

К. В. Сімейко<sup>1,2</sup>, С. В. Купріячук<sup>1</sup>, А. О. Синяговський<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна

<sup>2</sup> Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, Київ, 03113, Україна

<sup>3</sup> Національний авіаційний університет, просп. Любомира Гузара, 1, Київ, 03058, Україна

## Технології та перспективні розробки одержання графіту (огляд)

### Ключові слова:

графіт,  
хімічні та термічні способи  
одержання,  
електротермічний  
псевдозріджений шар,  
ядерні енергетичні системи  
IV покоління

Стаття присвячена огляду промислових технологій, перспективних розробок та досліджень у напрямі одержання графіту, зокрема ядерної чистоти. Розглянуті хімічні способи очищення природного графіту становлять екологічну небезпеку через використання токсичних прекурсорів, що робить їх забороненими в деяких країнах. Основним термічним способом одержання штучного графіту є високотемпературне нагрівання коксу або антрациту в спеціальних електричних печах і за підвищеного тиску без доступу повітря, але ці технології мають високі енерго- та ресурсозатрати, складність апаратурного оформлення, а також низький вихід кінцевого продукту. Однією з перспективних можливостей є високотемпературне очищення графіту (у тому числі до ядерної чистоти) в апаратах з електротермічним псевдозрідженим шаром. Однак на теперішній час через недостатню кількість досліджень у цьому напрямі технологія так і не набула промислового впровадження. Враховуючи описані фактори, розвиток технології очищення графіту в реакторах з електротермічним псевдозрідженим шаром є актуальним науковим завданням.

### Вступ

Завдяки своїм унікальним властивостям графіт став невід'ємною частиною виробів, що використовуються в атомній енергетиці, енергетичному устаткуванні, машинобудуванні, металургії та інших галузях. Сфера застосування графіту постійно розширюється, визначаючи тим самим його споживчий попит. За спостереженнями експертів, стала динаміка ринку графіту тісно пов'язана із загальним станом глобальної економіки: тільки з 2012 по 2016 р. ринок виріс на 9 % [1–7]. З урахуванням цього вже сьогодні графіт включено до переліку стратегічних сировинних ресурсів країн ЄС [1].

До інших особливостей графіту як матеріалу для ядерної фізики, перш за все, належить малий ефективний перетин  $\sigma$  фотоядерних реакцій для вуглецю

в області гігантського резонансу, пов'язаного з порушенням  $\gamma$ -квантами власних коливань протонів відносно нейтронів (дипольні коливання). Нуклони можуть залишати ядро не тільки в процесі дипольних коливань, але й після їхнього загасання. Велика частина зіткнень нейтронів з ядрами вуглецю відбувається за механізмом пружного розсіювання, що зумовило ефективне використання графіту як сповільнювача або поглинача нейтронів [8].

Графіт є гарним конструкційним матеріалом, його застосування ґрунтується на тому, що завдяки дуже високій температурі сублімації графіт залишається твердим (у безкисневій атмосфері) аж до температур близько 4000 °С. Водночас графіт за невисокої щільності є не тільки досить міцним матеріалом, але й легко обробляється механічно, має низький тиск насичених парів у вакуумі навіть за підвищеної тем-

© К. В. Сімейко, С. В. Купріячук, А. О. Синяговський, 2023

ператури. Графіт має високу теплопровідність і теплоємність, не обов'язково маючи при цьому високу електропровідність. Цей матеріал у діапазоні температур свого використання збільшує міцність зі зростанням температури, має корозійну та ерозійну стійкість під час опромінення [9]. Міцність графіту значно змінюється залежно від методу його виготовлення, тому графіти з однаковою щільністю, але відрізняючись структурою, можуть мати різну міцність. Загальним правилом є те, що більш тонко структурований графітовий композит має, як правило, більшу міцність і тривалий час експлуатації [10].

Графіт як конструкційний і функціональний матеріал застосовувався у високотемпературних реакторах: AVR (Німеччина), HTGR-1 (США), покращеному реакторі з газовим охолодженням AGR (Англія) і в каналних реакторах великої потужності (РВПК) (СРСР, РФ, Литва) [11]. Нині графіт є конструкційним і функціональним матеріалом в ядерних енергетичних системах IV покоління, зокрема у високотемпературних газоохолоджувальних (ВТГО, HTR, HTGR, VHTR) і рідинно-сольових реакторах (MSR) [12].

У зв'язку з розвитком ядерних енергетичних систем IV покоління та збільшенням популярності електротранспорту спостерігається динамічне зростання споживання графіту [13–16], тому питання розробки та вдосконалення технологій виробництва графіту високої чистоти (у тому числі ядерної) має велике практичне значення.

Мета статті — на основі аналізу літературних джерел визначити найбільш перспективні способи одержання графіту для подальшого його використання в ядерних енергетичних системах IV покоління.

### **Промислові технології очищення графітових матеріалів до високих ступенів чистоти**

Одним із показників якості графіту для потреб атомної енергетики є вміст хімічних домішок. Навіть незначні частки елементів, таких як сірка, ванадій, титан, хром, марганець, залізо і кремній, істотно погіршують технологічні та експлуатаційні властивості кінцевої продукції. Тому у виборі вихідної сировини перевага віддається матеріалам з високим вмістом вуглецю, відповідно малою зольністю та кількістю сірки.

Зольність значною мірою визначає корисні властивості і вартість графіту, у зв'язку з чим цьому показнику приділяється особлива увага з боку споживачів. Залежно від галузі застосування допускається вміст хімічних домішок від 13...25 % мас., а для дея-

ких до значень менше 0,005 % мас.: для ядерного та спектрального графіту, а також для отримання двоокису германію, алмазів і виготовлення напівпровідникових приладів [17–19]. Традиційно для очищення графіту використовують два принципово різних технологічних підходи: термічний і хімічний. На практиці ці методи можуть комбінуватися.

Хімічне видалення домішок з природного і вторинного графіту шляхом кислотного вилугування застосовується практично у всьому світі і набуло найбільшого поширення в Китаї, Бразилії, Австралії та Росії [20–25]. Переважна більшість компаній здійснюють таке очищення на завершальному етапі обробки графітового концентрату. Як реагенти зазвичай використовують розчини  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Причому фторид водню є однією з найбільш популярних і в той же час найбільш небезпечних кислот. Показники очищення графіту хімічним шляхом перевищують 98 % мас., включаючи можливість отримання батарейних марок із вмістом вуглецю > 99,95 % мас.

У випадку природного графіту хімічному очищенню передують збагачення графітових руд. Процес оснований на гідрофобних властивостях дисперсного графіту і складається з багатоступеневої флотації за участі збираючих та спінюючих агентів [26–28]. Найбільший ступінь вилучення вуглецю характерний для дрібних фракцій до 100 мкм, а наявний рівень технології дає змогу досягти вмісту вуглецю в концентраті до 89–94 % мас. Водночас є зворотно пропорційний зв'язок між масовою часткою вуглецю в кінцевому продукті та ступенем його вилучення. Тому видобувні компанії змушені знаходити для себе оптимальний з точки зору виходу кінцевого продукту й прибутку баланс за глибиною збагачення графіту у двох послідовних стадіях: флотації і хімічної обробки.

Істотним недоліком хімічних методів є використання небезпечних агресивних кислот і пов'язаний з цим негативний екологічний аспект цих технологій. У роботі [29] наводиться одна з найбільш раціональних схем виробництва графіту для LIBs. Процес включає послідовні стадії видобутку, механічної сепарації, флотації, сфероїдизації і тільки на останньому етапі — обробку реагентами.

Слід зазначити, що хімічні методи на основі кислот не використовуються у США, Канаді та країнах ЄС [30]. За даними окремих компаній, що спеціалізуються у сфері виробництва, продажу і застосування графіту [31], у цих країнах використовуються певні торгові обмеження на імпорт матеріалу відповідного походження.

Термічне очищення графіту з точки зору енергоємності є більш витратною альтернативою хімічним методам і використовується переважно у виробництві синтетичного графіту. Це дає змогу одночасно вирішувати два технічних завдання: видалення домішок і графітування продукту.

У нагріванні вуглецевої сировини відновлення нелетких оксидів, присутніх у мінеральній частині, спостерігається вже за температур понад 1 000 °C [18]. Продукти відновлення переходять безпосередньо в газову фазу або ж утворюють більш тугоплавкі сполуки з вуглецем (карбіди), випаровування яких відбувається за значно більших температур. За температур 2 200...2 400 °C зольність вуглецевих матеріалів може бути знижена до значень < 0,2 % мас. [18, 32]. На практиці ступінь очищення визначається безліччю факторів: видом сировини, фракційним складом, конструкцією печі, хімічним складом футерівки, тривалістю і режимом обробки.

У промисловості термічне очищення та графітування вуглецевих матеріалів синтетичного походження реалізовані у високотемпературних агрегатах із щільним шаром: електрокальцинаторах [33–35] і печах Ачесона [18, 36, 37].

