

Сімейко К.В.

Інститут газу Національної академії наук України

Сидоренко М.А.

Інститут газу Національної академії наук України

ТЕПЛОВІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

Високочисті вуглецеві матеріали широко застосовуються в електротранспорті й атомній енергетиці. Перспективною є технологія очищення вуглецевої сировини в електротермічному псевдозрідженому шарі. Авторами статті вивчені основні теплові параметри процесу високотемпературної очистки графіту в реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром. Підтверджена адекватність математичної моделі теплового балансу процесу. Зі збільшенням температури проведення процесу збільшується термічний коефіцієнт корисної дії процесу. Визначені основні критерії подібності. Результати проведених досліджень можуть бути використані для проектування та створення технологій високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів.

Ключові слова: електротермічний псевдозріджений шар, вуглецеві матеріали, тепловий баланс, електротранспорт, атомна енергетика.

Постановка проблеми. У зв'язку з популярністю електротранспорту й електроніки спостерігається динамічне зростання споживання графіту батарейних марок як природного, так і синтетичного походження [1]. З урахуванням загальносвітової тенденції до 2025 р. попит на батарейний графіт збільшиться до 800 тис. т/рік [2].

Графіт як конструкційний і функціональний матеріал використовують починаючи з перших експериментальних ядерних реакторів, таких як «Ф-1» і «Чикагская поленница». Надалі він широко застосовувався у високотемпературних реакторах: AVR (Німеччина), FCV (США), покращеному реакторі з газовим охолодженням AGR (Англія) і в уран-графітових реакторах подвійного призначення (СРСР) – каналних реакторах великої потужності (РБМК) [3]. Нині графіт є конструкційним і функціональним матеріалом у ядерних енергетичних системах IV покоління: у високотемпературних газоохолоджувальних (ВТГР) і рідинно-сольових реакторах [4].

Одним із показників якості графіту для потреб ядерної енергетики, отримання рідкоземельних металів, анодів алюмінієвих електролізерів і літій-іонних батарей є вміст хімічних домішок. Навіть незначні частки елементів, таких як S, V, Ti, Cr, Mn, Fe і Si, істотно погіршують технологічні й експлуатаційні властивості кінцевої продукції. Тому у виборі вихідної сировини перевага нада-

ється матеріалам із високим вмістом вуглецю, відповідно малою зольністю та кількістю сірки.

Отже, питання розвитку та вдосконалення технологій виробництва батарейного та графіту ядерної чистоти має велике практичне значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Традиційно для очищення графіту використовуються два принципово різні технологічні підходи: термічний і хімічний. На практиці ці методи можуть комбінуватися. Хімічне видалення домішок із природного і вторинного графіту шляхом кислотного вилугування застосовується практично у всьому світі і набуло найбільшого поширення в Китаї, Бразилії, Австралії та Росії [5–7]. Переважна більшість компаній здійснюють таку очистку на завершальному етапі обробки графітового концентрату. Як реагенти зазвичай використовуються розчини NaOH / Na₂CO₃, HF, HCl і H₂SO₄. Причому фторид водню є однією з найбільш популярних і водночас найбільш небезпечних кислот. Показники очищення графіту хімічним шляхом перевищують 98%. Співробітниками Київського національного університету технологій та дизайну [8] розроблена технологія обробки графітових концентратів сумішшю кислот H₂SO₄:HF або HNO₃:HCl:HF. Процеси передбачають одно- і тристадійну обробку з підігрівом графіту до 573...673 К на кожному етапі. Істотним недоліком хімічних методів є використання небезпечних агресивних кислот і негативний екологіч-

ний аспект цих технологій. Слід зазначити, що хімічні методи на основі кислот не використовуються в США, Канаді та країнах ЄС.

Термічне очищення графіту, з погляду енергоємності, є більш витратною альтернативою хімічним методам і використовується переважно у виробництві синтетичного графіту. У нагріванні вуглецевої сировини відновлення нелетких оксидів, присутніх у мінеральній частині, спостерігається вже за температур понад 1 273 К [9]. Продукти відновлення переходять безпосередньо в газову фазу або ж утворюють більш тугоплавкі сполуки з вуглецем (карбіди), випаровування яких настає за значно більших температур. За 2 473... 2 673 К зольність вуглецевих матеріалів може бути знижена до значень < 0,2% [9–10].

У промисловості термічна очистка та графітація вуглецевих матеріалів синтетичного походження реалізована в високотемпературних агрегатах із щільним шаром: електрокальцинаторах [11] і печях Ачесона [9; 12]. З огляду на обмежену газопроникність дрібнодисперсних матеріалів, а також низьку термічну стійкість футеровки електрокальцинатори не можуть розглядатися як агрегати для графітації й очищення батарейних марок графіту.

