_{\text{еф}}^2 - (1 - \varepsilon_2) [E_{\text{еф}}^1 \varphi_{2-1} + E_{\text{еф}}^3 \varphi_{2-3}] = \varepsilon_2 \sigma_0 T_2^4, \quad (5.3)$$

$$0 = F_3 [E_{\text{еф}}^1 \varphi_{3-1} + E_{\text{еф}}^2 \varphi_{3-2} + E_{\text{еф}}^3 \varphi_{3-3} - E_{\text{еф}}^3] \quad (5.4)$$

Система рівнянь замикається співвідношеннями кутових коефіцієнтів що відображають їх властивості замикання та взаємності

$$\varphi_{1-1} = 0; \varphi_{1-2} + \varphi_{1-3} = 1 \quad (5.5)$$

$$\varphi_{2-2} = 0; \varphi_{2-1} + \varphi_{2-3} = 1 \quad (5.6)$$

$$\varphi_{3-1} + \varphi_{3-2} + \varphi_{3-3} = 1 \quad (5.7)$$

$$\varphi_{1-2} F_1 = \varphi_{2-1} F_2; \varphi_{1-3} F_1 = \varphi_{3-1} F_3; \varphi_{3-2} F_3 = \varphi_{2-3} F_2 \quad (5.8)$$

Значення кутових коефіцієнтів обчислювали на основі співвідношення площ теплообмінних поверхонь, що приймають участь у теплообміні випромінюванням (рис. 5.5).

Теплообмін в нижній зоні каналу транспортування матеріалу (рис. 5.5) розраховували відповідно до рекомендацій [117] за залежністю

$$q_2 = (\alpha_{\text{вип}} + \alpha_{\text{ш}}) \cdot [T_{\text{гр}}(R_{\text{гр}}^{\text{зов}}, \tau) - T_{\text{ш}}], \quad (5.9)$$

де q_2 щільність теплового потоку від каналу транспортування матеріалу до киплячого шару сировини(друга частина рис. 5.5) , Вт,

$\alpha_{\text{вип}} = 7,3\sigma_0\varepsilon_1\varepsilon_2T_2^3$ – коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням [117],
Вт/(м²К),

$\alpha_{\text{ш}}$ – коефіцієнт тепловіддачі від поверхні до киплячого шару, що дорівнює 300-400 Вт/(м²·К) [117],

$T_{\text{гр}}(R_{\text{гр}}^{\text{зов}}, \tau)$ – температура зовнішньої поверхні графітової труби – каналу для транспортування матеріалу, К,

$T_{\text{ш}}$ – температура киплячого шару сировини, К,

$R_{\text{гр}}^{\text{вн}}, R_{\text{гр}}^{\text{зов}}$ – внутрішній та зовнішній радіуси графітової труби – каналу для руху матеріалу, м.

Внутрішня задача охолодження обробленого матеріалу що рухається у щільному шарі по рекомендаціям [118] може розглядатися як задача охолодження нескінченного циліндру з зовнішньою графітовою трубою. Загальна постановка задачі у цьому випадку складається з наступних рівнянь:

$$\frac{\partial T_{\text{м}}}{\partial \tau} = \frac{\lambda_{\text{м}}(T_{\text{м}})}{c_{\text{м}} \cdot \rho_{\text{м}}} \cdot \left(\frac{\delta^2 T_{\text{м}}}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta T_{\text{м}}}{\delta r} \right), \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial T_{\text{гр}}}{\partial \tau} = \frac{\lambda_{\text{гр}}(T_{\text{гр}})}{c_{\text{гр}} \cdot \rho_{\text{гр}}} \cdot \left(\frac{\delta^2 T_{\text{гр}}}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta T_{\text{гр}}}{\delta r} \right). \quad (5.11)$$

Граничні умови:

$$-\lambda_{\text{гр}} \cdot \frac{\delta T_{\text{гр}}}{\delta r} = -\lambda_{\text{м}} \cdot \frac{\delta T_{\text{м}}}{\delta r}; r = R_{\text{гр}}^{\text{вн}}, \quad (5.12)$$

$$-\lambda_{\text{гр}} \cdot \frac{\delta T_{\text{гр}}}{\delta r} = q_1^{\text{рез}}; r = R_{\text{гр}}^{\text{зов}}; H = H_{\text{надш}} \quad (5.13)$$

$$-\lambda_{\text{гр}} \cdot \frac{\delta T_{\text{гр}}}{\delta r} = (\alpha_{\text{вип}} + \alpha_{\text{ш}}) \cdot [T(R_{\text{гр}}^{\text{зов}}, \tau) - T_{\text{ш}}], r = R_{\text{гр}}^{\text{зов}}; H = H_{\text{ш}} \quad (5.14)$$

$$\lambda_m = \left(1 - \frac{1 - \beta}{\frac{1}{1 - \lambda_{гр}/A} + \frac{2}{3}} \right) A, \quad (5.15)$$

$$A = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{8}{3} \cdot d_m \cdot T_m + \lambda_{газ}$$

де $T_m, T_{гр}$ – температура матеріалу та графітової труби – каналу для його транспортування, К;

λ_m, c_m, ρ_m – коефіцієнт теплопровідності, питома теплоємність та густина, матеріалу що охолоджується, Вт/мК, Дж/кг·К, кг/м³;

$\lambda_{гр}, c_{гр}, \rho_{гр}$ – коефіцієнт теплопровідності, питома теплоємність та густина графіту, Вт/мК, Дж/кгК, кг/м³;

$H_{надш}, H_{ш}$ – висота надшарового простору (рис. 5.5), висота киплячого шару, м;

β – прозність шару;

$\lambda_{газ}$ – коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/м·К.

Залежність ефективної теплопровідності шару враховує перенос теплоти теплопровідністю у матеріалі, газі та радіаційну складову, що обрана за рекомендаціями [119-121].

Система рівнянь 5.1-5.15 вирішувалася методом кінцевих різниць з застосуванням неявна схема розрахунку з урахуванням залежностей коефіцієнтів теплопровідності від температури. Процес руху матеріалу та відповідних змін у часі враховувалась шляхом прив'язки кроку за часом до вертикальної координати відповідно до рівняння

$$G_{пр} \cdot \rho_m = \frac{\pi \cdot R_{гр}^{вн}}{\tau} H \quad (5.16)$$

Метою чисельних досліджень було визначення можливості реалізації

запропонованої схеми утилізації ВЕР з використанням киплячого шару сировини (рис. 5.4). При моделюванні розглядався один з чотирьох модулів теплообміну, які працюють одночасно. Для розрахунків було прийнято наступні вихідні дані :

- продуктивність одного модуля 250 кг/год (1 т/год для всієї печі ЕКШ),
- початкова температура матеріалу 3000°C,
- температура киплячого шару 500°C,
- матеріал природний графіт з середнім діаметром часток 200 мкм,
- інертний газ азот,
- коефіцієнт тепловіддачі від каналу транспортування матеріалу до киплячого шару дорівнює $400 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$,
- висота киплячого шару 0,5 м,
- Висота камери теплоутилізатора 1 м.

Результати розрахунків наведені на рис. 5.6, з якого слідує що середньомасова температура матеріалу зменшується на 800°C, що забезпечує підігрів сировини з витратою 250 кг/год до 500-700°C з урахуванням теплових втрат з теплоутилізатора.

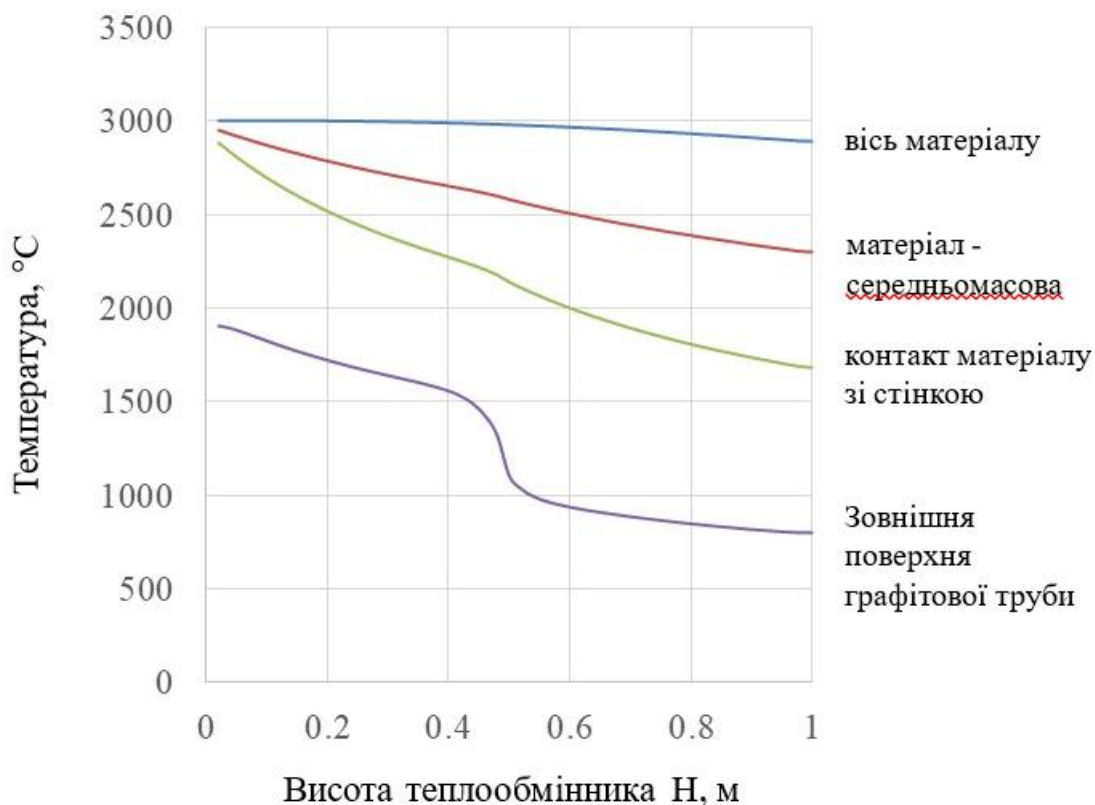


Рисунок 5.6. Розподіл температур матеріалу та зовнішньої поверхні уздовж висоти H за умов зовнішнього охолодження у киплячому шарі.

Отже, утилізація теплоти готового продукту при підігріві сировини на 500-700°C забезпечує зменшення витрат електроенергії при рафінуванні природного графіту на 15 – 23 %. Крім того використання теплоутилізатора дозволить реалізувати спосіб роботи печі ЕКШ з підігрівом сировини [122], що забезпечить підвищення надійності роботи обладнання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.

1. На основі експериментальних даних що до процесу графітації антрациту Донецького басейну запропоновано дискретно непереривні режими термічної обробки вуглецевої сировини та конструкцію печі ЕКШ для їх реалізації, які забезпечують необхідну якість готового продукту та підвищення продуктивності удвічі.

2. Запропоновано конструкцію печі з теплоутилізацією теплоти готового продукту і підігрівом сировини з використанням теплообмінника киплячого шару без вторинного забруднення очищеного графіту. Шляхом математичного моделювання доведено, що використання теплоутилізатора забезпечить підігрів сировини до 500 - 700°C та дозволить зменшити енерговитрати на 15 -23% при рафінуванні природного графіту.

ВИСНОВКИ

1. Основний напрямок модернізації промисловості пов'язаний з переходом до зеленої економіки і спрямований на заміну викопного палива на водневе паливо, зелену та ядерну електроенергію. Це, в першу чергу, стосується високотемпературних процесів у хімічній та металургійній галузі. Одним з перспективних напрямків цієї модернізації є використання електротермічного киплячого шару, де виділення теплової енергії та технологічний процес відбуваються безпосередньо у його об'ємі. Також до перспективних напрямків відносяться процеси конверсії та піролізу метану з використанням каталізаторів, процеси рафінування природного графіту та отримання штучного графіту, які розглянуті у дисертації.

2. Одним з перспективних напрямків використання електротермічного киплячого шару є заміна викопного палива у процесах каталітичної конверсії та піролізу природного газу з метою отримання бірюзового водню. Саме ЕКШ дозволить масштабувати ці процеси при використанні електроенергії. Однак для широкого впровадження цих технологій необхідно отримання надійних даних щодо використання бінарних сумішей каталізаторів та електропровідних часток у ЕКШ, що дозволить визначити основні електричні характеристики шару та параметри робочого простору обладнання.

3. Зниження викидів парникових газів можливо за рахунок використання ЕКШ для термічного рафінування природного графіту та отримання штучного графіту анодної якості з вмістом вуглецю 99,95%. Створення ефективних агрегатів для реалізації цих процесів потребують визначення технологічних параметрів термічної обробки з урахуванням особливостей ЕКШ: шоківий нагрів часток матеріалу, обмежений термін витримки. Для визначення цих параметрів та уточнення процесів рафінування та графітації необхідно створення лабораторних високотемпературних печей, що відповідають умовам нагріву у ЕКШ.