Електрокальцинатори використовуються переважно для прожарювання антрациту як первинної стадії отримання штучного графіту. Конструктивно печі являють собою вертикальну шахту з верхнім і нижнім розташуванням двох електродів. Кусковий матеріал розміром 6...25 мм рухається вниз під дією сили тяжіння й нагрівається прямим пропусканням електричного струму через шар. Продуктивність подібних печей зазвичай варіюється від 0,5 до 1 т/год. Після обробки антрацитів вміст шкідливих домішок за сіркою та загальною зольністю становив відповідно 0,65...1,32 і < 2, 5 % мас. [33].

Згідно з даними промислової експлуатації робочі температури досягають 2 300...2 500 °C уздовж вертикальної осі печі, де щільність струму найбільша. Водночас існують «холодні» зони на периферії з температурами 700...1 200 °C, де зосереджена переважна частина матеріалу [35]. Зворотна температурна залежність питомого електроопору для вихідної вуглецевої сировини робить практично неможливим рівномірний хід печі. З метою підвищення якості матеріал часто обробляється по декілька разів, що істотно збільшує енергетичні витрати від 500...700 до 1 500...2 000 кВт · год/т.

Комплексний аналіз тепломасобмінних процесів, виконаний у роботах [38–40] на основі математично-

го моделювання, показав, що провідну роль у роботі високотемпературного випалювального агрегату зі щільним шаром має так звана турбулентна дифузія газу. Цей механізм обумовлений обтіканням газовим потоком частинок у шарі, у зв'язку з чим масштаб поперечного перенесення маси газу й відповідно його теплового потенціалу в напрямку, перпендикулярно руху потоку, визначається фракційним складом матеріалу й поздовжньою швидкістю потоку. Згідно з оцінкою та з урахуванням зазначених у роботі [38–40] особливостей, використання інертного середовища може в кілька разів знизити питомі витрати сировини в електрокальцинаторах.

У той же час перспектива застосування електрокальцинаторів для природного графіту і нафтових коксів повинна розглядатися в контексті фракційного складу сировини і з урахуванням конструктивних особливостей даних печей. З огляду на обмежену газопроникність дрібнодисперсних матеріалів, а також низьку термічну стійкість футерівки, електрокальцинатори не можуть розглядатися як агрегати для цілей графітування й рафінування батарейних марок графіту.

У 1895 р. Е. Ачесоном уперше був запропонований процес виробництва графіту в нерухомому шарі за температури 3 000 °C [36], який з незначними змінами продовжує використовуватися й донині. Формовані вуглецеві вироби завантажуються в піч і пересипаються коксом, який виконує роль резистивного нагрівального елемента. Це дає змогу вести обробку виробів будь-яких форм, включаючи дисперсні матеріали у спеціальних графітових контейнерах. Величина робочого струму досягає 60 кА. Повний операційний цикл триває до двох тижнів і складається з чотирьох етапів: 1) завантаження печі — до 24 год; 2) підйом температури кладки до 2 800...3 000 °C зі швидкістю близько 40...60 °C/год — до 72 год; 3) поступове охолодження — 190...240 год; 4) розвантаження.

У сучасних печах Ачесона за температур 2 400...2 500 °C зольність графіту знижується до 0,09...0,11 %, однак водночас дуже важливо 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 % мас. У той же час режимні особливості роблять процес Ачесона однією з найбільш енергоємних технологій, оскільки використання теплових вторинних енергоресурсів практично неможливе. Для потужності

3 000...6 000 кВт питоми витрати електроенергії досягають 4,5...9 кВт·год/кг [18].

Одним з різновидів термічного очищення вуглецевих матеріалів є використання в технологічному процесі хлору і його сполук, що дозволяє знизити температуру печі [41]. Оксиди металів у присутності вуглецю за високих температур зв'язуються з хлором, формуючи більш леткі речовини.

Деякі промислові підприємства пропонують невеликі високотехнологічні печі періодичної дії ємністю до 15 кг в атмосфері галогенів і температурою до 2 300 °С [42]. З урахуванням експлуатаційних характеристик таких агрегатів питоми витрати енергії становлять 3,5...7,0 кВт·год/кг.

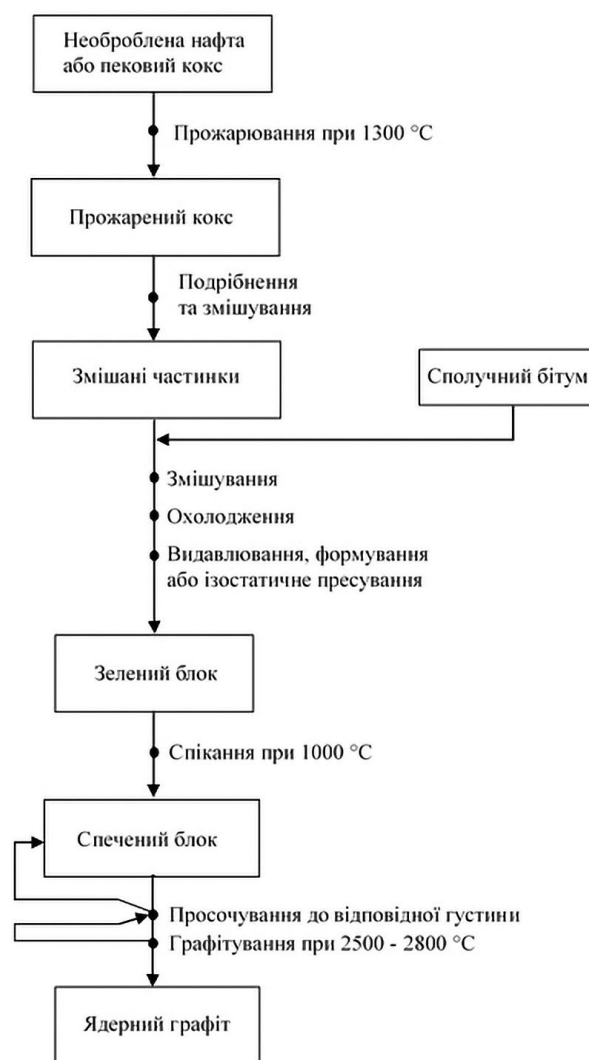
В ядерних реакторах використовується синтетичний полікристалічний графіт. Це вуглець-вуглецевий композит, що складається з наповнювача (зазвичай кальцинованого нафтового коксу) і сполучної речовини (зазвичай кам'яновугільного пеку). Потім отримані зерна змішують у відповідних пропорціях, щоб отримати необхідну щільність і допомогти у видаленні летючих речовин. Далі кокс змішують із кам'яновугільним пеком за температури 165 °С, а потім формують шляхом екструзії або односпрямованого чи ізостатичного стиснення. Після чого його запікають за температури від 800 до 1 200 °С для коксування сполучної речовини. Щільність і механічні властивості отриманого продукту можна підвищити за допомогою однієї або кількох стадій просочення, як правило, з використанням нафтового пеку. Продукт графітують від 2 500 до 3 000 °С для отримання гексагональної (але недосконалої) кристалічної структури, характерної для графіту. Графітизація здійснюється за допомогою очисних агентів, таких як NaF, MgF<sub>2</sub>, для отримання ядерного графіту високої чистоти. Ядерний графіт виготовляється з нафтового або природного пекового коксу. Цей кокс спікають, змішують зі зв'язуючим і формують за допомогою екструзії, простого чи вібраційного формування або ізостатичного пресування в блоки, відомі як «зелені блоки». Потім вони спікаються в діапазоні 800...1 200 °С, утворюючи вуглецевий блок [43].

Висока чистота графіту ядерної чистоти забезпечується насамперед вибором чистих вихідних сировинних матеріалів — коксу та пеку. Вміст домішок значно зменшується при графітуванні. Блок-схему процесу, описаного в [44], наведено на рисунку.

Графіт для ядерних реакторів типу ЕГП очищувався за рахунок термодифузії домішок за високо-температурного графітування. Для графіту РБМК

марки ГР-280 застосовується газове очищення у процесі графітування за температури до 2 800 К. Для одержання матричного графіту для шарових тепловидільних елементів ВТГР найбільшу роль відіграє чистота вихідних матеріалів [45]. Ядерний графіт для реакторів Magnox у Великій Британії був виготовлений з нафтового коксу, змішаного зі зв'язувальним пеком на основі вугілля, нагрітого та екструдованого в заготовки, а потім спеченого за температури 1 000 °С протягом кількох днів. Щоб зменшити пористість і збільшити щільність, заготовки просочували кам'яновугільною смолою за високих температур та тиску перед остаточним спіканням за температури 2800 °С [46].

