

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 $1000-1100^{\circ}\text{C}$ не впливає на зміну його структури під час термічної обробки. Дослідження впливу тривалості витримки антрациту в діапазоні температур $1500-3000^{\circ}\text{C}$ 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 $\tau = 55-60$ 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 золотих елементів Si, Fl, 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 псевдозрідженого 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 ($2500-3000^{\circ}\text{C}$) 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 $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 (DOG > 93%): residence time $\tau = 55$ -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.