4. Ефективність використання ЕКШ для рафінування і графітації вуглецевих матеріалів обумовлюється можливістю термічної обробки часток з гранулометричним складом менш 200 мкм. Це дозволить значно розширити можливість впровадження ЕКШ у промисловість. Тому завдання дослідження ЕКШ для часток малих розмірів є актуальним завданням.

5. Розвиток високотемпературних процесів (2500-3000°C) у ЕКШ пов'язаний з необхідністю використання великої кількості електроенергії, що призводить до зростання експлуатаційних та капітальних витрат і зниження конкурентоспроможності ЕКШ технології. Зниження витрат можливо за рахунок використання вторинних теплових енергоресурсів і в першу чергу теплоти готового продукту. Відомі схеми утилізації ВЕР мають низьку ефективність та значні капітальні і експлуатаційні витрати. Отже, вирішення цього завдання є актуальним.

6. В процесі створення нових технологій та їх впровадження у промисловість потребують аналізу їх впливу на навколишнє середовище та порівняння з конкуруючими технологічними процесами з використанням підходів Life Cycle Assessment. Одним з ключових елементів якого є оцінка викидів парникових газів. Отже, для розвитку високотемпературної технології рафінування природного графіту та отримання штучного графіту у ЕКШ необхідно проведення оцінки екологічної ефективності цього процесу.

7. На основі аналізу розподілу температур у вуглецевих композитів малої густини розроблено інноваційну конструкцію камерної високотемпературної печі (3000°C), що забезпечує моделювання термічної обробки у ЕКШ з швидкістю нагріву не менш 1000°C/хв.

8. Вперше проведено дослідження графітації антрациту Донецького вугільного басейну під час шокowego нагрівання, характерного для термічного оброблення в печах з електротермічним киплячим шаром. Було встановлено, що попередня кальцинація антрациту за температури 1000-1100°C не впливає на зміну його структури під час термічної обробки.

Дослідження впливу тривалості витримки антрациту в діапазоні температур 1500-3000°C дали змогу визначити кінетичні характеристики процесу графітації під час шокowego нагрівання: експоненціальний коефіцієнт $A = 1.79$, уявна енергія активації $E_a = 103.85$ кДж/моль. На основі отриманих даних визначено параметри роботи печі ЕКШ що забезпечить ступінь графітації, характерну для штучного графіту традиційних марок ($DOG > 93\%$): тривалість витримки $\tau = 55-60$ хв та температури нагріву 3000°C.

9. Вперше досліджено процес рафінування природного графіту в умовах шокowego нагрівання, характерного для печей з ЕКШ. Основними факторами, що визначають якість готового продукту, є температура обробки, перепад температур у реакторі, видалення парів мінеральної складової прекурсорів.

Якість готового продукту забезпечується видаленням не тільки основних золоутворювальних елементів Si, Al, Fe, Mg, а й оксидів металів з малим вмістом у золі Ti, W, V. Саме їхній вміст у прекурсорі визначає параметри роботи печей ЕКШ, що забезпечать вміст вуглецю не менш 99,95%: температура обробки 2800 -3000°C, термін обробки 5-10хв.

10. Вперше на основі аналізу фізико-хімічних процесів при термічному рафінуванні вуглецевих матеріалів сформульовані вимоги до реалізації періодичного чи безперервного процесу у високотемпературних печах. Процес рафінування пов'язаний з виходом на поверхню частинок розплавів їхньої мінеральної частини, що призводить до їхньої агломерації та неможливості переміщення щільного шару частинок. У зв'язку з цим можлива реалізація періодичного процесу рафінування із зовнішнім обігрівом або нагрівання вуглецевого матеріалу в контейнерах, що переміщуються. Реалізація всіх вимог до безперервного термічного очищення вуглецевих матеріалів (рівномірне нагрівання прекурсорю, видалення возгонів з робочої камери без повторної конденсації) характерна для реакторів з електротермічним киплячим шаром.

11. Вперше при нагріві у ЕКШ експериментально підтверджено нерівномірний розподіл електричного опору по висоті шару. Величина питомого

опору підвищується по мірі занурення у шар з його поверхні. Нерівномірність питомого опору по висоті шару зменшується з підвищенням температури. Різниця у розподілі потужності пов'язана з нерівномірністю електричного опору по висоті шару може призвести до перепаду температур по висоті шару і може досягати декілька десятків градусів.

12. Експериментально на гарячій моделі доведено неможливість нагріву у ЕКШ фракцій графіту малих розмірів у турбулентному режимі кипіння, що пов'язано зі значним ростом електричного опору киплячого шару на один два порядки. Необхідність підвищення напруги між електродами приводить до пробойів газу та виникнення дуг і зупинення процесу нагріву.

13. Вперше експериментально досліджено нагрів бінарної суміші «природний графіт + карбід кремнію» у ЕКШ. Визначено величини питомого електричного опору шару в залежності від температури. Отримано величину температури $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ при якій спостерігається різке зменшення опору псевдозріженого шару у 8-10 разів, пов'язане з відновленням оксидної плівки на частках SiC.

14. Вперше запропоновано показник, який визначає електропровідність бінарних сумішей - співвідношення кількості часток провідник/діелектрик. Експериментально доведено що граничне співвідношення при якому можливий нагрів у ЕКШ для суміші «природний графіт + карбід кремнію» складає 5-6.

15. На основі розрахунку викидів парникових газів при виробництві графіту анодного класу для умов України показано, що технологія використання ЕКШ для очищення природного графіту та графітизації штучного графіту є конкурентоспроможною з точки зору зменшення викидів парникових газів.

При виробництві природного графіту використання термічного очищення з ЕКШ замість хімічного емісія парникових газів практично залишається на одному рівні. Одночасно повністю виключається використання кислот і вапна. У результаті знижується майже у 10 разів необхідність очищення стічних вод і кількість промислових відходів, що потребують переробки та захоронення.

Виробництво штучного графіту анодної якості в печах ЕКШ дає змогу знизити викиди парникових газів на 40-50% порівняно з традиційними технологіями графітації у печах Аченсона і Кастнера. Ефект досягається за рахунок зниження енергоспоживання і споживання сировинних ресурсів.

16. На основі експериментальних даних, отриманих з процесу графітації антрациту Донецького басейну запропоновано дискретно непереривні режими термічної обробки вуглецевої сировини та конструкцію печі ЕКШ для їх реалізації, які забезпечують необхідну якість готового продукту та підвищення продуктивності удвічі.

17. Запропоновано конструкцію печі з утилізацією теплоти готового продукту і підігрівом сировини з використанням теплообмінника киплячого шару без вторинного забруднення очищеного графіту. Шляхом математичного моделювання доведено, що використання теплоутилізатора забезпечить підігрів сировини до 500 - 700°C та дозволить зменшити енерговитрати на 15 -23% при рафінуванні природного графіту у печі ЕКШ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Орловська Ю.В. , Чала В.С. , Глущенко А.В Політика ЄС щодо зеленої економіки та інновацій: Підручник: ПДАБА. 2023. 193 с.
2. Plugging in: What electrification can do for industry May 28, 2020, URL: <https://www.mckinsey.com/industries/electric-power-and-natural-gas/our-insights/plugging-in-what-electrification-can-do-for-industry> (дата звернення 15.12.2023)
3. Nuria Sánchez-Bastardo, Robert Schlögl, and Holger Ruland Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. 60 (32). P. 11855-11881 DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01679
4. Perreault, P. Boruntea, C.-R. Dhawan Yadav, H. Portela Soliño, I. Kummamuru, N.B. Combined Methane Pyrolysis and Solid Carbon Gasification for Electrified CO₂-Free Hydrogen and Syngas Production. Energies. 2023. 16. P.7316. <https://doi.org/10.3390/en16217316>
5. Кожан А.П., Богомолов В.А., Ховавко А.И., Бондаренко Б.И., Семейко К.В. Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородов в аппарате с электротермическим псевдоожиженным слоем Энерго технологии и ресурсосбережение, 2012. №2. С. 27-31
6. PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN AND GRAPHITIC CARBON FROM HYDROCARBONS Patent US 11505458 B2 Nov. 22 , 2022
7. Pocock, Geoff, Rokeby Road, Subiaco, Western Australia, Cornejo, Andrew, Rokeby Road, , Hui Tong. A process for producing hydrogen and graphitic carbon from hydrocarbons Wipo I Pct WO 2016/154666 A1 International Publication Date 6 October 2016 (06.10.2016)
8. Бородуля В. А. Высокотемпературные процессы в

електротермічному киплячому шарі. Минск: Наука и техника, 1973. 176с.

9. Забродський С.С. Високотемпературні установки з псевдозрідженим шаром: М.: Енергія, 1971. 328 с.

10. Lingfeng Zhao Purification of Engineered Graphite for Advanced Application. Stockholm, Sweden 2022 TRITA – ITM-EX 2022:416 <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1678495&dswid=6550>

11. Badenhurst, Charlotte J., Nicola J. Wagner, Bruno R.V. Valentim, Karel S. Viljoen, Ana C. Santos, and Alexandra Guedes.. Separation of Unburned Carbon from Coal Conversion Ash: Development and Assessment of a Dry Method. Coal Combustion and Gasification Products 2019. 11 (1). P. 89–96. <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-19-00002.1>.

12. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. Москва: Металлургия 1987, 176с

13. Sybir A.V., Hubynskiy M.V., Balalaiev O.K., Burchak O.V., Sukhooy K.M., Fedorov S.S., Pinchuk V.O., Hubynskiy S.M., Vvedenska T.Y. Effect of anthracite heat treatment parameters during shock heating on the properties of carbon materials. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2022. No. 5. P. 94-101 DOI:10.32434/0321-4095-2022-144-5-94-101

14. Научные основы и технологии производства термоантрацита в трубчатых вращающихся печах и электрокальцинаторах / под ред. Кутузова С. В. и Гасика М. И. - Днепр ; Запорожье : Укрграфит : Економіка, 2018. - 405 с

15. Федоров С. Високотемпературна обробка вуглецевих матеріалів в електротермічному киплячому шарі. Монографія. Дніпро: Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України. 2022. 134 с.

16. Gubynskiy, M.V., Barsukov, Igor, Gogotsi, Alexei, Fedorov, Serhii, Livitan, Mykola, Rohatgi, Upendar. Electrothermal Fluidized Bed Furnace for Thermal Treatment of Recycled Battery Wastes. American Society of Mechanical Engineers, Fluids Engineering Division (Publication) 2013 FEDSM. 1. 10.1115/FEDSM2013-16630.

17. Печі з електротермічним киплячим шаром. Конструктивні особливості А.В. Сибір, М.В. Губинський, С.С. Федоров, С.М. Губинський, О.Г. Гогоці *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 2020. № 2. С. 42-61
18. Method for heat treating carbonaceous material in a fluidized bed: pat. 4160813 US : C10B19/00/; Graphite Synthesis Co. 1979
19. Method and apparatus for heat treatment of particulates in an electrothermal fluidized bed furnace and resultant products: pat. US20050062205A1 : F27B15/10/; Superior Graphite Co.2005
20. Федоров С.С., Сибір А.В., Губинський М.В., Губинський С.М., Гогоці О.Г., Форись С.М. Дослідження процесу охолодження відхідних газів високотемпературних електротермічних печей киплячого шару. Системні технології 2020. 6 (131). DOI 10.34185/1562-9945-6-131-2020-10
21. Спосіб очищення високотемпературних газів від возгонів: пат. на корисну модель 147720 Україна. №u202006684; заявл. 16.10.2020, опубл. 09.06.2021, Бюл.№23/2021
22. Федоров С.С., Губинский М.В., Тищенко Т.А., Барсуков И.В. () Особенности процессов нагрева углеродсодержащего сырья в электротермических печах кипящего слоя. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2015. 3. С. 103-107.
23. Gubinskiy M.V., Fedorov S.S., Livitan N.V., Gogotsi A.G. Barsukov I.V., Upendra Rohathi Analysis of Energy Efficiency of Furnaces for High Temperature Treatment of Carbon Materials. *Metallurgical and Mining Industry*. 2013. 2. P. 71-76.
24. Soeren Koester, Eric Salmon, Carsten Wehling (2018) Resilient graphitic carbons from electro-thermal fluidized bed reactor. *Advances in Ceramics for Environmental, Functional, Structural, and Energy Applications: Ceramic Transactions*, 256, 53-58
25. Федоров, С. С., Сибір, А. В., Губинський, М. В., Губинський, С. М., Форись, С. М., Гогоці, О. Г., & Коваль, С. В. Дослідження режимів роботи

пілотної електротермічної печі киплячого шару продуктивністю 10 кг/год. Металургійна та гірничорудна промисловість. 2019. (3-4), С. 48-55.