Для блоків сповільнювача та рефлектора (і матеріалу компонентів тепловидільного елемента) на



Блок-схема одержання графіту ядерної чистоти [44]

цьому етапі можна провести просочування пеком: блоки графітують за температури  $\sim 2800^\circ\text{C}$  і можуть додатково просочити сполучною смолою, повторно обпалити та повторно графітувати, щоб отримати продукт більшої щільності, зазвичай  $1,6\text{--}1,8\text{ г/см}^3$ . Це нижче теоретичної щільності кристалів графіту, оскільки пори залишаються в матеріалі в результаті виділення газу або уловлювання під час обробки [43].

Властивості графіту, які описані в роботі [43], наведено в таблиці.

#### Перспективні розробки та дослідження в напрямі створення екологічно чистої та енергоефективної технології очищення графіту

У роботі [21] наведені результати дослідження очищення мікрокристалічного природного графіту, видобутого в провінції Ченжоу (Китай). Матеріал з початковим вмістом вуглецю  $83,08\%$  мас. оброблявся в лабораторних умовах розчинами хлорної кислоти  $\text{HCl}$  і фториду натрію  $\text{NaF}$ . Метод показав високу ефективність у видаленні кальцитів  $\text{CaCO}_3$ , галузиту  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  та інших мінеральних домішок за співвідношення рідкої й твердої фаз  $3:1$ . Оптимальний режим отримано за температури  $70^\circ\text{C}$  і часу  $2,5$  год. Вміст вуглецю збільшено до  $98,03\%$  мас. без видимих змін його кристалічної структури.

У роботі [22] проводилися дослідження комплексної технології збагачення, що включає стадію флотації вихідного концентрату з подальшою обробкою сірчаною та фосфорною кислотами. Найбільша

ефективність методу досягнута за співвідношення рідкої та твердої фази  $1:2$ . Тривалість і температура процесу  $2$  год і  $150^\circ\text{C}$  відповідно, а досягнутий рівень очищення  $91\%$  за ступенем вилучення  $97,2\%$ .

Авторами [42] наводяться результати обробки фторидом водню  $\text{HF}$  графітового концентрату  $\text{Cg} = 69,74\%$  з розміром фракцій  $149\text{--}841\text{ мкм}$  (Вест Калімантан, Індонезія). Оптимальний режим отримано за співвідношенням твердої і рідкої фаз  $1:5$ , температури  $180^\circ\text{C}$  і тривалості процесу  $1,5\text{--}2$  год. Вміст вуглецю в кінцевому продукті зростає до  $98\%$  мас.

У дослідженнях [47] для обробки прожареного природного графіту використовувалася сірчана кислота ( $10\%$  об.) за співвідношенням твердої і рідкої фаз  $1:5$ . Ефективний режим відзначено за кімнатної температури протягом  $2$  год. Частка вуглецю збільшена до  $98\%$  мас. Також відзначається значно менша вартість сірчаної кислоти в порівнянні із соляною за однакових показників ефективності.

Схожі результати отримані також у [48] співробітниками Криворізького технічного університету. Дослідження включали термохімічний метод, на першій стадії якого для зниження вмісту кремнію здійснювався випал концентрату за температур  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  у присутності  $\text{NaCO}$ . Друга стадія передбачала вилуговування в умовах оптимальних з точки зору видалення сполук заліза розчином сірчаної кислоти  $15\%$  за співвідношенням твердої і рідкої фаз  $1:7$ . Відмінність рекомендованих режимів вочевидь пов'язана з різним хімічним складом мінеральних частин.

Властивості ізотропного ядерного графіту [43]

| Країна походження                                                                   | Великобританія      | США                 |                     |                     | Японія              |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Назва                                                                               | IMI-24              | H-451               | AXZ-5QI             | N3M                 | IG-110              |
| Вид коксу                                                                           | гільсоніт           | змішаний            | –                   | –                   | нафтовий            |
| Щільність, $\text{г/см}^3$                                                          | 1,81                | 1,73                | 1,5                 | –                   | 1,78                |
| Коефіцієнт теплового розширення, $\text{K}^{-1}$ при $20\text{--}120^\circ\text{C}$ | $4,3 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $6,7 \cdot 10^{-6}$ | $5,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Теплопровідність, $\text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$                                      | 131                 | 140                 | 80                  | 180                 | 78                  |
| Модуль Юнга, $\text{ГН/м}^2$                                                        | 10,8                | 8                   | 8                   | 6,5                 | 10,2                |
| Коефіцієнт Пуассона                                                                 | 0,2                 | 0,1–0,2             | –                   | –                   | 0,14                |
| Сили, $\text{МН/м}^2$ :                                                             |                     |                     |                     |                     |                     |
| розтягування                                                                        | 17,5                | 15                  | 10                  | 41                  | 25,5                |
| згинання                                                                            | 23                  | 20                  | –                   | –                   | 37,2                |
| стиснення                                                                           | 70                  | –                   | –                   | –                   | 76,8                |

Співробітниками Київського національного університету технологій та дизайну [49] порівняно недавно розроблена технологія обробки графітових концентратів сумішшю кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HF}$  або  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  :  $\text{HF}$ . Процеси передбачають одно- і тристадійну обробку з підігрівом графіту до 300–400 °C на кожному етапі. Проведені дослідження для акумуляторного графіту ГАК-1 дали змогу знизити зольність до 0,01–0,02 % за початкового показника 0,8 %. Ефективність розробленого методу підтверджена також для графіту марки ГЛ-1. Водночас контрольні випробування шляхом обробки матеріалу окремими розчинами кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{HF}$  продемонстрували значно меншу ефективність останніх. Зольність продукту на виході становила 0,35, 0,15 і 0,07 % відповідно, що не дозволяє рекомендувати монокислоти для отримання батарейних марок графіту з вітчизняних руд.

Новий метод переробки відходів графіту представили Дж. Б. Мейсон і Д. Бредбері. Ця методологія передбачала використання піролізу/парового риформінгу з подальшим контролем вихідного газу. Система очищення базується на досвіді, отриманому за подібних методів обробки відпрацьованих іонообмінних смол. Вихлопний газ можна запресувати у формі карбонату кальцію, який можна використовувати для заповнення пустот в інших радіоактивних відходах. Було висловлено припущення, що цей процес може бути використаний або для переробки графіту, вилученого з активної зони, або навіть для газифікації відходів графіту всередині активної зони [49].

Одним зі способів підвищення енергетичної ефективності електрокальцинаторів щільного шару, а також вирівнювання температурного поля за перерізом є застосування висхідного інертного газового потоку. Холодний газ надходить у нижню зону печі, де відбирає теплоту від уже опрацьованого матеріалу, і далі у верхній частині передає енергію сировині, що завантажується.

У роботі [50] очищення графіту проводили в атмосфері хлору за тиску 6...50 кПа і температури 1900...2300 °C в лабораторних печах Таммана. Вихідний матеріал оброблявся в нерухомому стані протягом 6–7 год. Зольність у кінці процесу становила близько 3...5 ppm за початкового значення 1 %.

Лабораторна піч для очищення графіту (Stratmin Inc., Канада [48]) також мала внутрішню камеру непрямого нагріву 7,62×25 см, де здійснювався прямий контакт хлору з матеріалом у щільному шарі за тиску 0,1...1,0 кПа. Автори відзначають проникаючу здатність хлору через графіт, що обумовило ство-

рення додаткової зовнішньої оболонки, заповненої азотом за тиску  $\geq 4,2$  кПа. Результати обробки природного графіту 150...177 мкм з початковою зольністю 6 % протягом 30 хв підтвердили високу ефективність методу зі ступенем очищення  $\text{Cg} = 99,99 \pm 0,01$  %. За даними [51], технологія з використанням хлору для природного графіту одержала промислове застосування в компанії Northern Graphite (Канада).

У роботі [52] запатентована піч очищення графіту, в якій нагрівання здійснюється комбінованим шляхом: індукційним і непрямим. Герметичне виконання печі дозволяло проводити обробку в контрольованій атмосфері, включаючи вакуум. Як активні реагенти використовувалися гази —  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . Матеріал нерухомо розміщується на розподільній решітці для проходження газу. Термообробка проводилася за температури 2450...2500 °C протягом 5...24 год.

З огляду на енергоефективність та екологічну безпеку сучасних технологій перспективним виглядає використання електротермічного псевдозрідженого шару в процесах очищення графіту.

#### **Досвід використання технології електротермічного псевдозрідженого шару в процесах високотемпературного очищення графіту**

Найбільш виправданою для високотемпературної обробки матеріалів в електротермічному псевдозрідженому шарі (ЕТПШ) є конструкція печі, в якій один або кілька графітових електродів занурені у шар [53–56], а сам робочий простір також футерований графітом і виконує роль іншого електрода. Так, у 1978 р. компанією Graphite Synthesis (Чикаго, США) [55] уперше запропонована промислова піч ЕТПШ з концентричним розташуванням електродів для десульфурзації вугілля, нафтового і металургійного коксів.