У сучасних печах Ачесона за температур 2 673... 2 773 К зольність графіту знижується до 0,09–0,11%, однак дуже важливе застосування «чистих» пересипних матеріалів, таких як пековий кокс і нафтовий кокс, що зменшує ймовірність вторинного забруднення графіту. За більш високих температур процес дозволяє знизити вміст мінеральних домішок до значень < 0,03%. Водночас режимні особливості роблять процес Ачесона однією з найбільш енергоємних технологій, оскільки використання теплових вторинних енергоресурсів практично неможливе.

Промислова компанія American Energy Technologies CO запропонувала двостадійну технологію прокалювання нафтового коксу, включаючи першу стадію – нагрів вихідної сировини до температури 1 173... 1 473 К з метою видалення основної частини летючих продуктів, і другу стадію – високотемпературну обробку коксу в печі з електротермічним псевдозрідженим шаром (далі – ЕТПШ) за температури до 2 973 К. Присутність псевдозрідженого шару вирішує кілька технологічних і технічних завдань одночасно: дозволяє підвищити електроопір шару порівняно з електроопором щільного шару часток вуглецевого матеріалу (печей Ачесона) і забезпечує винос летючих компонентів за високотемпературного нагрівання з робочої камери.

Кафедра промислової теплоенергетики Національної металургійної академії України спільно з ТОВ «Центр матеріалознавства» (м. Київ) та ДП «Конструкторське бюро «Південне» за підтримки Департаменту енергетики США і Брукхейвенської Національної Лабораторії (м. Нью-Йорк, США), Українського науково-технологічного Центру (м. Київ) та участі Американської енерготехнологічної компанії (Чикаго, США) розробили конструкцію лабораторної ЕТПШ продуктивністю 10 кг/год. Відповідно до завдання АЕТС розробка печі виконана для обробки графіту з розміром фракції 100 мкм, розрахункова продуктивність печі становить 1–10 кг/год, температура обробки 2 273... 2 873 К [13–14].

Найбільш ефективною, на думку авторів статті, є технологія очищення вуглецевих матеріалів у ЕТПШ, однак аналіз публікацій показав, що недостатньо вивченими є теплові параметри процесу високотемпературної обробки, зокрема недостатня кількість експериментальних даних. Цей фактор сповільнює розвиток екологічно чистих та енергетично ефективних технологій очищення вуглецевих матеріалів.

Постановка завдання. Метою дослідження, описаного у статті, є визначення основних теплових параметрів процесу високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів у ЕТПШ. Зокрема, перевірка адекватності математичної моделі теплового балансу, визначення термічної ефективності реактора ЕТПШ і визначення критеріїв подібності.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для проведення процесу очищення вуглецевого матеріалу (природного графіту) використовувався реактор з ЕТПШ [15] з удосконаленою системою вивантаження. Як псевдозріджуючий агент використовувався азот підвищеної чистоти. Електрична потужність 5...10 кВт, витрата азоту 0,2...0,5 м³/год, разове завантаження 0,0007...0,002 м³ вихідної сировини, витрата води для охолодження 0,08...0,1 м³/год. Вимірювання температури проводилося за допомогою пірометрів «Промінь» і FLUS IR-866 U.

Завдяки серії проведених експериментальних досліджень у діапазоні температур 2 073... 3 073 К вихідний природний графіт очищено до високих ступенів чистоти (95,0...99,9% мас. вуглецю).

Математична модель теплового балансу виглядає таким чином:

$$Q_{0T_{зрозр.}} = \sum 2(G_A \cdot \rho_A \cdot C_A \cdot [T_z - T_{A0}]) + P_{неф.} \cdot C_{неф.} \cdot (T_z - T_{неф.0}) + \frac{T_z - T_{н.с.}}{\frac{L_1}{\lambda_{эф.} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{с.} \cdot F_2} + \frac{L_3}{\lambda_{мс.} \cdot F_3}} + G_{\sigma} \cdot \rho_{\sigma} \cdot C_{\sigma} \cdot (T_{\sigma 1} - T_{\sigma 0}), \quad (1)$$

де T_z – температура процесу, К; $Q_{0T_{зрозр.}}$ – кількість теплоти, необхідної для проведення про-