26. High Temperature Laboratory Furnace URL: <https://mrf-furnaces.com/products/high-temperature-laboratory-furnace/#tab-id-2> (дата звернення 10.12.2023)

27. LABORATORY FURNACE, GRAPHITE INSULATION (LHT GR) <https://www.carbolite-gero.com/products/vacuum-furnace/laboratory-furnaces/lhtg/models/> (дата звернення 10.01.2024)

28. LINGFENG ZHAO Purification of Engineered Graphite for Advanced Application Stockholm, Sweden 2022 TRITA – ITM-EX 2022:416 <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1678495&dswid=6550> (дата звернення 03.12.2023)

29. Badenhorst, Charlotte J., Nicola J. Wagner, Bruno R.V. Valentim, Karel S. Viljoen, Ana C. Santos, and Alexandra Guedes. Separation of Unburned Carbon from Coal Conversion Ash: Development and Assessment of a Dry Method. Coal Combustion and Gasification Products. 2019.11 (1). P. 89–96. <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-19-00002.1>.

30. Sen Yang, Shuaiqing Zhang, Wei Dong and Yingkai Xia Purification mechanism of microcrystalline graphite and lithium storage properties of purified graphite Materials Research Express, Volume 9, Number 2, 025505 DOI 10.1088/2053-1591/ac513f

31. K. Shen, X. Chen, W. Shen, Z.-H. Huang, B. Liu, F. Kang, Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications, Carbon, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.062>.

32. Allah D.Jara, AmhaBetemariam, GirmaWoldetinsa, Jung YongKim Purification, application and current market trend of natural graphite: A review International Journal of Mining Science and Technology. 2019. P. 671-689

33. Губинский, М. В., Федоров, С. С., Ливитан Н. В., Хейфец Р. Г., Гогоци А.Г. Выбор аэродинамических режимов работы высокотемпературных

печей электротермического кипящего слоя. Металлургическая теплотехника: сборник трудов Национальной металлургической академии Украины. Днепропетровск. 2012. №4(19). С.55-61.

34. Pell R, Whattoff P, Lindsay J. Minviro Life Cycle Assessment (LCA), Data & Consultancy. Communications - CLIMATE IMPACT OF GRAPHITE PRODUCTION. URL: <https://www.minviro.com/communications/>. (дата звернення 15.01.2024)

35. Falcone M, Quattromini NF, Rossi C, Pulvirenti B. Life Cycle Assessment of a Lithium-Ion Battery Pack Unit Made of Cylindrical Cells. Batteries 25 лип. 2022 URL: <https://doi.org/10.3390/batteries8080076> (дата звернення 1.02.2024)

36. Gao SW, Gong XZ, Liu Y, Zhang QQ. Energy Consumption and Carbon Emission Analysis of Natural Graphite Anode Material for Lithium Batteries. Mater Sci Forum Лют. 2018 URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.913.985> (дата звернення 05.10.2023)

37. Dunn JB, James C, Gaines LG, Gallagher K. Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries Office of Scientific and Technical Information (OSTI) URL: <https://doi.org/10.2172/1172039> (дата звернення 15.01.2024)

38. Iyer R, Kelly J. Updated Production Inventory for Lithium-Ion Battery Anodes for the GREET® Model, and Review of Advanced Battery Chemistries Office of Scientific and Technical Information (OSTI) URL: <https://doi.org/10.2172/1891640> (дата звернення 15.11.2023)

39. Whattoff P, Pell R. Prospective lifecycle assessment study of northern graphite concentrate and hypothetical anode grade graphite products лют. 2022 URL: http://www.northerngraphite.com/_resources/technical-reports/Final%20Report_February2022_Updated%20and%20Reviewed.pdf?v=0.634 (дата звернення 20.12.2023)

40. Zhang QQ, Gong XZ, Meng XC. Environment Impact Analysis of

Natural Graphite Anode Material Production. Mater Sci Forum Лют. 2018
URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.913.1011> (дата звернення 15.10.2023)

41. Surovtseva D, Crossin E, Pell R, Stamford L. Toward a life cycle inventory for graphite production. J Ind Ecol 14 січ. 2022
URL: <https://doi.org/10.1111/jiec.13234> (дата звернення 5.10.2023)

42. Engels P, Cerdas F, Dettmer T, Frey C, Hentschel J, Herrmann C, Mirfabrikar T, Schueler M. Life cycle assessment of natural graphite production for lithium-ion battery anodes based on industrial primary data. J Clean Prod Лют. 2022
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130474> (дата звернення 10.09.2023)

43. IPCC - Task Force on National Greenhouse Gas Inventories
Publications - IPCC-TFI URL: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/>.(дата звернення 6.10.2023)

44. European Environment Agency EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook - 2016; URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016> (дата звернення 10.09.2023)

45. Aleksandr Kozlov¹, Yaroslav Chudnovsky¹, Mark Khinkis¹, Huajun Yuan, Mark Zak Advanced green petroleum coking cflcination in an electrothermal fluidized bed reactor EPD Congress. 2014. P45-53

46. Електротермічна піч псевдозрідженого шару: пат. на корисну модель UA100018 Україна. № u 201410167. заявл. 15.09.24; опубл. 10.07.2015, бюл. №13

47. Федоров С. С. Анализ эффективности применения высокотемпературных секционных утилизаторов теплоты с кипящим слоем. Результаты исследований. Часть I. Metallургическая и горнорудная промышленность. 2013. 3. С. 125-128.

48. Федоров, С. С. () Анализ эффективности применения высокотемпературных секционных утилизаторов теплоты с кипящим слоем. Результаты исследований. Часть II. Metallургическая и горнорудная промышленность.

2013. 4. С.107-109.

49. Vacuum furnace , Vacuum furnace range up to 3000°C - Carbolite Gero
URL: carbolite-gero.com (дата звернення 16.09.2023)

50. High temperature funaces with graphite and CFC heating element URL:
<https://www.yumpu.com/en/document/read/65014408/broschure-furnaces-english>
(дата звернення 10.10.2023)

51. Вакуумная высокотемпературная лабораторная печь LF-22-3000
URL: https://www.torr-es.ru/goods/143749599-ysokotemperaturnaya_vakuumnaya_pech_lf_s_grafitovoy_zonoy_nagreva (дата звернення 10.12.2023)

52. SIGRABOND Carbon fibre-reinforced carbon URL:<http://www.dhcarbon.co.kr> (дата звернення 10.01.2024)

53. CFC / CARBON COMPOSITE
URL:<https://www.cmcarbon.com/carbon-composite/3D%20CFC.htm>
(дата звернення 13.10.2023)

54. Properties of Carbon Fiber URL:
<https://www.clearwatercomposites.com/resources/properties-of-carbon-fiber/> (дата звернення 14.12.2023)

55. Properties of high density carbon carbon composite | C/C composite URL:
<https://www.cfccarbon.com/news/properties-of-high-density-carbon-carbon-composite-cc-composite.html> (дата звернення 18.10.2023)

56. CARBON-GRAPHITE URL:<https://www.final-materials.com/gb/134-carbon-graphite> (дата звернення 20.10.2023)

57. Graphite & Carbon
URL:<http://carbon.com.ua/produkciya/nagrevateli/> (дата звернення 22.11.2023)

58. Мармер Э.Н, Гурвич О.С., Мальцева Ф.С. Высокотемпературные материалы, М.: Металлургия. 1967, 215 с.

59. CARB®RIGID CARBON THERMAL INSULATION URL:
www.mersen.com (дата звернення 25.12.2023)

60. CFC crucible, CFC sheet, CFC bolt, CFC nuts URL: <https://www.chemshine.com/en/proinfo/63> (дата звернення 06.10.2023)
61. J. González-García, P. Bonete, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaza and R. Torregrosa-Maciá Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties *J. Mater. Chem.* 1999.9. P. 419-426
62. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи, М.: Энергия. 1977, 344с
63. Serhii Fedorov, Artem Sybir, Simon Hubinskyi, Lina Kieush, Andrii Koveria Operating Modes of the Advanced Purification Technology for Graphite Application in Lithium-Ion Batteries // Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019, Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2018, pp. 285–287 DOI: <https://doi.org/10.23939/cte2019.01.285>
64. Sybir A.V. , Fedorov S.S., Hubynskyi M.V. , Hubynskyi S.M. , Koval S.V. , Sukhyi K.M. , Foris S.M. Thermal purification of natural graphite by of high-speed heating *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2020. No. 3. P. 178-182
65. Qiu, T., Yang, Jg. & Bai, Xj. Insight into the change in carbon structure and thermodynamics during anthracite transformation into graphite. *Int J Miner Metall Mater.* 2020. 27. P.162–172 . <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1859-9>
66. Lipeng Wang, Tian Qiu, Zhimin Guo, Xiaofeng Shen, Jianguo Yang, and Yuling Wang. Changes and Migration of Coal-Derived Minerals on the Graphitization Process of Anthracite. *ACS Omega.*2021. 6 (1). P. 180-187. DOI: 10.1021/acsomega.0c04120
67. Tian Qiu, Jian-Guo Yang & Xue-Jie Bai () Investigation on microstructural changes of Anthracite during Graphitization and effect of Silica content on product crystal structure, *Energy Sources, Part A: Recovery. Utilization, and Environmental Effects.* 2021. 43:7. P. 769-782. DOI: 10.1080/15567036.2019.1632982
68. Peter J. Pappano,[†] and Harold H. Schobert Oak Ridge Effect of Natural

Mineral Inclusions on the Graphitizability of a Pennsylvania Anthracite. *Energy & Fuels*. 2009. 23. 422–428.

69. Joseph V. Atria, Frank Rusinko, Jr., and Harold H. Schobert. Structural Ordering of Pennsylvania Anthracites on Heat Treatment to 2000-2900 °C. *Energy & Fuels* 2002, 16, 1343-1347

70. John M. Andresen, Caroline E. Burgess, Peter J. Pappano, Harold H. Schobert New directions for non-fuel uses of anthracites. J.M. Andrésen et al. / *Fuel Processing Technology*. 2004. 85. P. 1373-1392

71. Mhlwazi S. Nyathi, Caroline Burgess Clifford, Harold H. Schobert Characterization of graphitic materials prepared from different rank Pennsylvania anthracites . *Fuel* . 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.003>

72. Mhlwazi S. Nyathi, Caroline Burgess Clifford, and Harold H. Schober Comparative Study on Structural Parameters of Graphitized Coal– Petroleum Co-cokes and Pennsylvania Anthracites, with Implications for Their Use dx.doi.org/10.1021/ef4023042 | *Energy Fuels* 2014, 28, 2280–2285

73. Gonzalez D., Montes-Moran M.A., Young R.J., Garcia A.B. Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite () *Fuel Processing Technology*. 2002. 79 (3). P. 245-250. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00181-9)

74. González David , Montes-Morán Miguel A. and Garcia Ana B. Graphite Materials Prepared from an Anthracite: A Structural Characterization. *Energy Fuels*. 2003. 17. 5. P.1324–1329 <https://doi.org/10.1021/ef0300491>

75. González David , Montes-Morán Miguel A. , Suárez-Ruiz Isabel and Garcia Ana B. Structural Characterization of Graphite Materials Prepared from Anthracites of Different Characteristics: A Comparative Analysis. *Energy Fuels* . 2004. 18. 2. P.365–370 <https://doi.org/10.1021/ef030144+>

76. Шулепов С.В Физика углеграфитовых материалов. V.: Металлургия.1972, 256с

77. Sybir, A., Hubynskyi, M., Fedorov, S., Hubynskyi, S., Vvedenska, T., &

Bezuglyi, V. Effect of heat shock on graphitization of Donbass anthracite. *Mining of Mineral Deposits*. 2020. 14(3). P. 43-49. <https://doi.org/10.33271/mining14.03.043>

78. Sybir A.V., Hubynskiy M.V., Balalaiev O.K., Burchak O.V., Sukhoy K.M., Fedorov S.S., Pinchuk V.O., Hubynskiy S.M., Vvedenska T.Y. Effect of anthracite heat treatment parameters during shock heating on the properties of carbon materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. No. 5. P. 94-101 DOI:10.32434/0321-4095-2022-144-5-94-101,

79. LINGFENG ZHAO Purification of Engineered Graphite for Advanced Application Stockholm, Sweden 2022 TRITA – ITM-EX 2022:416 URL: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1678495&dswid=6550> (дата звернення 20.11.2023)

80. Badenhorst, Charlotte J., Nicola J. Wagner, Bruno R.V. Valentim, Karel S. Viljoen, Ana C. Santos, and Alexandra Guedes. Separation of Unburned Carbon from Coal Conversion Ash: Development and Assessment of a Dry Method. *Coal Combustion and Gasification Products*. 2019.11 (1). P. 89–96. <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-19-00002.1>.