Робоча камера печі має розширення, тобто розділена на дві циліндричні частини: нижню — зону псевдозрідженого шару (ПШ) і верхню — надшарову (сепараційну) зону більшого діаметра. Перевагою технології порівнюючи з аналогами [57–59] є безперервний режим роботи — матеріал завантажується й вивантажується за допомогою шнекових живильників. Робоча камера печі має розширення, тобто розділена на дві циліндричні частини: нижню — зону киплячого шару; верхню — надшарову (сепараційну) зону більшого діаметра. Діаметри цих зон забезпечують співвідношення швидкостей газу в нижній

і верхній частинах 2 : 3. Для запобігання утворенню шлакових депозитів у вихідному патрубку газового тракту встановлено додатковий нагрівач, що підтримує температуру вузла вище точки конденсації металевих домішок.

Нагрівання в печі здійснюється прямим пропусканням електричного струму через киплячий шар вуглецевого матеріалу до температур 1 700...2 400 °С у робочому режимі джерела живлення 80...120 В. Псевдозріджуючим агентом є азот, проте можливе використання газу на основі хлору й водню для зниження температури процесу.

Вихід готового продукту передбачений з нижньої частини печі в холодильник, який являє собою теплообмінник у вигляді чотирьох вертикальних труб із нержавіючої сталі, футерованих зсередини графітом, що дозволяє знизити температуру матеріалу з 2 500 до 1 100 °С. Подальше охолодження до 200 °С виконується у водоохолоджуваному шнековому живильнику.

Під час обробки нафтового коксу діаметром 6,3 мм за температур до 2 300 °С середній час перебування матеріалу становить 25 хв, а швидкість підйому температури — 80 °С/с. Вміст сірки зменшився з 1,49 до 0,045 % мас. Водночас авторами відзначається часткова трансформація аморфної структури матеріалу в кристалічну. Питомі витрати енергії — 2,13 кВт·год/кг. Одержані результати перевищують аналогічні показники альтернативної технології десульфурзації в обертових печах [60], в яких швидкість нагріву близько 0,3 °С/с за витрат енергії 4,4 кВт·год/кг.

У 1988 р. компанія Superior Graphite, як правонаступник Graphite Synthesis, захистила патентом аналогічну конструкцію печі в Європі [61]. Рівень заявлених робочих температур 2 500...2 772 °С. Піч мала внутрішній діаметр 350 мм та ємність активної зони кипіння 38,6 кг. Нейтралізація горючих компонентів відхідних газів здійснювалася в допалювачі.

Автори [62] наводять результати трьох промислових випробувань безперервних режимів роботи установки: для норвезького природного графіту (розмір частинок до 76 мкм, зольність 11,8 % мас.), мексиканського природного графіту (розмір частинок 211...853 мкм, зольність 27 % мас.) і антрациту (розмір частинок 853 мкм, зольність 10...11 % мас.). Продуктивність установки 11,3...20,0 кг/год за потужності 100 кВт. Зольність матеріалів після термообробки знизилася до 0,1, 0,3...0,4 і 0,4...0,6 % відповідно.

Відзначається зменшення густини природних графітів на 4...10 % і збільшення цього показника для антрациту на 5 %. Слід звернути увагу на істотний

«угар» природного графіту, 53...62 %, що обумовлено винесенням дрібних фракцій і хімічною взаємодією вуглецю з іншими елементами.

У конструкції печі, описаної в роботі [63], нижня частина ділянки під електродом має виражену конічну форму з периферійним тангенціальним підведенням псевдозріджуючого агента. Це дає змогу ефективно обробляти матеріал до 106 мкм у фонтануючому шарі з відповідним зменшенням швидкості газу на 10...15 %. Кут нижнього конуса становить 40...60°; висота активної зони ПШ < 2 діаметрів; висота сепарації простору 1...1,5 висоти ПШ. Особливістю є конічна форма нижнього торця електрода, що дозволяє поліпшити його контакт із шаром. Піч представлена як агрегат для обробки будь-яких видів коксу і природного графіту за температур 2 200...2 400 °С. Завантаження матеріалу здійснюється безпосередньо в нижню циліндричну зону (активну зону термообробки) через спеціальний патрубок. Циркуляція матеріалу в робочому просторі в результаті прийнятої схеми газорозподільного вузла характеризується потужним центральним висхідним потоком і низхідним по периферії. Відповідно до заявлених результатів випробувань за зольності сировини 0,6...1,65 % мас. технологія дозволяє повністю очистити матеріал від домішок. Вміст сірки знижується від 0,48 до 0,0012 % мас. залежно від виду матеріалу. У той же час питання енергетичних показників конструкції авторами не обговорювалося.

Слід зазначити, що сьогодні Superior Graphite позиціонує себе як єдина у світі компанія, яка здатна на основі технології ЕТПШ виробляти в промислових обсягах батарейні марки графіту викопного і синтетичного походження із вмістом вуглецю > 99,95 % мас. [15]. Водночас температура обробки сировини досягає 3 000 °С.

З метою підвищення енергетичної ефективності технологічних комплексів, що працюють на базі печей ЕТПШ, у роботі [61] була розроблена когенераційна система утилізації теплоти. Димові гази печей згорають у допалювачі, що виконує також функцію котла-утилізатора. Пара використовується для вироблення електроенергії в турбіні протитиску. Теплота готового продукту утилізується для нагріву живильної води котла-утилізатора за допомогою проміжного теплоносія. Ефективність запропонованої схеми залежно від завантаження всього комплексу виражена в зниженні енергоспоживання на 35...50 % із пропорційним зниженням викидів шкідливих речовин та парникових газів.

Промислова компанія American Energy Technologies (АЕТ) запропонувала двостадійну технологію прокалювання нафтового коксу: перша стадія — нагрів вихідної сировини до температури 900...1 200 °С з метою видалення основної частини летючих продуктів, друга стадія — високотемпературна обробка коксу в печі з ЕТПШ за температури до 2 700 °С [64]. Присутність ПШ вирішує кілька технологічних і технічних завдань одночасно: дозволяє підвищити електроопір шару в порівнянні з електроопором щільного шару часток вуглецевого матеріалу (печей Ачесона) і забезпечує винесення летючих компонентів за високотемпературного нагрівання з робочої камери.

Кафедра промислової теплоенергетики Національної металургійної академії України спільно з ТОВ «Центр матеріалознавства» (Київ) та ДП «Конструкторське бюро «Південне» за підтримки Департаменту енергетики США і Брукгейвенської національної лабораторії (Нью-Йорк, США), Українського науково-технологічного центру (Київ) та участі Американської енерготехнологічної компанії (Чикаго, США) розробили конструкцію лабораторної ЕТПШ продуктивністю 10 кг/год. Відповідно до завдання АЕТ розробка печі виконана для обробки графіту з розміром фракцій 100 мкм, розрахункова міцність печі 1...10 кг/год, температура обробки 2 000...2 500 °С [65, 66].

## Висновки

1. У зв'язку з розвитком ядерних енергетичних систем IV покоління та збільшенням популярності електротранспорту спостерігається динамічне зростання споживання графіту. Це обумовлює актуальність розробки та вдосконалення технологій одержання графіту високої чистоти.

2. Хімічні промислові способи очищення природного графіту становлять екологічну небезпеку через використання токсичних прекурсорів, що робить їх забороненими в деяких країнах.

3. Основним термічним промисловим способом одержання штучного графіту є нагрівання коксу або антрациту в спеціальних електричних печах за температури близько 3 000 °С і підвищеного тиску без доступу повітря, однак такий спосіб має низку недоліків, серед яких високі енерго- та ресурсовитрати.

4. Серед розглянутих розробок та досліджень у напрямку створення технологій одержання графіту високої чистоти найбільшою проблемою для термічних методів є складність апаратного оформлення

та низький вихід готового продукту, а для хімічних методів (як і промислових хімічних методів) є екологічна небезпека через застосування токсичних речовин.

5. Перспективним виглядає можливість очищення графіту в апаратах з ЕТПШ, але на сьогодні немає необхідного масиву розрахункових та експериментальних даних для подальшого розвитку цієї технології. Враховуючи збільшення попиту на графіт, екологічну небезпеку, високі енерговитрати та технологічні складності одержання графіту традиційними способами, розвиток технології очищення графіту в апаратах ЕТПШ є актуальним науковим завданням.