цесу при T_z , Вт; G_A – прогнозована витрата азоту, яка подається у реактор, м³/год; ρ_A – густина азоту, кг/м³; C_A – теплоємність азоту, ккал/кг·К; T_{A0} – вихідна температура азоту, К; $P_{неф.}$ – прогнозована швидкість завантаження природного графіту, кг/год; $C_{неф.}$ – теплоємність природного графіту, ккал/кг·К; $T_{неф0}$ – температура природного графіту, К; $T_{н.с.}$ – температура навколишнього середовища, К; L_1, F_1 – довжина та площа внутрішніх конструкційних матеріалів, які виконані зі штучного графіту, відповідно м та м²; $\lambda_{зф.}$ – теплопровідність штучного графіту, Вт/(м·К); L_2, F_2 – довжина та площа першого шару теплоізоляції, виконаної з технічного вуглецю (сажі), відповідно м та м²; λ_c – теплопровідність технічного вуглецю, Вт/(м·К); L_3, F_3 – довжина та площа другого шару теплоізоляції, виконаної з термостійкої вати, відповідно м та м²; $\lambda_{те.}$ – теплопровідність термостійкої вати, Вт/(м·К); G_e – прогнозована витрата води для охолодження реактора, м³/год; ρ_e – густина води, кг/м³; C_e – теплоємність води, ккал/кг·К; T_{e0} – вихідна температура води, К; T_{e1} – прогнозована температура води для охолодження на виході з реактора, К.

Результати моделювання будуть вказані пунктирною лінією порівняно з експериментальними значеннями кількості теплоти, введеної у процес на рис. 1.

Експериментальні значення кількості введеної теплоти ($Q_{0Tзрeаль.}$) для реакторів з ЕТПШ відповідно до [16–17] визначається за вольт-амперною характеристикою (електричною потужністю):

$$Q_{0Tзрeаль.} = I_{Tзрeаль.} \cdot U_{Tзрeаль.} \quad (2),$$

де $I_{Tзрeаль.}$, $U_{Tзрeаль.}$ – відповідно сила струму А та напруга В, які визначалися за реальними показниками вольтметра й амперметра під час експерименту.

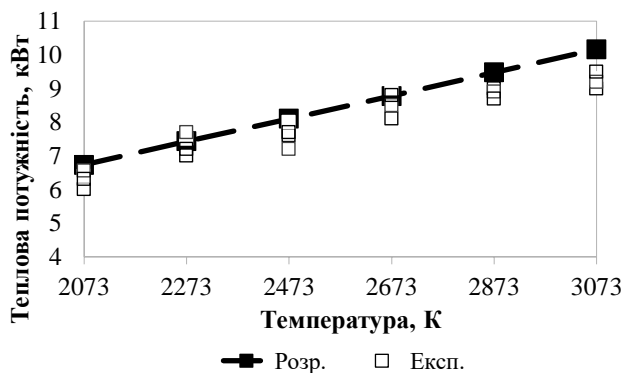


Рис. 1. Зіставлення змодельованого значення необхідної кількості теплоти для проведення процесу високотемпературної обробки вуглецевого матеріалу з експериментальними показниками

Відповідно до рис. 1 простежується динаміка збігу математичного моделювання й експериментальних даних. Максимальне відхилення: до 12%, середнє відхилення: 5–7%, що свідчить про адекватність математичної моделі.

Для експериментальних значень термічний ККД ($\eta_{т.Тзексп.}$) у реакторах ЕТПШ для процесу високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів розраховується таким чином:

$$\eta_{т.Тзексп.} = \frac{2G_A' \cdot \rho_A \cdot C_A \cdot (T_z' - T_{A0}) + P_{неф.}' \cdot C_{неф.} \cdot (T_z' - T_{неф0})}{Q_{0Tзрeаль.}} \cdot 100\% \quad (3),$$

де G_A' – реальна витрата азоту, м³/год; $P_{неф.}'$ – реальна швидкість завантаження природного графіту, кг/год; G_e' – реальна витрата води для охолодження, м³/год; T_z' – температура процесу у реакційній зоні реактора, К.

Залежність термічного ККД від температури процесу наведена на рис. 2.

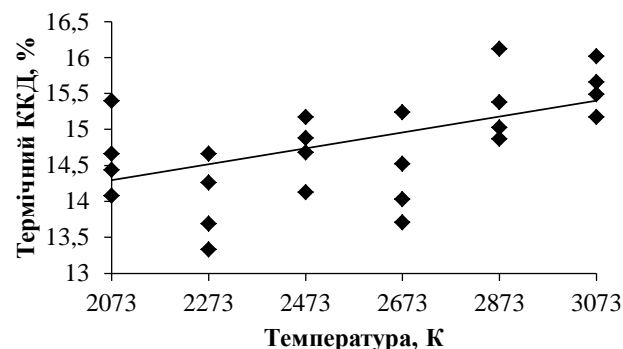


Рис. 2. Залежність експериментальних значень термічного ККД від температури процесу

Як видно з рис. 1, за температур вище 2 873 К експериментальні значення теплоти, введеної у реактор, менші за розрахункові. З рис. 2 можна відзначити динаміку зростання середнього значення термічного ККД зі збільшенням температури процесу. Ці спостереження можна пояснити зміною електропровідності та фізичних властивостей частинок псевдозрідженого шару, а також прогріванням внутрішніх частин реактора та теплоізоляції установки.