81. Sen Yang, Shuaiqing Zhang, Wei Dong and Yingkai Xia Purification mechanism of microcrystalline graphite and lithium storage properties of purified graphite. *Materials Research Express*. Volume 9. Number 2. 025505 DOI 10.1088/2053-1591/ac513f

82. Shen K., Chen X., Shen W., Huang Z.-H., Liu B., Kang F. Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.062>.

83. Allah D. Jara, Amha Betemariam, Girma Woldetinsa, Jung Yong Kim Purification, application and current market trend of natural graphite: A review *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019. P. 671-689

84. Семейко К.В., Ильенко Б.К., Сидоренко Н.А. Применение техники электротермического псевдоожигенного слоя для осуществления высокотемпературных технологических процессов. *Энерготехнологии и*

ресурсосбережение. 2019. № 1. С.35–44. DOI: 10.3307/etars.1.2019.03

85. Сімейко К.В. Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Національний університет «Львівська політехніка». Львів 2020. 388С.

86. Жученко О.А. Автоматизація процесів керування екструзією полімерних матеріалів в умовах зміни режимів функціонування. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.13.07 – автоматизація процесів керування. – Національний університет харчових технологій, Київ, 2013.

87. Педченко А. Ю. Теплоэлектрическое состояние печей графитирования Кастнера. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2017.

88. Лелека С. В., Панов Е. Н., Карвацкий А. Я. и др. Теплоэлектрическое состояние печей графитирования Ачесона : монография . К.: НТУУ «КПИ», 2014. 238 с

89. Malinovskii A. I., Rabinovich O. S., Borodulya V. A., Greben'kov, A. Zh. and Sidorovich A. M. Local conductivity of a fluidized bed consisting of conducting particles. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2012. Vol. 85, No. 2

90. Gupta, C.K., Sathiyamoorthy, D. Fluid bed technology in materials processing. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 528 p.

91. Тодес О.М., Цитович О.М. Аппараты с кипящим зернистым слоем. Л.: Химия . 1981, 296 с.

92. Ходунков В.П. Методы и устройства для исследования тепловых и гидродинамических процессов в дисперсных потоках. Дисертация на

соискание кандидата технических наук, Санкт Петербург 2011, 168 с.

93. Ахметов М.М. Электрокальцинаторы – печи для осуществления химико-технологических процессов. Уфа: БашНИИ НП. 1991, 69с.

94. Чайка Е.Ф, Марсяев И.Г., Платонов А.А. Графит. Оценка качества для огнеупорной промышленности Новые огнеупоры. 2016. №10. с. 9-21

95. Engels P, Kononova N, Khalid U, Cerdas F, Herrmann C. Methodology for a combined uncertainty analysis and data quality rating of existing graphite datasets in context of battery LCAs. Procedia CIRP 2022 URL: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.02.096> (дата звернення 20.09.2023)

96. Li Y, Wang G, Li Z, Yuan J, Gao D, Zhang H. A Life Cycle Analysis of Deploying Coking Technology to Utilize Low-Rank Coal in China. Sustainability. 2020 URL: <https://doi.org/10.3390/su12124884> (дата звернення 20.09.2023)

97. Open Government Program | Alberta.ca [Интернет]. EU pathway study : life cycle assessment of crude oils in a European context - Open Government; URL: <https://open.alberta.ca/publications/eu-pathway-study-life-cycle-assessment-of-crude-oils-in-a-european-context> (дата звернення 20.09.2023)

98. Szklo A., Schaeffer R. Fuel specification, energy consumption and CO2 emission in oil refineries. Energy. 2007. Vol. 32, no. 7. P. 1075–1092. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.08.008>

99. Thermal purification of natural graphite by means of high-speed heating. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2020. No. 3. P. 178–182. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-178-182>

100. Губинський М., Сибір А., Федоров С., Меркулов О., Губинський С., Коваль С. та Форись О. Оцінка зменшення викидів парникових газів при отриманні синтетичного графіту в електротермічному киплячому шарі. Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. 2022. Вип. 36. С. 455-465. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-455-465.

101. Gas Inventory Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T., and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan. 2006. Vol. 2: Energy

ergy.IPCC.47p.

URL:https://www.ipccnggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume (дата звернення 20.10.2023)

102. Вольчин І., Гапонич Л. Викиди парникових газів на українських теплових електростанціях. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2019. № 4. С. 3–12

103. Енергетична стратегія України на період до 2030 р. : Стратегія Каб. Міністрів України від 24.07.2013 р. : станом на 18 серп. 2017 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/n0002120-13#Text> (дата звернення: 16.11.2023)

104. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод). Санкт-Петербург: 1998. 257 с.

105. Експлуатаційна економічність і маневренність середніх мельниць | Углеразмольные мельницы. Электрические сети. URL: <https://leg.co.ua/arhiv/generaciya/uglerazmolnye-melnicy/Page-14.html> (дата звернення: 21.09.2023).

106. Теоретическое обоснование расходы сырьевых материалов в производстве графитовых электродов и ниппелей / Б. Дысина та ін. Вестник ЮУрГУ серия «Металлургия». 2008. Т. 8, № 10. С. 51–53.

107. UA1000399: Reduction of Greenhouse Gases Emission Due to Energy Efficiency Improvements and Waste Heat Utilization at JSC “Ukrgrafit” ЛІ: 53RCSSM4160H1VJM11JNGPLX2122OE. ЛІ: ЛІ Home. URL: <https://ji.unfccc.int/JIITLProject/DB/53RCSSM4160H1VJM11JNGPLX2122OE/details> (дата звернення 21.09.2023).

108. Пулинец И. Влияние технологических параметров процесса обжига на качество углеграфитовых заготовок. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2012. № 6. С. 59–62.

109. Semen Hubynskyi, Artem Sybir, Serhii Fedorov, Andrii Usenko1, Mykhailo Hubynskyi and Tetyana Vvedenska Analysis of changes in global warming potential during enrichment and production of battery-grade graphite using

electrothermal fluidized bed technology. V Міжнародній конференції «Нариси гірничої науки та практики 8-10 листопада 2023 року.

110. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожигения, М.: Химия. 1967, 664 с.

111. Лээну Р. О неравномерности времени пребывания частиц в кипящем слое. Известия академии наук Эстонской ССР. том XV. Серия физико-математических и технических наук. 1966. №4. С. 565-568

112. Розумов И.М. Псевдоожигение и пневмотранспорт сыпучих материалов М.: Химия. 1972, 240 с.

113. Федоров С. С., Губинский М. В., Тищенко Т. А., Barsukov Igor Особенности процессов нагрева углеродсодержащего сырья в электротермических печах кипящего слоя. Metallurgical and Mining Industry. 2015. № 3. С. 103-107.

114. Електротермічна піч псевдозрідженого шару: пат. на корисну модель 154510 Україна. №u202205016; заявл. 26.12.2022, опубл. 22.11. 2023, Бюл. №47/2023.

115. Електротермічна піч з псевдозрідженим шаром для високотемпературної обробки дисперсних вуглецевмісних матеріалів: пат. на корисну модель 156527 Україна. №u202400858; заявл. 20.02.2024, опубл. 03.07. 2024, Бюл. №27/2024.

116. Юшко С.В., Лисицова І.В. Теплообмін випромінюванням дифузних поверхонь. Харків: ХПІ. 2004, 105 с.

117. Расчеты аппаратов кипящего слоя/ под ред. И.П. Мухленов, Б.С. Сажин, В.Ф. Фролов. Л.: Химия. 1986,352с

118. Горбис З.Р. Теплообмен и гидродинамика дисперсных потоков М.: Энергия. 1970, 424с

119. Чудновский, А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Москва: Издательство физико-математической литературы. 1962, 456с.

120. Дульнев, Г. Н., Заричняк, Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия. 1974, 264с.
121. Дульнев, Г. Н., Новиков, В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. Ленинград: Энергоатомиздат. 1991, 248с.
122. Спосіб рафінування вуглецевого матеріалу у електротермічному киплячому шарі: пат. на корисну модель 142810 Україна. №u2020000678; заявл. 04.02.2020, опубл. 25.06.2020, Бюл. №12/2020.

ДОДАТОК А

Результати XRD аналізу антрациту Донецького басейну після термічної
обробки

Випробувальна лабораторія електронної мікроскопії та
рентгеноструктурного аналізу ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО
"ТОПАЗ-ТЕХНОЛОГІЯ"
АКРЕДИТОВАНА НАЦІОНАЛЬНИМ АГЕНТСТВОМ З АКРЕДИТАЦІЇ УКРАЇНИ
НА ВІДПОВІДНІСТЬ ДСТУ ISO/IEC 17025:2019
АТЕСТАТ ПРО АКРЕДИТАЦІЮ № 201705 ВІД 07.02.2022



201705
ДСТУ ISO/IEC 17025

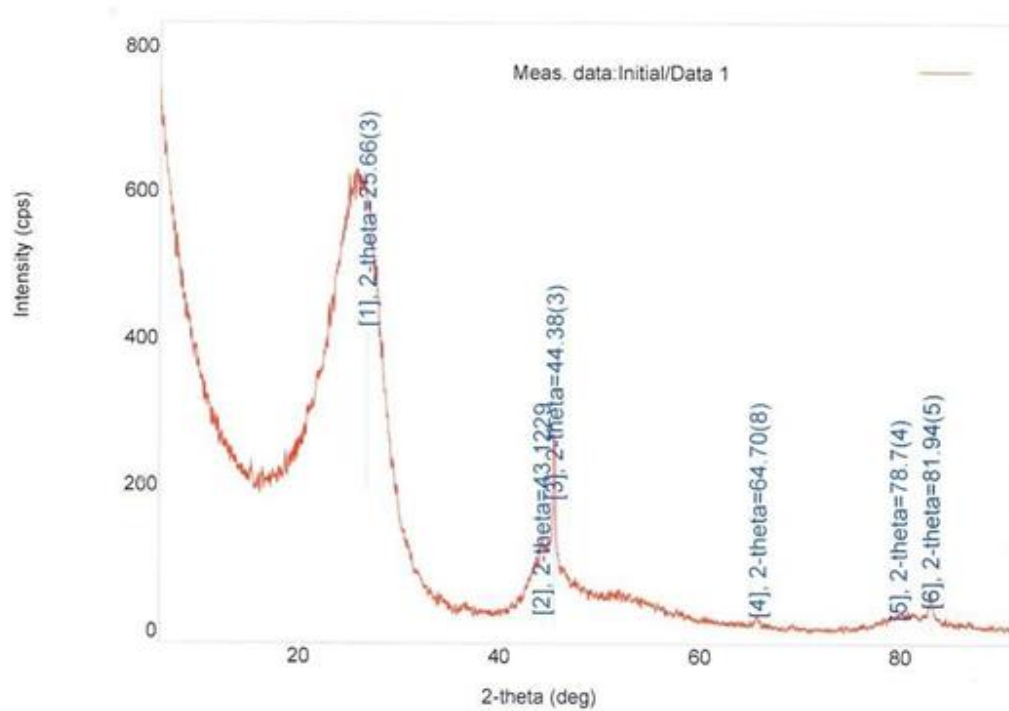
"ЗАТВЕРДЖУЮ"
Директор ТОВ
"НВП"ТОПАЗ-ТЕХНОЛОГІЯ"
Биба Є.Г.
20 р.



ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ №0142-22

Опис зразка (дата отримання)	Антрацит після теплової обробки при температурах 1500-3000 °C і тривалістю 10-30 хв
Відбір проб (акт, за наявності)	Акт відбору проб від
Вид випробувань (дата проведення)	Визначення періоду кристалічної ґратки. Якісний та кількісний фазовий аналіз.
Випробувальне устаткування	Рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV. Зав. № JD2514N. Гігрометр психрометричний ВІТ-1 Зав. № Г3340. Свідоцтво про калібрування №211221002, від 21.12.2021 р.
Нормативні документи	МВ.00.01 Методика проведення випробувань на рентгенівському дифрактометрі
Характеристика умов проведення випробувань	Температура, °C <u>23,0</u> Вологість, % <u>58,5</u>

2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ



Рентгенограма зразка «вихідний стан»

Розрахунок рентгенограми зразка «вихідний стан»

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	25.66	3.4694	Carbon(0,0,2), Graphite 2H(0,0,2)
2	43.12	2.0960	Graphite 2H(1,0,0), Lonsdaleite(1,0,0)
3	44.38	2.0392	Carbon(1,0,1), Lonsdaleite(0,0,2)
4	64.70	1.4396	Carbon(1,0,4), Graphite 2H(1,0,4)
5	78.74	1.2140	Carbon(1,1,0), Graphite 2H(1,1,0), Lonsdaleite(1,1,0)
6	81.94	1.1748	Carbon(0,0,6)

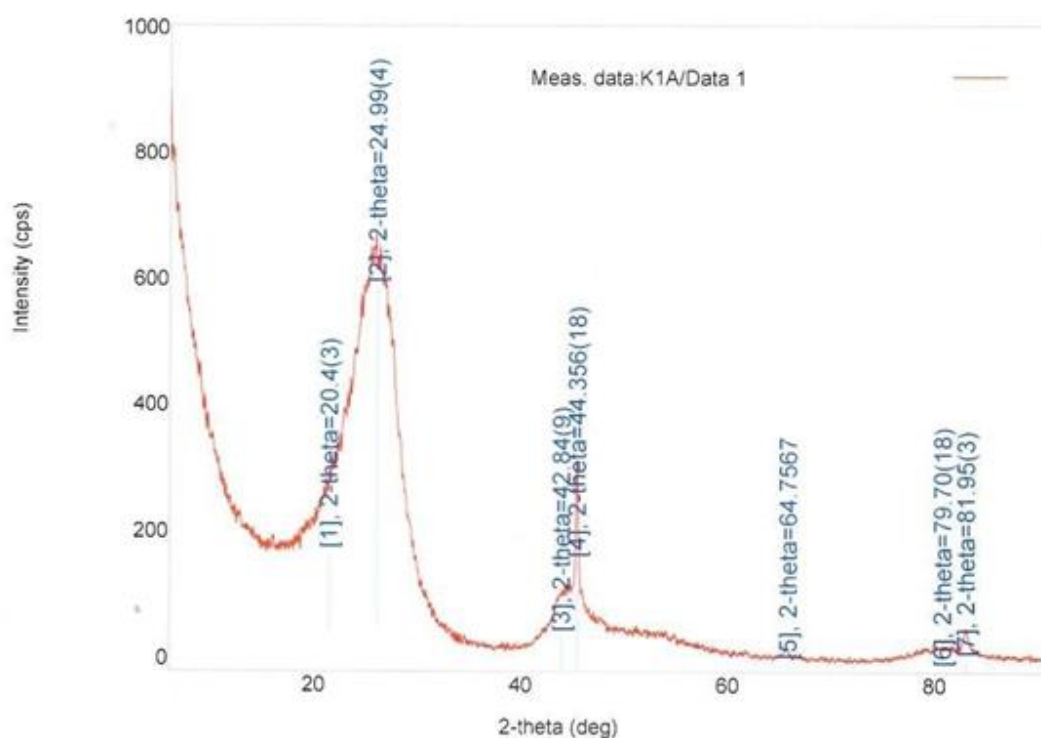
Результати якісного фазового аналізу зразка «вихідний стан»

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Carbon	C	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	01-077-7164
Graphite 2H	C	186 : P63mc	User (COD)	1011060
Lonsdaleite	C	186 : P63mc	User (COD)	1101022

Параметри кристалічної ґратки зразка «вихідний стан»

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Carbon	2.4803	2.4803	7.0490	90.00	90.00	120.00
Graphite-2H	2.4197	2.4197	6.6795	90.00	90.00	120.00
Lonsdaleite	2.4474	2.4474	4.0854	90.00	90.00	120.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Carbon	25(\pm 2)	0.0(\pm 0.0)
Graphite-2H	15(\pm 4)	3.3(\pm 0.5)
Lonsdaleite	46(\pm 4)	3.7(\pm 0.4)



Рентгенограма зразка K1A

Розрахунок рентгенограми зразка K1A

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	20.42	4.3500	Graphite 2H(0,0,2)
2	24.99	3.5600	Carbon(0,0,2)
3	42.84	2.1090	Graphite 2H(1,0,0), Carbon(1,0,0), Lonsdaleite(1,0,0)
4	44.35	2.0406	Carbon(1,0,1), Graphite 2H(1,0,1)
5	64.75	1.4384	Graphite 2H(1,0,4), Carbon(1,0,4), Lonsdaleite(1,0,2)
6	79.70	1.2022	Graphite 2H(1,1,0), Carbon(1,1,0), Lonsdaleite(1,1,0)
7	81.95	1.1747	Lonsdaleite(1,0,3)

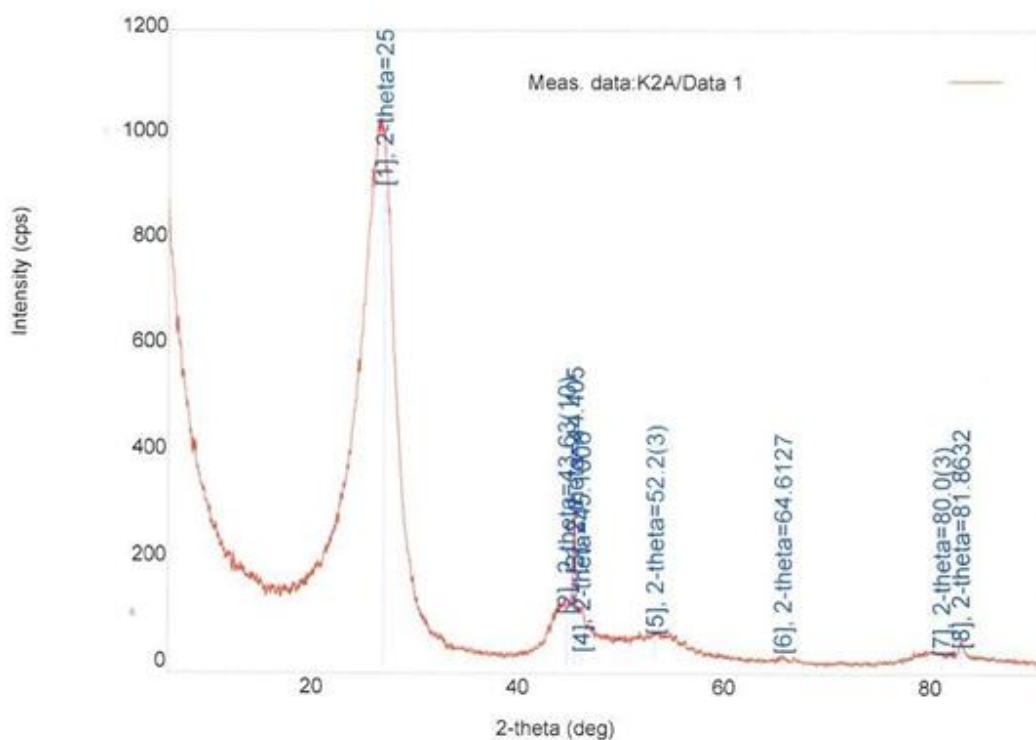
Результати якісного фазового аналізу зразка K1A

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Graphite 2H	C	143:P3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1077
Carbon	C	186 : P63mc	User (COD)	1011060
Lonsdaleite	C	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	01-077-7164

Параметри кристалічної ґратки зразка K1A

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Graphite 2H	2.3630	2.3630	7.5500	90.00	90.00	120.00
Carbon	2.5369	2.5369	7.1730	90.00	90.00	120.00
Lonsdaleite	2.4947	2.4947	4.2218	90.00	90.00	120.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Graphite 2H	10(\pm 3)	0.0(\pm 0.0)
Carbon	16(\pm 3)	0.9(\pm 0.05)
Lonsdaleite	14(\pm 3)	4.5(\pm 0.05)



Рентгенограма зразка K2A

Розрахунок рентгенограми зразка K2A

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	25.84	3.4457	Carbon(0,0,2), Graphite 2H(0,0,2)
2	43.63	2.0734	Carbon(1,0,0), Graphite 2H(1,0,0)
3	44.40	2.0384	Lonsdaleite(1,0,0)
4	45.10	2.0086	Carbon(1,0,1), Lonsdaleite(0,0,2)
5	52.20	1.7509	Carbon(1,0,2), Graphite 2H(1,0,2), Lonsdaleite(1,0,1)
6	64.61	1.4413	Graphite 2H(1,0,4), Lonsdaleite(1,0,2)
7	80.00	1.1994	Carbon(1,1,0), Graphite 2H(1,1,0), Lonsdaleite(1,1,0)
8	81.86	1.1757	Carbon(1,1,2), Graphite 2H(1,1,2)

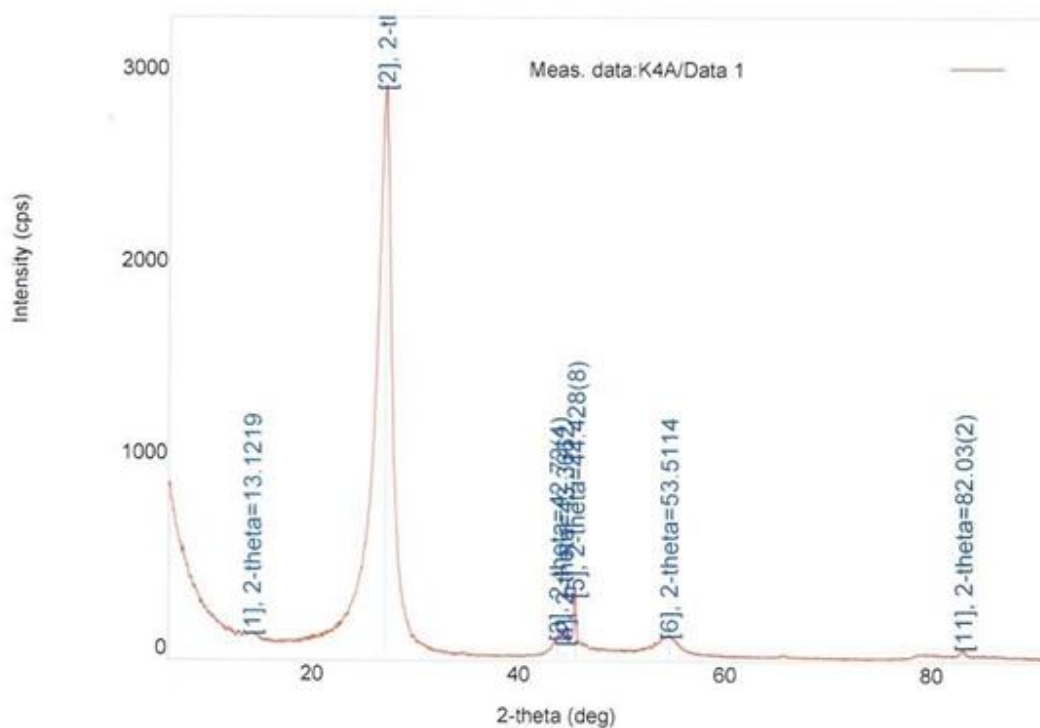
Результати якісного фазового аналізу зразка K2A

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Carbon	C	186 : P63mc	User (COD)	1011060
Graphite 2H	C	143:P3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1077
Lonsdaleite	C	194 : P63/mmc	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	01-077-7164

Параметри кристалічної ґратки зразка K2A

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Carbon	2.4565	2.4565	6.9665	90.00	90.00	120.00
Graphite 2H	2.4736	2.4736	7.5230	90.00	90.00	120.00
Lonsdaleite	2.4240	2.4240	4.1280	90.00	90.00	120.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Carbon	17(\pm 4)	1(\pm 0.1)
Graphite 2H	21(3)	1.6(\pm 0.3)
Lonsdaleite	32(\pm 5)	1.36(\pm 0.07)



Рентгенограма зразка K4A

Розрахунок рентгенограми зразка K4A

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	13.12	6.7416	Graphite(0,0,1)
2	25.93	3.4331	Graphite 2H(0,0,2),Carbon(0,0,5),Graphite(0,0,2)
3	42.72	2.1149	Graphite 2H(1,0,0),Carbon(1,0,2),Graphite(1,1,2)
4	43.36	2.0848	Carbon(1,0,0)
5	44.42	2.0374	Graphite 2H(1,0,1),Carbon(1,0,1)
6	53.51	1.7110	Graphite 2H(0,0,4),Carbon(0,0,10),Graphite(2,1,1)
7	64.65	1.4412	Carbon(1,0,9),Graphite(2,0,3)
8	64.64	1.4404	Graphite(1,1,4)
9	77.95	1.2245	Graphite 2H(1,1,0)
10	78.08	1.2230	Carbon(1,1,0),Graphite(3,1,0)
11	82.03	1.1738	Carbon(1,0,12)