## Список використаної літератури

1. Toniolo B. European Carbon and Graphite Association ECGA. Annual Report 2014–2015 / B. Toniolo. — Bruxelles, Belgium : EGGA, 2016. — Режим доступу: [http://www.ecga.net/sites/default/files/pdf/ecga\\_ar\\_2014-15\\_draft-final.pdf](http://www.ecga.net/sites/default/files/pdf/ecga_ar_2014-15_draft-final.pdf).
2. Jewell S. Mineral commodity summaries 2017: U. S. Geological Survey / S. Jewell, S. M. Kimball. — Reston, U.S. — 202 p. — doi.org/10.3133/70180197.
3. Olson D. W. Graphite / D. W. Olson // U. S. Geological Survey Minerals Yearbook. — 2014. — U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey, 15 p. — Available at: <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/mineral-pubs/graphite/myb1-2014-graph.pdf>.
4. Keeling J. Graphite: properties, uses and South Australian resources / J. Keeling // MESA Journal. — 2017. — Vol. 84 (3). — P. 28–41.
5. Siow K. S. Graphite exfoliation to commercialize graphene technology / K. S. Siow // Sains Malaysiana. — 2017. — Vol. 46 (7). — P. 1047–1059. — doi.org/10.17576/jsm-2017-4607-06.
6. Kalyoncu R. S. Graphite / R. S. Kalyoncu // U. S. Geological Survey Minerals Yearbook. — 2000. — Reston, US : U. S. Geological Survey. — P. 76–77.
7. Crossley P. Graphite: high-tech supply sharpens up / P. Crossley // Industrial Minerals. — 2000. — Vol. 398. — P. 31–47.
8. Василенко И. Я. Радиоактивный углерод / И. Я. Василенко, В. А. Осипов, В. П. Рублевский // Природа. — 1992. — № 12. — С. 59–65.
9. Графит как высокотемпературный материал: сб. статей; пер. с англ. под. ред. К. П. Власова. — Москва : Мир, 1964. — 420 с.
10. Графит в науке и ядерной технике / Е. И. Жмуриков, И. А. Бубненко, В. В. Дрёмов [и др.]. — Новосибирск, 2013. — 193 с.

11. Доллежалъ Н. А. Канальный ядерный энергетический реактор / Н. А. Доллежалъ, И. Я. Емельянов. — Москва : Атомиздат, 1980. — 208 с.
12. Графит как конструкционный материал ядерных энергетических систем IV поколения / А. И. Комир, Н. П. Одеичук, А. А. Николаенко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2016. — № 1 (101). — С. 51–55.
13. Литиевые батареи для применения на транспорте: современные проблемы и перспективы / В. З. Барсуков, В. Г. Хоменко, И. В. Сеник, О. Ш. Черный // Вопросы химии и химической технологии. — 2013. — № 4. — С. 127–131.
14. Moradi B. Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries / B. Moradi, G. G. Botte // Journal of Applied Electrochemistry. — 2016. — Vol. 46 (2). — P. 123–148. — doi.org/10.1007/s10800-015-0914-0.
15. Li J. How to develop best carbon/graphite products for lead-carbon battery applications (Superior Graphite) / J. Li, F. Henry, Y. Feng // Poster session presented at the 10th International conference on lead-acid batteries LABAT'2017 (Golden Sands, Bulgaria, June 13–16, 2017). — 2017. — 23 p.
16. Elementenergy / The Committee on Climate Change // Cost and performance of EV batteries (Final report for The Committee on Climate Change). — 2012. — 91 p. — Available at: [https://www.element-energy.co.uk/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost\\_-Element-Energy-report\\_March2012\\_Finalbis.pdf](https://www.element-energy.co.uk/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost_-Element-Energy-report_March2012_Finalbis.pdf).
17. Гурин И. В. Чистота графитовых и углеродных композиционных материалов / И. В. Гурин, Т. С. Яковицкая, О. Г. Капленко // Вопросы атомной науки и техники. — (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»). — 2011. — № 2 (132/97). — С. 132–136.
18. Федоров С. С. Розвиток наукових основ створення високотемпературних агрегатів з електротермічним киплячим шаром для очищення вуглецевих матеріалів: дис. ... д-ра техн. наук: спец. 05.14.06 / С. С. Федоров. — Дніпро, 2018. — 302 с.
19. Lee S. Bulk graphite: materials and manufacturing process / S. Lee, D. Kang, J. Roh // Carbon letters. — 2015. — Vol. 16 (3). — P. 135–146. — doi.org/10.5714/cl.2015.16.3.135.
20. Tambanis S. Thermal processing achieves up to 99.99994% purity of Mahenge graphite concentrates / Steven Tambanis, Gabriel Chiappini. — Black rock mining limited, 2016. — 4 p.
21. Xie W. Fixed carbon content and reaction mechanism of natural microcrystalline graphite purified by hydrochloric acid and sodium fluoride / W. Xie, Z. Wang, J. Kuang, [et al.] // International Journal of Mineral Processing. — 2016. — Vol. 155. — P. 45–54. — doi.org/10.1016/j.minpro.2016.08.002.
22. Брагина В. И. Разработка технологии обогащения графитовых руд / В. И. Брагина, И. И. Бакшеева // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2012. — № 9. — С. 133–137.
23. Перспективные способы подготовки литейных графитов / С. В. Беляев, Г. А. Королева, С. И. Лыткина [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Инженерия и технологии. — 2014. — № 4 (7). — С. 462–466.
24. Syarifuddin F. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia) / F. Syarifuddin, F. F. Florena, E. S. Hanam, [et al.] // AIP Conference Proceedings: 2nd Padjadjaran International Physics Symposium, 2015. — 2016. — P. 1712 (1). — doi.org/10.1063/1.4941905.
25. Thi H. T. Sulfuric acid leaching process for producing high purity graphite from 92.6% C to 98% C / H. T. Thi, N. D. Hong // World Journal of Research and Review. — 2017. — Vol. 5 (1). — P. 23–26.
26. Peng W. Increasing the fine flaky graphite recovery in flotation via a combined multiple treatments technique of Middlings / W. Peng, Y. Qiu, L. Zhang, [et al.] // Minerals. — 2017. — № 7 (11). — P. 208. — doi.org/10.3390/min7110208.
27. Ding S. F. Research on purification technics of some flake Graphite / S. F. Ding, Y. P. Niu // Advanced Materials Research. — 2013. — Vol. 119. — P. 753–755. — doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.753-755.119.
28. Олійник М. О. Удосконалення технології збагачення графітової сировини Заваллівського родовища / М. О. Олійник, А. І. Макачова // Гірничий вісник. — 2014. — № 97. — С. 210–215.
29. Hayes T. Graphite for batteries (Edison Report) / T. Hayes. — Edison Investment Research, 2016. — 15 p.
30. Coosa Graphite Project, Coosa County, Alabama. Retrieved March 14/2018. — Available at: <https://www.mining-technology.com/projects/coosa-graphite-project-coosa-county-alabama>.
31. Gubinskiy M. V. Analysis of Energy Efficiency of Furnaces for High Temperature Treatment of Carbon Materials / M. V. Gubinskiy, S. S. Fedorov, N. V. Livitan, [et al.] // Metallurgical and Mining Industry. — 2013. — Vol. 5 (2). — P. 71–76.
32. Zaghiba K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal / K. Zaghiba, X. Songb, A. Guerfia, [et al.] // Journal of