Відповідно до [18] критерій Нуссельта (Nu) для псевдозрідженого шару можна визначити таким чином:

$$Nu = 1,66 \cdot Re^{0,45} \quad (4),$$

де Re – критерій Рейнольдса:

$$Re = \frac{w_{кр.} \cdot d_{неф.}}{\nu_{ATz}} \quad (5),$$

де ν_{ATz} – в'язкість азоту при T_z , Па·с; $d_{неф.}$ – діаметр частинок природного графіту, м. $w_{кр.}$ – швидкість початку псевдозрідження, м/с:

Залежність критеріїв подібності від температури

	2 073 К	2 273 К	2 473 К	2 673 К	2 873 К	3 073 К
<i>Nu</i>	7,12	6,96	6,81	6,69	6,57	6,47
<i>Re</i>	25,42	24,19	23,07	22,15	21,29	20,53
<i>St</i>	0,061	0,065	0,067	0,069	0,071	0,072
<i>Pe</i>	116,72	107,08	101,64	96,96	92,54	89,86

$$w_{кр.} = \frac{G_A'}{3600 \cdot F} \quad (6)$$

F – площа перерізу реакційної зони, м².

Тепловий критерій Стентона (*St*) можна розраховувати таким чином [18]:

$$St = 0,6 \cdot Re^{-0,7} \quad (7)$$

Відповідно до [19] через критерій Стентона та критерій Нуссельта можна визначити число Пекле:

$$Pe = Nu/St \quad (8)$$

Результати проведених розрахунків наведені у табл. 1.

Значення критерію Рейнольдса вказують на ламінарну течію азоту, аналогічно значення критерію Нуссельта вказують на ламінарний температурний режим. Значення критерію Стенсона вказує на низьку інтенсивність дисипації енергії в потоці газу. Зменшення значень числа Пекле зі збільшенням температури процесу вказує на зменшення ролі конвективної передачі теплоти в потоці газу. Таке явище підтверджується загальновідомим фактом, що зі збільшенням темпера-

тури збільшується частка променевого теплообміну в реакційній зоні ЕТПШ [20].

Висновки. Зі збільшенням температури проведення процесу збільшується термічний ККД, що свідчить про підвищення термічної ефективності процесу за високих температур. Підтверджена адекватність математичної моделі теплового балансу: середнє відхилення – 5,48%, максимальне відхилення – 11,5%. Розраховані значення критеріїв подібності вказують на ламінарний потік газу та температурний режим. Для інтенсифікації теплообміну можливо застосовувати інший газорозподільний пристрій у конструкції реактора з ЕТПШ.

Результати проведених досліджень можуть бути використані для проектування та створення технологій високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів, зокрема для створення напівпромислових і промислових конструкцій реакторів з ЕТПШ для очищення графіту до високих ступенів чистоти (ядерної чистоти). Надалі такий метод має бути енергетично ефективнішим за термічні способи очистки графіту й екологічно чистішим порівняно з хімічними способами.

Список літератури:

1. Moradi B., Botte G.G. Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2016. № 46 (2). P. 123–148. doi: 10.1007/s10800-015-0914-0.
2. Li J., Henry F., Feng Y. How to develop best carbon / graphite products for lead-carbon battery applications (Superior Graphite). *Poster session presented at the 10th International conference on lead-acid batteries LABAT'2017*. Golden Sands, Bulgaria. 2017.
3. Доллежалъ Н.А., Емельянов И.Я. Канальный ядерный энергетический реактор. Москва: Атомиздат, 1980. 208 с.
4. Комир А.И., Одейчук Н.П., Николаенко А.А., Ткаченко В.И., Деревянко В.А., Кривченко О.В., Шепелев А.Г. Графит как конструкционный материал ядерных энергетических систем IV поколения. *Вопросы атомной науки и техники*. 2016. № 1 (101). С. 51–55.
5. Xie W., Wang Z., Kuang J., Xu H., Yi S., Deng Y., Cao T., Guo Z. Fixed Carbon Content and Reaction Mechanism of Natural Microcrystalline Graphite Purified by Hydrochloric Acid and Sodium Fluoride. *International Journal of Mineral Processing*. 2016. № 155. P. 45–54. doi: 10.1016/j.minpro.2016.08.002.
6. Syarifuddin F., Florena F.F., Hanam E.S., Trisko N., Kustiyanto E.E., Arinton G. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). *AIP Conference Proceedings: 2nd Padjadjaran International Physics Symposium*. 2016. P. 1712. doi: 10.1063/1.4941905.
7. Thi H.T., Hong N.D. Sulfuric Acid Leaching Process for Producing High Purity Graphite from 92.6% C to 98% C. *World Journal of Research and Review*. 2017. № 5 (1). P. 23–26.
8. Коробко Д.І., Хоменко В.Г., Барсуков В.З., Макеева І.С. Вплив домішок та методологія їх визначення в графіті як в активному матеріалі літій-іонних джерел струму. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія: Технічні науки*. 2015. № 3. С. 220–226.

9. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. Москва: Металлургия. 1987. 176 с.
10. Zaghba K., Songb X., Guerfia A., Riouxa R., Kinoshitab K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. *Journal of Power Sources*. 2003. Vol. 119. P. 8–15. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00116-2.
11. Gasik M.M., Gasik M.I., Urazlina O.Yu., Kutuzov S.V. Modelling and optimisation of anthracite treatment in an electrocalcinator. *Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future*. Helsinki, June 6–9, 2010. P. 339–348.
12. Ragan S., Marsh H. Science and technology of graphite manufacture. *Journal of Materials Science*. 1983. № 18 (11). P. 3161–3176. doi: 10.1007/bf00544139.
13. Федоров С.С., Губинский М.В., Форись С.Н. Выбор размеров рабочего пространства электротермических печей кипящего слоя для переработки углеродных материалов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2014. № 4. С. 87–90.
14. Fedorov S.S., Gubinskii M.V., Foris S.N. Mathematical Simulation of the Structural Properties of Packed and Fluidized Beds. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016. № 89 (3). P. 627–635.
15. Пат. 83147 Україна, МПК C10G 9/32 (2006.01). Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів / В.О. Богомолов, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. № u201303318; заявл. 18 березня 2013 р. опубл. 27 серпня 2013 р., Бюл. № 16. 7 с.
16. Богомолов В.А. Исследование процесса и разработка технологии пиролиза природного газа в дисперсных средах: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.13. Киев, 1982. 211 с.
17. Кожан А.П. Исследование электротермических псевдоожигенных систем (применительно к высокотемпературной переработке природного газа): дис. ... канд. техн. наук. 05.14.13. Киев, 1978. 198 с.
18. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдоожигенния. Москва: Химия, 1967. 664 с.
19. Веников В.А. Теория подобия и моделирования (применительно к задачам электроэнергетики). Москва: Высшая школа, 1966. 488 с.
20. Махорин К.Е., Пикашов В.С., Кучин Г.П. Теплообмен в высокотемпературном кипящем слое. Киев: Наукова думка, 1981. 148 с.

ТЕПЛОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Чистые углеродные материалы имеют широкое применение в электротранспорте и атомной энергетике. Перспективной является технология очистки углеводородного сырья в электротермическом псевдоожигенном слое. Авторами статьи изучены основные тепловые параметры процесса высокотемпературной очистки графита в реакторе с электротермическим псевдоожигенным слоем. Подтверждена адекватность математической модели теплового баланса процесса. С увеличением температуры проведения процесса увеличивается термический коэффициент полезного действия процесса. Определены основные критерии подобия. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при проектировании и создании технологий высокотемпературной обработки углеродистых материалов.

Ключевые слова: электротермический псевдоожигенный слой, углеродные материалы, тепловой баланс, электротранспорт, атомная энергетика.

THERMAL PARAMETERS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSING FOR CARBON MATERIALS IN AN ELECTROTHERMAL FLUIDIZED BED

High-grade purity carbon materials are widely used in electric transport and nuclear energetics. The technology of the purification of carbonaceous materials in an electrothermal fluidized bed is promising. The authors have studied the basic thermal parameters of the process of high temperature graphite treatment in a reactor with an electrothermal fluidized bed. The adequacy of the mathematical model of the heat balance of the process has been confirmed. When the temperature of the process increases, the thermal efficiency of the processes increasing. The basic similarity criteria are determined. The results of the research can be used in the design and creation of technologies for high-temperature processing of carbon materials.

Key words: electrothermal fluidized bed, carbon materials, thermal balance, electric transport, atomic energy.