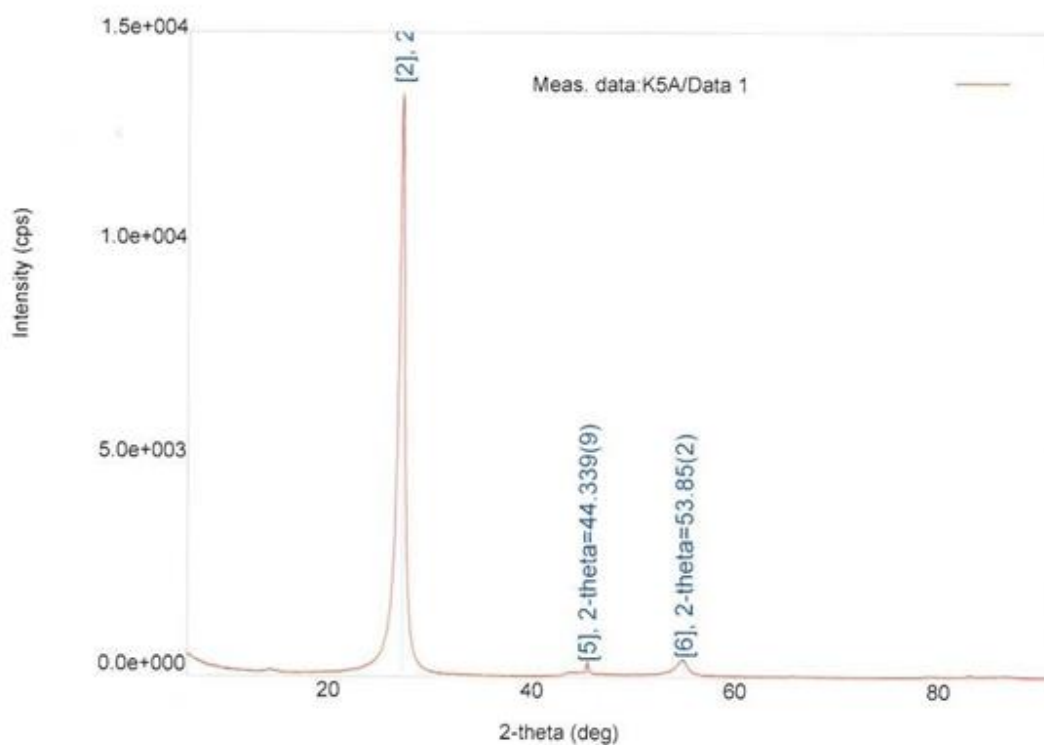
Результати якісного фазового аналізу зразка K4A

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Graphite 2H	C	143:P3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1077
Carbon	C	186 : P63mc	User (COD)	1011060
Graphite	C	50 : Pban,choice-1	User (COD)	9012234

Параметри кристалічної ґратки зразка K4A

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Graphite 2H	2.4805	2.4805	6.8620	90.00	90.00	120.00
Carbon	2.4410	2.4410	17.1690	90.00	90.00	120.00
Graphite	3.7600	5.2600	6.5000	90.00	90.00	90.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Graphite 2H	12(\pm 3)	0.0(\pm 3)
Carbon	57(\pm 15)	2.44(\pm 0.05)
Graphite	26(\pm 3)	0.82(\pm 0.09)



Рентгенограма зразка K5A

Розрахунок рентгенограми зразка K5A

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	13.11	6.7446	Graphite(0,0,1)
2	26.10	3.4113	Carbon(0,0,5), Graphite-3R(0,0,3)
3	42.54	2.1230	Carbon(1,0,0)
4	42.60	2.1205	Carbon(1,0,2), Graphite(0,2,0)
5	44.33	2.0413	Graphite-3R(1,0,1)
6	53.85	1.7010	Carbon(1,0,6), Graphite-3R(0,0,6), Graphite(1,2,2)
7	64.57	1.4422	Graphite-3R(0,1,5), Graphite(2,2,2)
8	78.04	1.2235	Carbon(1,1,0), Graphite(0,0,6)
9	81.88	1.1755	Carbon(1,0,12), Graphite(3,2,1)
10	85.31	1.1368	Carbon(0,0,15), Graphite-3R(1,1,3), Graphite(2,3,2)

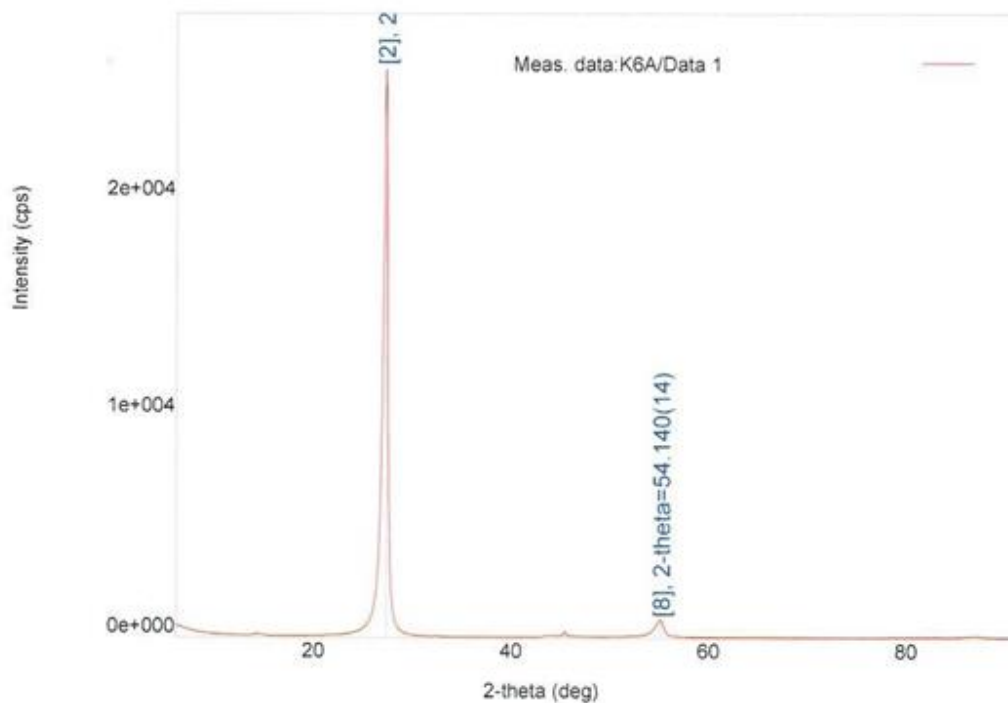
Результати якісного фазового аналізу зразка K5A

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Carbon	C	143 : P3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1077
Graphite-3R	C	146 : R3,hexagonal	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1079
Graphite	C	50 : Pban,choice-1	User (COD)	9012234

Параметри кристалічної ґратки зразка K5A

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Carbon	2.4580	2.4580	17.0410	90.00	90.00	120.00
Graphite-3R	2.4093	2.4093	10.3020	90.00	90.00	120.00
Graphite	4.3252	4.3660	7.3600	90.00	90.00	90.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Carbon	54(\pm 5)	0.0(\pm 0.0)
Graphite-3R	163(\pm 4)	0.72(\pm 0.07)
Graphite	25(\pm 5)	1.9(\pm 0.2)



Рентгенограма зразка К6А

Розрахунок рентгенограми зразка К6А

№	2θ, град	d, Å	Назва фази
1	13.12	6.7400	Graphite(0,0,1)
2	26.24	3.3932	Graphite-3R(0,0,3), Carbon(0,0,5)
3	31.34	2.8511	Graphite(1,1,1)
4	42.58	2.1215	Graphite-3R(1,0,1)
5	42.66	2.1175	Carbon(1,0,0)
6	44.34	2.0410	Graphite-3R(1,0,1)
7	44.40	2.0386	Graphite-3R(0,1,2), Carbon(1,0,1), Graphite(2,0,0)
8	54.14	1.6927	Graphite-3R(0,0,6), Carbon(0,0,10)
9	64.75	1.4392	Graphite-3R(0,1,5), Graphite(2,2,2)
10	77.75	1.2273	Graphite(2,1,4)
11	81.97	1.1743	Graphite-3R(1,1,3), Carbon(1,0,12), Graphite(1,4,1)
12	85.90	1.1304	Graphite-3R(0,0,9), Carbon(0,0,15), Graphite(2,2,4)

Результати якісного фазового аналізу зразка K6A

Назва фази	Хімічна формула	Просторова група	База даних	Картка
Graphite-3R	C	146 : R3,hexagonal	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1079
Carbon	C	143 : P3	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-026-1077
Graphite	C	50 : Pban,choice-1	User (COD)	9012234

Параметри кристалічної ґратки зразка K6A

Назва фази	a, Å	b, Å	c, Å	α , град	β , град	γ , град
Graphite-3R	2.5140	2.5140	10.1830	90.00	90.00	120.00
Carbon	2.3952	2.3952	16.9500	90.00	90.00	120.00
Graphite	4.0770	5.0160	6.5340	90.00	90.00	90.00

Назва фази	Розмір кристалітів, Å	Мікронапруження, %
Graphite-3R	105(\pm 13)	0.6(\pm 0.04)
Carbon	61(\pm 5)	0.21(\pm 0.01)
Graphite	62(\pm 7)	0.51(\pm 0.07)

Таблиця A1 Позначення зразків антрациту

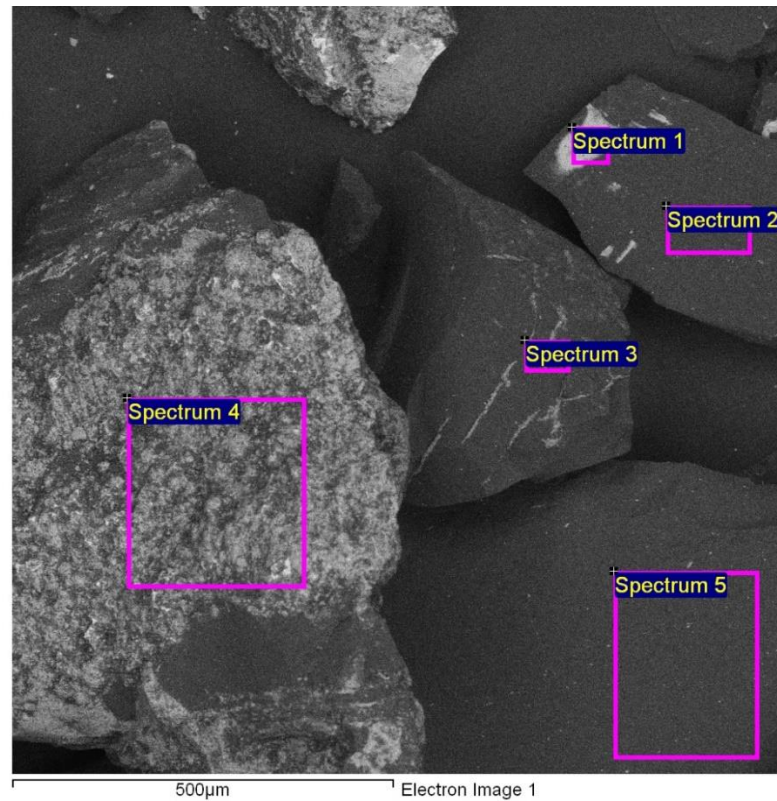
Позначення зразку	Температура обробки, °C	Термін витримки, хв
K1A	1500	10
K1B	1500	20
K2A	1800	10
K2B	1800	20
K4A	2100	10
K4B	2100	20