- Power Sources. — 2003. — Vol. 119/121. — P. 8–15. — doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00116-2.
33. Лакомский В. И. Электрические и электроконтактные свойства электродного термоантрацита / В. И. Лакомский. — Киев : Академперіодика, 2008. — 105 с.
34. Петров Б. Ф. Энергосбережение при производстве электродного термоантрацита / Б. Ф. Петров. — Киев : Экотехнология, 2006. — 144 с.
35. Gasik M. M. Modelling and optimisation of anthracite treatment in an electrocalcinator / M. M. Gasik, M. I. Gasik, O. Yu. Urazlina, S. V. Kutuzov // Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future (Helsinki, June 6–9). — 2010. — P. 339–348.
36. Patent USA no. US568323A. C04B35/532 Manufacture of graphite / Applicant and patent holder: E. G. Acheson. — Application date: 27.12.1895. Publication date: 29.09.1896.
37. Ragan S. Science and technology of graphite manufacture / S. Ragan, H. Marsh // Journal of Materials Science. — 1983. — Vol. 18 (11). — P. 3161–3176. — doi.org/10.1007/bf00544139.
38. Форись С. Н. Математическое моделирование шахтных известково-обжиговых печей / С. Н. Форись, С. С. Федоров, М. В. Губинский // Системні технології: регіональний міжвузівський збірник наукових праць. — 2008. — № 2. — С. 98–104.
39. Форись С. Н. Исследование влияния турбулентной диффузии газа на работу шахтных известково-обжиговых печей / С. Н. Форись, С. С. Федоров, О. Г. Федоров // Інтегровані технології та енергозбереження: щоквартальний науково-практичний журнал. — 2008. — № 2. — С. 146–150.
40. Исследование процессов смесеобразования в шахтных известково-обжиговых печах / С. С. Федоров, С. Н. Форись, Р. Г. Хейфец [и др.] // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика: зб. наук. праць. — 2010. — № 2. — С. 184–197.
41. Purification Furnaces // TevTech. Materials Processing Solutions : official website. — 2013. — Available at: <http://www.tevtechllc.com/graphite-purification.jsp>.
42. Syarifuddin F. Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia) / F. Syarifuddin, F. F. Florena, E. S. Hanam, [et al.] // AIP Conference Proceedings (2nd Padjadjaran International Physics Symposium, 2015). — 2016. — P. 1712. — doi.org/10.1063/1.4941905.
43. Ojovan M. I. Studying treatment of irradiated graphite / M. I. Ojovan, A. J. Wickham // Nuclear Engineering International (Retrieved February 23/2016). — Available at: [www.neimagazine.com/features/featurestudying-treatment-of-irradiated-graphite-4818534](http://www.neimagazine.com/features/featurestudying-treatment-of-irradiated-graphite-4818534).
44. Windes W. Graphite Technology Development Plan / W. Windes, T. Burchell, R. Bratton. — Idaho National Laboratory, 2010. — 60 p. — <https://doi.org/10.2172/993160>.
45. Виргильев Ю. С. Примеси в реакторном графите и его работоспособность / Ю. С. Виргильев // Атомная энергия. — 1988. — Т. 84, вып. 1. — С. 7–16.
46. Neighbour G. B. Management of ageing in graphite reactor cores / G. B. Neighbour. — Royal Society of Chemistry. — 2007. — 299 p. — <https://doi.org/10.1039/9781847557742>.
47. Thi H. T., Hong N. D. Sulfuric acid leaching process for producing high purity graphite from 92.6 % C to 98 % C / H. T. Thi, N. D. Hong // World Journal of Research and Review. — 2017. — Vol. 5 (1). — P. 23–26.
48. Химическое обогащение графит-содержащих продуктов / Т. А. Олейник, О. И. Дзюба, В. Н., Харитонов, Е. В. Кулаков // Наукові праці Донецького національного університету. — 2008. — № 15 (131). — С. 139–151.
49. Вплив домішок та методологія їх визначення в графіті як в активному матеріалі літій-іонних джерел струму / Д. І. Коробко, В. Г. Хоменко, В. З. Барсуков, І. С. Макеева // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. — (Серія «Технічні науки»). — 2015. — № 3. — С. 220–226.
50. Nuclear Graphite Waste Management // Technical Committee meeting held in Manchester, United Kingdom, October 18–20, 1999. — IAEA, 2001. — 217 p.
51. Chang E. L. Purification of carbon nanotubes by high temperature chlorine gas treatment / E. L. Chang, H. L. Poh, Z. Sofer, M. Pumera // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2013. — Vol. 15. — P. 5615. — doi.org/10.1039/c3cp50348h.
52. Canadian Patent no. CA2163221. C01B32/215 (2017.01), C01B32/20 (2017.01), B01J 8/02 (2006.01) Process and apparatus for the purifications of graphite / J.-M. Lalançette; Applicant and patent holder: STRATMIN INC. — Application date: 21.05.1993. Publication date: 30.10.2001.
53. Tsuji K. Global value chains: Graphite in lithium-ion batteries for electric vehicles. Working Paper ID-090 / K. Tsuji. — United States International Trade Commission, 2022. — 91 p.
54. Patent USA № US5419889A. C01B32/215 Method for manufacturing high purity graphite material. / T. Matsumoto, T. Hoshikawa; Applicant and patent holder: Toyo Tanso Co Ltd. — Application date: 14.12.1994. Publication date: 30.05.1995.
55. Gupta C. K. Fluid Bed Technology in Materials Processing / C. K. Gupta, D. Sathiyamoorthy. — New York : CRC Press LLC, 1999. — 512 p.

56. Бородуля В. А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое / В. А. Бородуля. — Минск: Наука и техника, 1973. — 176 с.
57. Локальная проводимость кипящего слоя, состоящая из электропроводящих частиц / А. И. Малиновский, О. С. Рабинович, В. А. Бородуля [и др.] // Инженерно-физический журнал. — 2012. — Т. 85, № 2 — С. 239–245.
58. Кожан А. П. Электросопротивление кипящего слоя графитовых частиц / А. П. Кожан, К. Е. Махорин, С. П. Гориславец // Инженерно-физический журнал. — 1968. — № 15 (4). — С. 648–652.
59. US Patent no. US4160813A. C01B31/02; C01B31/04 Method for heat treating carbonaceous material in a fluidized bed / R. F. Markel, W. M. Goldberger; Applicant and patent holder: Graphite Synthesis Company. — Application date: 21.07.1978. Publication date: 10.07.1979.
60. Ахметов М. М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей / М. М. Ахметов. — Уфа : ГУП ИНХПРБ, 2010. — 180 с.
61. European Patent no. EP 0274165B1. C01 B31/04, B01J 8/24 Thermal purification of natural mineral carbons / W. M. Goldberger, P. R. Carney, A. K. Reed; Applicant and patent holder: Graphite Synthesis Company. — Application date: 05.01.1987. Publication date: 13.07.1988.
62. Patent USA no. US20050062205A1. C22B5/14 Method and apparatus for heat treatment of particulates in an electrothermal fluidized bed furnace and resultant products / M. Zak, W. Harrison, J. Doninger; Applicant and patent holder: Graphite Synthesis Company. — Application date: 18.09.2003. Publication date: 24.03.2005.
63. Chudnovsky Ya., Kozlov A. Development and Testing of the Advanced CHP System Utilizing the Off-Gas from the Innovative Green Coke Calcining Process in Fluidized Bed. (Report No. DE-EE0000434). Des Plaines, IL, US: Gas Technology Institute. 2013. — P. 97. — doi.org/10.2172/1123883.
64. Kozlov, A., Chudnovsky, Y., Khinkis, M., Yuan, H., & Zak, M. Advanced Green Petroleum Coke Calcination in an Electrothermal Fluidized Bed Reactor / A. Kozlov, Y. Chudnovsky, M. Khinkis, H. Yuan, M. Zak // EPD Congress, 2014. — P. 45–53. — doi.org/10.1002/9781118889664.ch6.
65. Федоров С. С. Выбор размеров рабочего пространства электротермических печей кипящего слоя для переработки углеродных материалов / С. С. Федоров, М. В. Губинский, С. Н. Форись // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2014. — № 4. — С. 87–90.
66. Fedorov S. S. Mathematical simulation of the structural properties of packed and fluidized beds / S. S. Fedorov, M. V. Gubinskii, S. N. Foris // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2016. — Vol. 89 (3). — P. 627–635.

**K. V. Simeiko<sup>1,2</sup>, S. V. Kupriianchuk<sup>1</sup>,  
A. O. Syniahovskyi<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, 12, Lysohirska st., Kyiv, 03028, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Gas of the NAS of Ukraine, 39, Dehtiarivska st., Kyiv, 03113, Ukraine*

<sup>3</sup>*National Aviation University, 1, Lyubomyra Huzara ave, Kyiv, 03058, Ukraine*

### **Technologies and Promising Developments of Graphite Production (Overview)**

The article is devoted to a review of industrial technologies, promising developments, and research in obtaining graphite, particularly nuclear purity. Due to its unique properties, graphite has become an integral part of products used in nuclear energy, power equipment, mechanical engineering, metallurgy, and other industries. Graphite as a constructional and functional material is applied in high-temperature reactors: AVR (Germany), HTGR-1 (USA), improved gas-cooled reactor AGR (England), and in uranium-graphite high-power channel-type reactor (RBMK) (USSR, Russian Federation, Lithuania). At present time, graphite is a constructive and functional material in nuclear power systems of the IV generation, especially in high-temperature gas-cooled systems (HTGR, HTR, HTGR, VHTR) and liquid salt reactors (MSR). Due to the development of nuclear power systems of the IV generation and the increase in the popularity of electric transport, there is a dynamic increase in the consumption of graphite, therefore the issue of developing and improving technologies for the production of high-purity graphite (including nuclear) are of great practical importance. The aim of the article was to determine the most promising options for producing graphite, especially for using this material in generation IV nuclear power systems in future.

Chemical industrial methods of cleaning natural graphite represent an environmental hazard due to the use of toxic precursors, which makes them prohibited in some countries. The main thermal industrial method of obtaining artificial graphite is the heating of coke or anthracite in special electric furnaces at a temperature of about 3000 °C and high pressure without air access. However, this method has several disadvantages, including high energy and resource costs. Among the considered developments and research in the direction of

creating technologies for obtaining high-purity graphite, the biggest problem for thermal methods is the complexity of the hardware design and the low yield of the finished product, and for chemical methods (as well as industrial chemical methods) there is an environmental hazard due to the use of toxic substances. One of the promising possibilities is the high-temperature purification of graphite (including nuclear purity) in devices with an electrothermal fluidized bed. However, due to insufficient research in this direction, the technology has not yet gained industrial implementation. Considering the described factors, developing graphite purification technology in electrothermal fluidized bed reactors is an urgent scientific task.

**Keywords:** graphite, chemical and thermal production methods, electrothermal fluidized bed, IV generation nuclear power systems.

## References

1. Toniolo B. (2016). *European Carbon and Graphite Association (ECGA) Annual Report 2014–2015*. Bruxelles, Belgium: EGGA, 19 p. Available at: [http://www.ecga.net/sites/default/files/pdf/ecga\\_ar\\_2014-15\\_draft-final.pdf](http://www.ecga.net/sites/default/files/pdf/ecga_ar_2014-15_draft-final.pdf).
2. Jewell S., Kimball S. M. (2017). *Mineral commodity summaries 2017*. U. S. Geological Survey. Reston, U.S., 202 p. doi.org/10.3133/70180197.
3. Olson D. W. (2014). Graphite. In: *U. S. Geological Survey Minerals Yearbook* [Advance release]. U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey, 15 p. Available at: <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/mineral-pubs/graphite/myb1-2014-graph.pdf>.
4. Keeling J. (2017). Graphite: properties, uses and South Australian resources. *MESA Journal*, vol. 84 (3), pp. 28–41.
5. Siow K. S. (2017). Graphite exfoliation to commercialize graphene technology. *Sains Malaysiana*, vol. 46 (7), pp. 1047–1059. doi.org/10.17576/jsm-2017-4607-06.
6. Kalyoncu R. S. (2000). Graphite. In: *U. S. Geological Survey Minerals Yearbook*. Reston, US: U. S. Geological Survey, pp. 76–77.
7. Crossley P. (2000). Graphite: high-tech supply sharpens up. *Industrial Minerals*, vol. 398, pp. 31–47.
8. Vasilenko I. Ya., Osipov V. A., Rublevskiy V. P. (1992). Radioaktivnyy uglevod [Radioactive carbon]. *Priroda*, vol. 12, pp. 59–65. (in Rus.)
9. Vlasova K. P. (ed.) (1964). *Grafit kak vysokotemperaturnyy material* [Graphite as a high temperature material]. Moscow: Mir, 420 p. (in Rus.)
10. Zhmurikov Ye. I., Bubnenkov I. A., Dremov V. V., Samarin S. I., Pokrovskiy A. S., Kharkov D. V. (2013). *Grafit v nauke i yadernoy tekhnike* [Graphite in science and nuclear engineering]. Novosibirsk, 193 p. (in Rus.)
11. Dollezhal N. A., Yemelyanov I. Ya. (1980). *Kanalnyi yadernyi energeticheskiy reaktor* [Channel nuclear power reactor]. Moscow: Atomizdat, 208 p. (in Rus.)
12. Komir A. I., Odeychuk N. P., Nikolaenko A. A., Tkachenko V. I., Derevyanko V. A., Krivchenko O. V., Shepelev A. G. (2016). Grafit kak konstruktsionnyy material yadernikh eneregeticheskikh sistem IV pokoleniya [Graphite as a structural material for generation IV nuclear energy systems]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology], vol. 101, no. 1, pp. 51–55. (in Rus.)
13. Barsukov V. Z., Khomenko V. G., Senik I. V., Chernyy O. Sh. (2013). Litievye batarei dlya primeneniya na transporte: sovremennyye problemy i perspektivy [Lithium batteries for transport applications: modern problems and prospects]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of chemistry and chemical technology], vol. 4, pp. 127–131. (in Rus.)
14. Moradi B., Botte G. G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 46 (2), pp. 123–148. doi.org/10.1007/s10800-015-0914-0.
15. Li J., Henry F., Feng Y. (2017). 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, June 13–16, 2017)*, p. 23.
16. Elementenergy. Cost and performance of EV batteries. In: *Final report for The Committee on Climate Change*, 2012, 91 p. Available at: [https://www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost\\_-Element-Energy-report\\_March2012\\_Finalbis.pdf](https://www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost_-Element-Energy-report_March2012_Finalbis.pdf).
17. Gurin I. V., Yakovitskaya T. S., Kaplenko O. G. (2011). Chistota grafitovykh i ugleodnykh kompozitsionnykh materialov [Purity of graphite and carbon composite materials]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie* [Problems of Atomic Science and Technology. Series: Physics of Radiation Damage and Radiation Material Science.], vol. 2(132/97), pp. 132–136. (in Rus.)
18. Fedorov S. S. (2018). Rozvytok naukovykh osnov stvorennia vysokotemperaturnykh ahrehativ z elektrotermichnym kypliyachym sharom dlia ochyshchennia vuhlecevykh materialiv [The development of the scientific foundations of the creation of high-temperature

- aggregates with an electrothermal boiling ball for the purification of carbonaceous materials] (PhD Thesis). Dnipro, 302 p. (in Ukr.)
19. Lee S., Kang D., Roh J. (2015). Bulk graphite: materials and manufacturing process. *Carbon Letters*, vol. 16 (3), pp. 135–146. doi.org/10.5714/cl.2015.16.3.135.
  20. Tambanis S., Chiappini G. (2016). Thermal processing achieves up to 99.99994 % purity of Mahenge graphite concentrates. *Black Rock Mining Limited*, 4 p.
  21. Xie W., Wang Z., Kuang J., Xu H., Yi S., Deng Y., Cao T., Guo Z. (2016). Fixed carbon content and reaction mechanism of natural microcrystalline graphite purified by hydrochloric acid and sodium fluoride. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 155, pp. 45–54. doi.org/10.1016/j.minpro.2016.08.002.
  22. Bragina V. I., Baksheeva I. I. (2012). Razrabotka tekhnologii obogashcheniya grafitovykh rud [Development of technology for beneficiation of graphite ores]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)* [Mining Information and Analytical Bulletin], vol. 9, pp. 133–137. (in Rus.)
  23. Belyaev S. V., Koroleva G. A., Lytkina S. I., Mamina L. I., Gilmanshina T. R. (2014). Perspektivnye sposoby podgotovki liteynykh grafitov [Promising methods for the preparation of foundry graphites]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Inzheneriya i Tekhnologii* [Journal of the Siberian Federal University. Engineering and Technology], vol. 4 (7), pp. 462–466. (in Rus.)
  24. Syarifuddin F., Florena F. F., Hanam E. S., Trisko N., Kustiyo E. E., Arinton G. (2016). Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). *AIP Conference Proceedings: 2nd Padjadjaran International Physics Symposium 2015*, p. 1712. doi.org/10.1063/1.4941905.
  25. Thi H. T., Hong N. D. (2017). Sulfuric acid leaching process for producing high purity graphite from 92.6 % C to 98 % C. *World Journal of Research and Review*, vol. 5 (1), pp. 23–26.
  26. Peng W., Qiu Y., Zhang L., Guan J., Song S. (2017). Increasing the fine flaky graphite recovery in flotation via a combined multiple treatments technique of mid-dlings. *Minerals*, vol. 7 (11), p. 208. doi.org/10.3390/min7110208.
  27. Ding S. F., Niu Y. P. (2013). Research on purification techniques of some flake graphite. *Advanced Materials Research*, vol. 119, pp. 753–755. doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.753-755.119.
  28. Oliinyk M. O., Makachova A. I. (2014). Udoshkonalennia tekhnolohii zbahachennia hrafitovoi syrovyny Zavalivskoho rodovyscha [Improvement of the technology of enrichment of graphite raw materials of the Zavaliv deposit.]. *Hirnychi visnyk* [Mining Herald], vol. 97, pp. 210–215. (in Ukr.)
  29. Hayes T. (2016). *Graphite for batteries* (Edison Report). Edison Investment Research, 15 p.
  30. *Coosa Graphite Project*, Coosa County, Alabama. Available at: <https://www.mining-technology.com/projects/coosa-graphite-project-coosa-county-alabama>.
  31. Gubinskiy M. V., Fedorov S. S., Livitan N. V., Gogotsi A. G., Barsukov I. V., Rohathi U. (2013). Analysis of energy efficiency of furnaces for high temperature treatment of carbon materials. *Metallurgical and Mining Industry*, vol. 5 (2), pp. 71–76.
  32. Zaghib K., Songb X., Guerfia A., Rioux R., Kinoshita K. (2003). Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. *Journal of Power Sources*, vol. 119/121, pp. 8–15. doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00116-2.
  33. Lakomskiy V. I. (2008). *Elektricheskie i elektrokontaktnye svoystva elektrodnoho termoantratsita* [Electrical and electrocontact properties of electrode thermoanthracite]. Kyiv: Academperiodyka, 105 p. (in Rus.)
  34. Petrov B. F. (2006). *Energoberezhenie pri proizvodstve elektrodnoho termoantratsita* [Energy saving in the production of electrode thermoanthracite]. Kyiv: Ecotechnolgy, 144 p. (in Rus.)
  35. Gasik M. M., Gasik M. I., Urazlina O. Yu., Kutuzov S. V. (2010). Modelling and optimisation of anthracite treatment in an electrocalcinator. *Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future (Helsinki, June 6–9, 2010)*, pp. 339–348.
  36. Acheson E. G. (1895). *Manufacture of graphite*. Patent USA no. US568323A. C04B35/532. Application date: 27.12.1895. Publication date: 29.09.1896.
  37. Ragan S., Marsh H. (1983). Science and technology of graphite manufacture. *Journal of Materials Science*, vol. 18 (11), pp. 3161–3176. doi.org/10.1007/bf00544139.
  38. Foris S. N., Fedorov S. S., Gubinskiy M. V. (2008). Matematicheskoe modelirovanie shakhtnykh izvestkovo-obzhigovykh pechey [Mathematical modeling of shaft lime kilns]. *Systemni tekhnolohii* [System technologies], vol. 2, pp. 98–104. (in Rus.)
  39. Foris S. N., Fedorov S. S., Fedorov O. G. (2008). Issledovanie vliyaniya turbulentnoy diffuzii gaza na rabotu shakhtnykh izvestkovo-obzhigovykh pechey [Study of the effect of turbulent gas diffusion on the operation of shaft lime kilns]. *Integhrovani tekhnolohii ta enerhoberezhennia: shchokvartalnyi naukovo-praktychnyi zhurnal* [Integrated technologies and energy saving: a quarterly scientific and practical journal], vol. 2, pp. 146–150. (in Rus.)