K5A	2700	10
K5B	2700	20
K6A	3000	10
K6B	3000	20

ДОДАТОК Б

Результати XRF аналізу антрациту Донецького басейну після термічної обробки

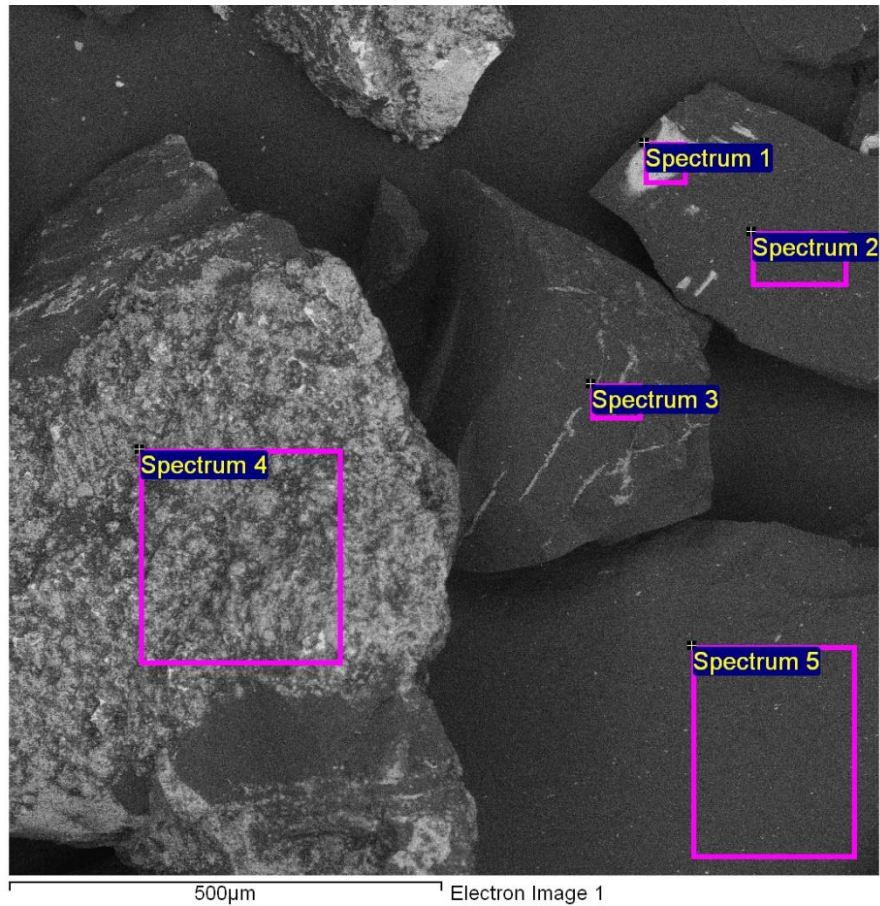
Вихідний антрацит



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	19.59	11.56		0.99	3.80	3.46		60.60	100.00
Spectrum 2	Yes	97.04	2.33					0.63		100.00
Spectrum 3	Yes	84.30	10.54	0.40	0.24	1.96	2.11	0.44		100.00
Spectrum 4	Yes	54.28	20.46			0.95	1.59	10.52	12.20	100.00
Spectrum 5	Yes	97.21	2.29					0.50		100.00
Max.		97.21	20.46	0.40	0.99	3.80	3.46	10.52	60.60	
Min.		19.59	2.29	0.40	0.24	0.95	1.59	0.44	12.20	

All results in weight%

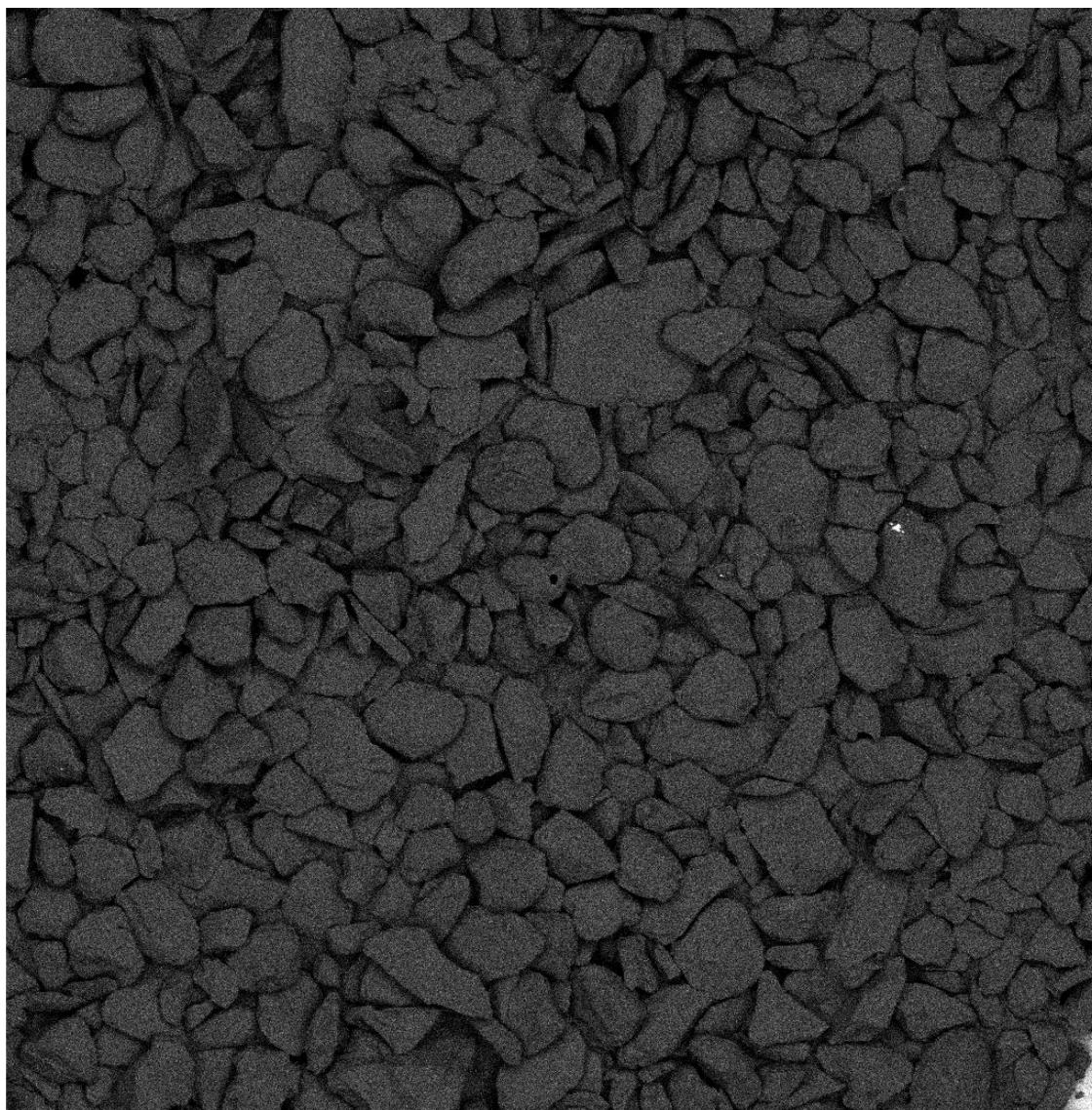


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Fe
Spectrum 1	Yes	43.56	19.31		1.09	3.76	3.29		28.99
Spectrum 2	Yes	97.99	1.77					0.24	
Spectrum 3	Yes	89.22	8.37	0.22	0.13	0.92	0.96	0.18	
Spectrum 4	Yes	70.21	19.87			0.55	0.88	5.10	3.39
Spectrum 5	Yes	98.08	1.73					0.19	
Max.		98.08	19.87	0.22	1.09	3.76	3.29	5.10	28.99
Min.		43.56	1.73	0.22	0.13	0.55	0.88	0.18	3.39

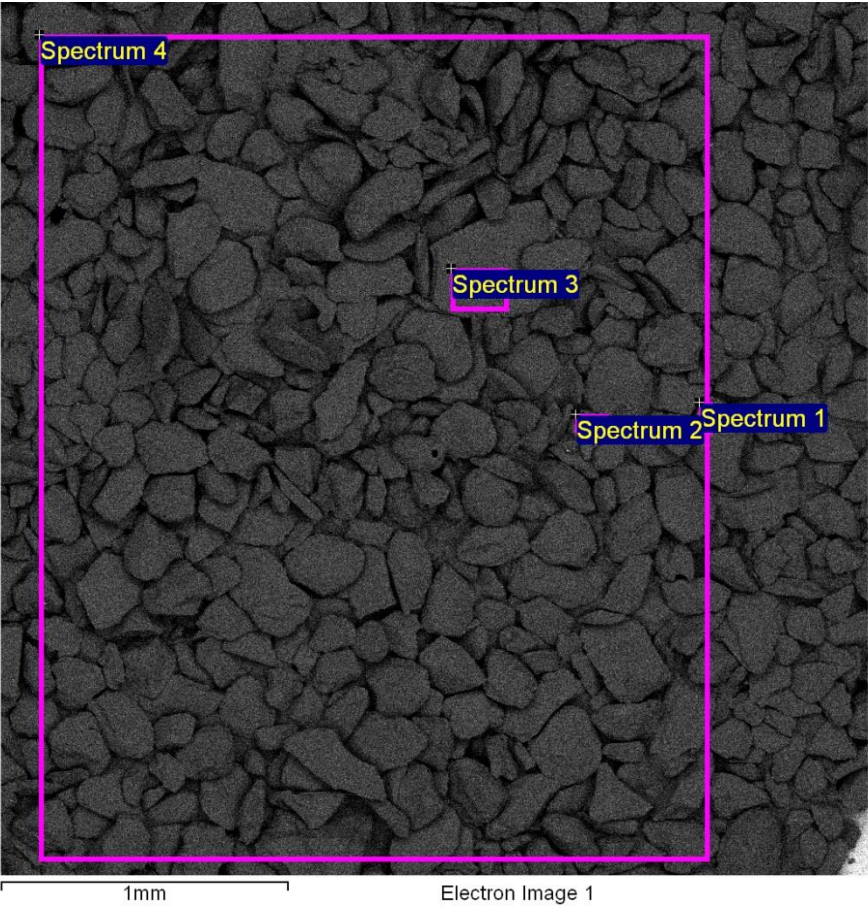
All results in atomic%

Антрацит після термічної обробки 2100°C 20 хв без кальцинації



1mm

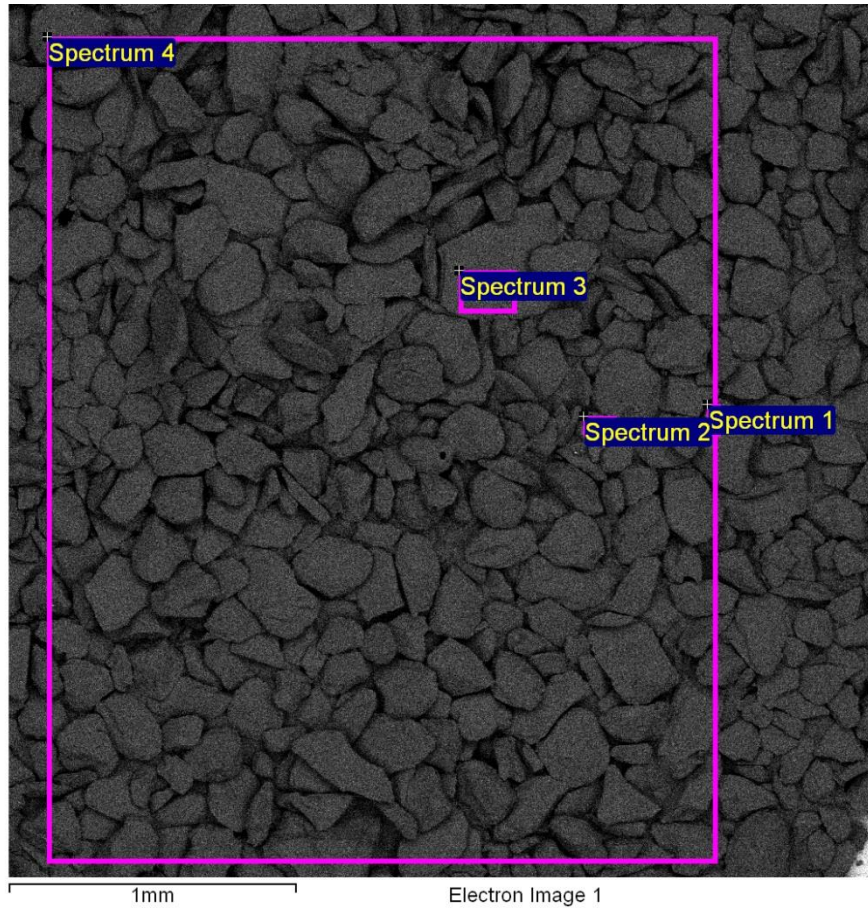
Electron Image 1



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Si	S	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	90.57	0.43	1.15		7.85	100.00
Spectrum 2	Yes	99.73			0.27		100.00
Spectrum 3	Yes	100.00					100.00
Spectrum 4	Yes	99.11	0.89				100.00
Max.		100.00	0.89	1.15	0.27	7.85	
Min.		90.57	0.43	1.15	0.27	7.85	