40. Fedorov S. S., Foris S. N., Kheyfets R. G., Gubinskiy M. V., Usenko A. Yu., Kovpak A. G., Agadzhanyan A. V. (2010). Issledovanie protsessov smeseobrazovaniya v shakhtnykh izvestkovo-obzhigovykh pechakh. [Investigation of mixture formation processes in shaft lime kilns]. *Tekhnichna teplofizyka ta promyslova teploenerhetyka* [Technical thermal physics and industrial thermal energy], vol. 2, pp. 184–197. (in Rus.)
41. Purification Furnaces. *TevTech. Materials Processing Solutions*: official website, 2013. Available at: <http://www.tevtechllc.com/graphite-purification.jsp>.
42. Syarifuddin F., Florena F. F., Hanam E. S., Trisko N., Kus-tiyanto E. E., Arinton G. (2016). Effect of acid leaching on upgrading the graphite concentrate from West Kalimantan (Indonesia). *AIP Conference Proceedings (2nd Padjadjaran International Physics Symposium, 2015)*, 1712 p. doi.org/10.1063/1.4941905.
43. Ojovan M. I., Wickham A. J. (2016). Studying treatment of irradiated graphite. In: *Nuclear Engineering International*. Available at: [www.neimagazine.com/features/feature-studying-treatment-of-irradiated-graphite-4818534](http://www.neimagazine.com/features/feature-studying-treatment-of-irradiated-graphite-4818534).
44. Windes W., Burchell T., Bratton R. (2010). *Graphite technology development plan*. Idaho National Laboratory, 60 p. doi.org/10.2172/993160.
45. Virgilev Yu. S. (1988). Primesi v reaktornom grafite i ego rabotosposobnost [Impurities in reactor graphite and its performance]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], vol. 84, no. 1, pp. 7–16. (in Rus.)
46. Neighbour G. B. (2007). *Management of ageing in graphite reactor cores*. Royal Society of Chemistry, 299 p. doi.org/10.1039/9781847557742.
47. Thi H. T., Hong N. D. (2017). Sulfuric acid leaching process for producing high purity graphite from 92.6 % C to 98 % C. *World Journal of Research and Review*, vol. 5 (1), pp. 23–26.
48. Oleynik T. A., Dzyuba O. Y., Kharytonov V. N., Kulakov Ye. V. (2008). Khimicheskoe obogashcheniye ghrafit-soderzhashchikh produktov [Chemical enrichment of graphite-containing products.]. *Naukovi pratsi Donetskoho natsionalnoho universytetu* [Scientific works of Donetsk National University], vol. 15 (131), pp. 139–151. (in Rus.)
49. Korobko D. I., Khomenko V. H., Barsukov V. Z., Makie-ieva I. S. (2015). Vplyv domishok ta metodolohii yikh vyznachennia v hrafiti yak v aktyvnomu materialy liti-ionnykh dzherel strumu [Influence of impurities and methodology of their determination in graphite as an active material of lithium-ion current sources.]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. Serii: Tekhnichni nauky* [Bulletin of the Kyiv National University of Technology and Design. Series: Technical sciences], vol. 3, pp. 220–226. (in Ukr.)
50. IAEA (2001). Nuclear Graphite Waste Management. *Proceedings of the Technical Committee meeting (Manchester, United Kingdom, October 18–20, 1999)*, 217 p.
51. Chang E. L., Poh H. L., Sofer Z., Pumera M. (2013). Purification of carbon nanotubes by high temperature chlorine gas treatment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, p. 5615. doi.org/10.1039/c3cp50348h.
52. Lalancette J.-M. (1993). *Process and apparatus for the purifications of graphite*. Canadian Patent no. CA2163221. C01B32/215 (2017.01), C01B32/20 (2017.01), B01J 8/02 (2006.01). Applicant and patent holder: STRATMIN INC. Application date: 21.05.1993. Publication date: 30.10. 2001.
53. Tsuji K. (2022). *Global value chains: Graphite in lithium-ion batteries for electric vehicles*. Working Paper ID-090. United States International Trade Commission, 91 p.
54. Matsumoto T., Hoshikawa T. (1994). Patent USA no. US5419889A. C01B32/215 *Method for manufacturing high purity graphite material*. Applicant and patent holder: Toyo Tanso Co Ltd. Application date: 14.12.1994. Publication date: 30.05.1995.
55. Gupta C. K., Sathiyamoorthy D. (1999). *Fluid bed technology in materials processing*. New York: CRC Press LLC, 512 p.
56. Borodulya V. A. (1973). *Vysokotemperaturnye protsessy v elektrotermicheskom kipyashchem sloe* [High-temperature processes in electrothermal fluidized bed]. Minsk: Science and Technology, 176 p. (in Rus.)
57. Malinovskiy A. I., Rabinovich O. S., Borodulya V. A., Grebenkov A. Zh., Sidorovich A. M. (2012). Lokalnaya provodimost kipyashchego sloya, sostoyashchaya iz elektroprovodyashchikh chastits [Local conductivity of the fluidized bed, consisting of electrically conductive particles]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal* [Engineering Physics Journal], vol. 85, no. 2, pp. 239–245. (in Rus.)
58. Kozhan A. P., Makhonin K. Ye., Gorislavets S. P. (1968). Elektrosoprotivlenie kipyashchego sloya grafitovykh chastits [Electrical resistance of a fluidized bed of graphite particles]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal* [Engineering Physics Journal]. № 15(4). — pp. 648–652. (in Rus.)
59. Markel R. F., Goldberger W. M. (1978). *Method for heat treating carbonaceous material in a fluidized bed*. US Patent no. US4160813A. C01B31/02; C01B31/04. Applicant and patent holder: Graphite Synthesis Company. Application date: 21.07.1978. Publication date: 10.07.1979.
60. Akhmetov M. M. (2010). Poluchenie malosernistykh koksov iz sernistykh neftey [Obtaining low-sulfur coke from sour oils]. Ufa: JSC “INHP”, 180 p. (in Rus.)
61. Goldberger W. M., Carney P. R., Reed A. K. (1987). *Thermal purification of natural mineral carbons*. European Patent no. EP 0274165B1. C01 B31/04, B01J 8/24. Applicant

- and patent holder: Graphite Synthesis Company. Application date: 05.01.1987. Publication date: 13.07.1988.
62. Zak M., Harrison W., Doninger J. (2003). *Method and apparatus for heat treatment of particulates in an electrothermal fluidized bed furnace and resultant products*. Patent USA no. US20050062205A1. C22B5/14. Applicant and patent holder: Graphite Synthesis Company. Application date: 18.09.2003. Publication date: 24.03.2005.
63. Chudnovsky Ya., Kozlov A. (2013). *Development and testing of the advanced CHP system utilizing the off-gas from the innovative green coke calcining process in fluidized bed*. Report no. DE-EE0000434. Des Plaines, IL, US: Gas Technology Institute, 97 p. doi.org/10.2172/1123883.
64. Kozlov A., Chudnovsky Y., Khinkis M., Yuan H., Zak M. (2014). Advanced green petroleum coke calcination in an electrothermal fluidized bed reactor. *Proceedings of the EPD Congress 2014*, pp. 45–53. doi.org/10.1002/9781118889664.ch6.
65. Fedorov S. S., Gubinskiy M. V., Foris S. N. (2014). Vybor razmerov rabocheho prostranstva elektrotermicheskikh pechey kipyashchego sloya dlya pererabotki uglerodnykh materialov [Choice of dimensions of the working space of electrothermal fluidized bed furnaces for the processing of carbon materials]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost* [Metallurgical and mining industry], vol. 4, pp. 87–90. (in Rus.)
66. Fedorov S. S., Gubinskii M. V., Foris S. N. (2016). Mathematical simulation of the structural properties of packed and fluidized beds. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 89 (3), pp. 627–635.

Надійшла 25.02.2023

Received 25.02.2023