All results in weight%

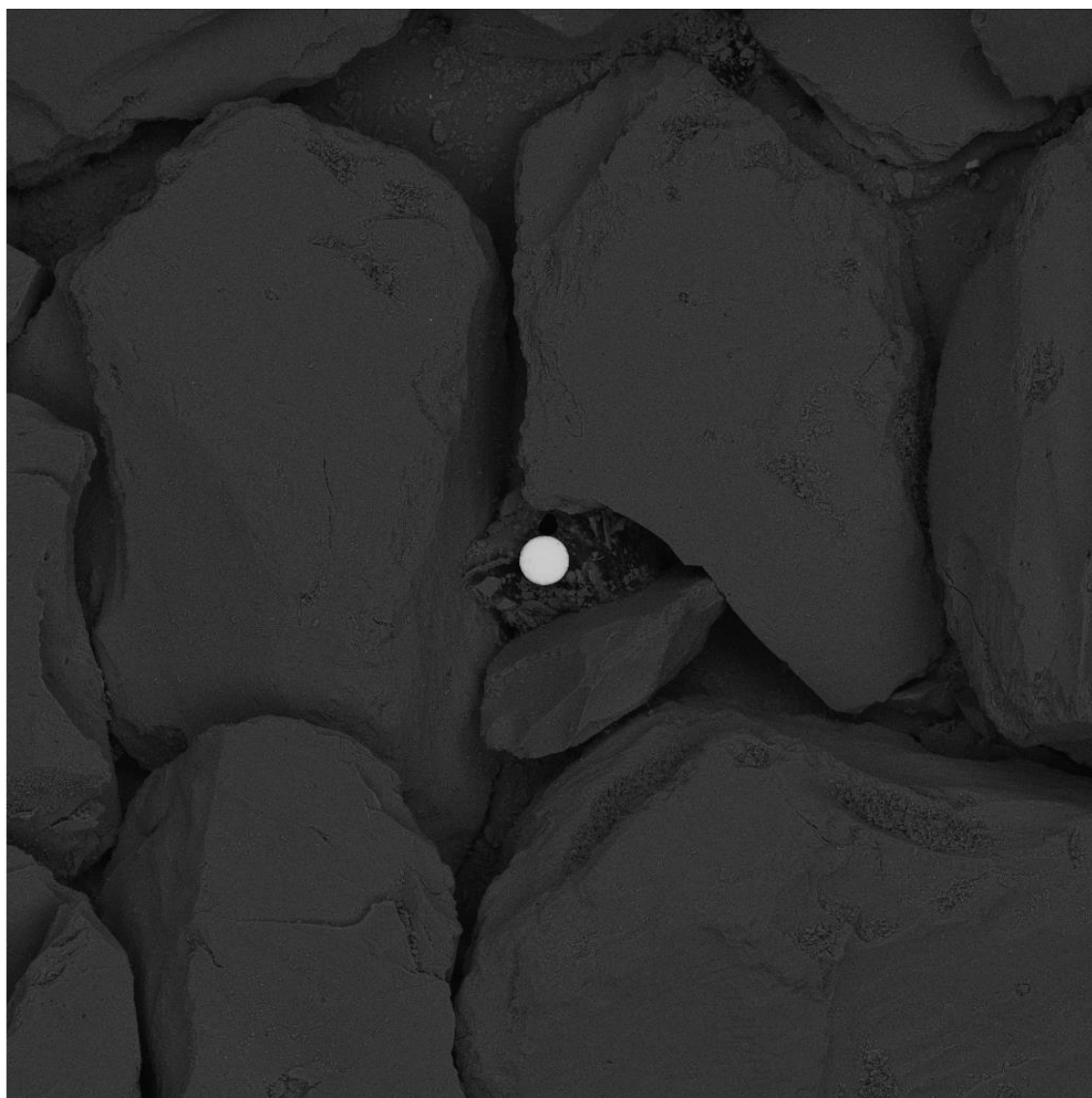


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Si	S	Fe
Spectrum 1	Yes	97.31	0.35	0.53		1.82
Spectrum 2	Yes	99.90			0.10	
Spectrum 3	Yes	100.00				
Spectrum 4	Yes	99.33	0.67			
Max.		100.00	0.67	0.53	0.10	1.82
Min.		97.31	0.35	0.53	0.10	1.82

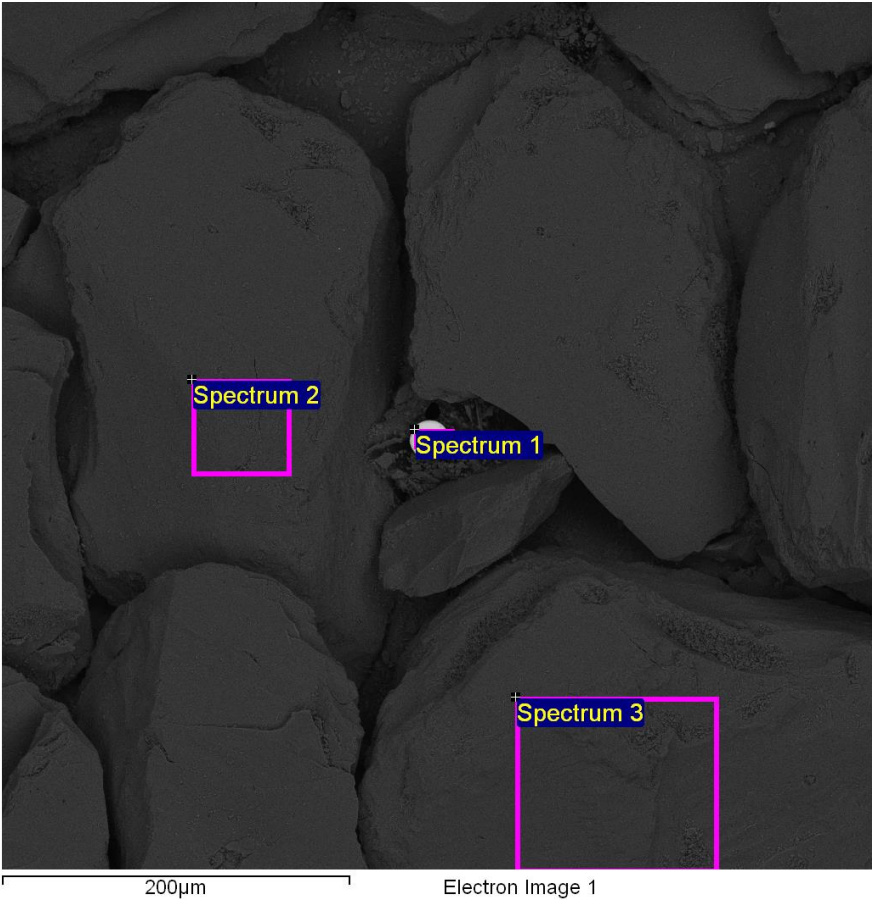
All results in atomic%

Антрацит після термічної обробки 2400°C 20 хв без кальцинації



200μm

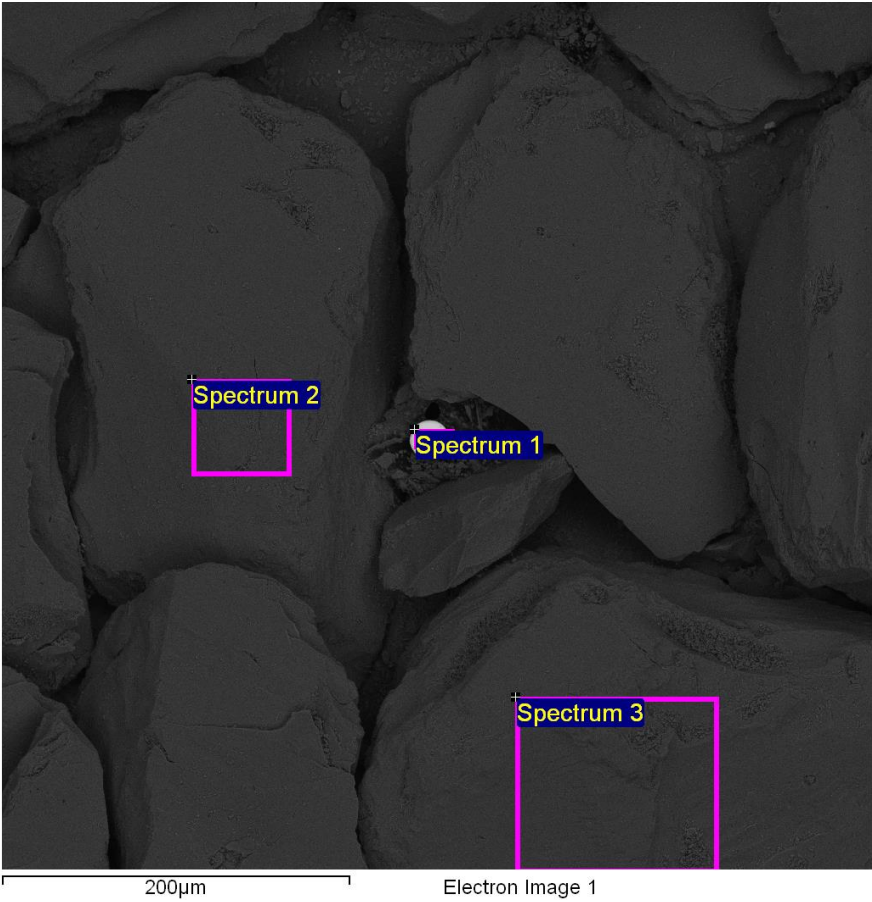
Electron Image 1



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W	Total
Spectrum 1	Yes	16.50	0.92	3.62	2.13	7.10	8.43	53.51	7.79	100.00
Spectrum 2	Yes	100.00								100.00
Spectrum 3	Yes	100.00								100.00
Max.		100.00	0.92	3.62	2.13	7.10	8.43	53.51	7.79	
Min.		16.50	0.92	3.62	2.13	7.10	8.43	53.51	7.79	

All results in weight%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W
Spectrum 1	Yes	48.30	2.03	4.72	1.57	4.80	5.03	32.05	1.49
Spectrum 2	Yes	100.00							
Spectrum 3	Yes	100.00							
Max.		100.00	2.03	4.72	1.57	4.80	5.03	32.05	1.49
Min.		48.30	2.03	4.72	1.57	4.80	5.03	32.05	1.49

All results in atomic%

Додаток В

THERMAL & MATERIAL ENGINEERING CENTER SP. Z O. O.

Reg. Code (REGON): 521631183
Address: 45-047 Opole, ul. LUDWIKA WARYŃSKIEGO No. 2, POLAND
VAT number: 7543349578
Contact: Phone: +48 732 611 823
Web / Email: www.tmec.pl / info.tmec@protonmail.com



May 15th, 2024

OŚWIADCZENIE

**w sprawie potwierdzenia wykorzystania wyników pracy dyplomowej
Siemiona Gubińskiego „Usprawnienie pracy agregatów
wysokotemperaturowych z elektrotermiczną kulą wrzącą w celu
zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych”**

Niniejszym potwierdzamy, że wyniki badań przedstawione w rozprawie na stopień doktora filozofii Semena Hubynskyiego „Usprawnienie pracy wysokotemperaturowych bloków z elektrotermiczną kulą fluidalną w celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych” zostały wykorzystane przy projektowaniu reaktora z elektrotermicznym złożem fluidalnym w ramach projektu Horyzont - Europa Grant Agreement 101058100 z dnia 22 czerwca 2022 r. „Fast-response Electrically heated catalytic reactor technology for CO2 reduction”.

W tym:

- wyniki badań eksperymentalnych rozkładu przewodności elektrycznej na wysokości elektrotermicznego złoża fluidalnego,
- wyniki badań eksperymentalnych przewodności elektrycznej dwuskładnikowych mieszanin grafitu i węgla krzemu.

Tatyana Vvedenska

Wiceprezes Zarządu

THERMAL & MATERIAL ENGINEERING CENTER SP. Z O. O.

**THERMAL & MATERIAL
ENGINEERING CENTER Sp. z o.o.**
45-047 Opole, ul. Waryńskiego 2
NIP 7543349578, REGON 521631183
Tel. +48 732 611 823, email: vved@ukr.net

Додаток Г

Характеристики приладів ,що використані при проведенні експериментальних досліджень електротермічного киплячого шару

Вимірювальна величина	Тип приладу	Діапазон вимірювання	Точність вимірювання
Витрати інертного газу	Ротаметр РМ - 1,600 ГУЗ-К	0,3 -1,6 нм3/час	2,5%
Витрати інертного газу	Ротаметр РМ - 2,5000 ГУЗ-К	0,5 -2,5 нм3/час	2,5%
Витрати інертного газу	Ротаметр РМ - 6,3000 ГУЗ-К	1,3 -6,3 нм3/час	2,5%
Сила струму	Extech 382068 - True RMS реєстратор 1000А на базі струмовимірювальних кліщів	0-1100 А	1,5%
Напруга	Extech 382068 - True RMS реєстратор 1000А на базі струмовимірювальних кліщів	0-600В	0,5%
Потужність	Extech 382068 - True RMS реєстратор 1000А на базі струмовимірювальних кліщів	0-600 кВт	2%
Температура	Термоелектричний термометр тип К	20 - 1200°C	-
Температура	Pico USB TC-08, 8-канальний термопарний реєстратор даних	-270 +1820°C	0,2%
Перепад тиску	У образний рідкісний манометр	10 -500 мм вод ст	0,5-1%