ВІСНИК ПРИАЗОВСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
2020р. Серія: Технічні науки Вип. 40
p-ISSN: 2225-6733; e-ISSN: 2519-271X

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.785.377 **doi: 10.31498/2225-6733.40.2020.216033**

© Маслов В.О.[1], Пустовалов Ю.П.[2], Трофімова Л.О.[3], Дан Л.О.[4]

ЗАКОНОМІРНОСТІ СПУЧУВАННЯ ОКИСЛЕНОГО ГРАФІТУ В ГРАВІТАЦІЙНО-ПАДАЮЧОМУ ШАРІ

Розглянуті основні закономірності термічного розширення інтеркальованого графіту в шарі, що гравітаційно падає в контексті температурного поля печі. Показано, що в умовах гравітаційно-падаючого шару частинки інтеркальованого графіту майже миттєво набувають температури середовища. Знайдено закономірності, що зв'язують об'ємну щільність термографеніта з температурою ізотермічної зони печі.
Ключові слова: *з'єднання інтеркальованого графіту, термографеніт, розширення, об'ємна щільність, ізотермічна ділянка.*

Маслов В.А., Пустовалов Ю.П. Трофимова Л.А., Дан Л.А. Закономерности вспучивания окисленного графита в гравитационно-падающем слое. *Рассмотрены основные закономерности термического расширения интеркалированного графита в гравитационно-падающем слое в контексте температурного поля печи. Показано, что в условиях гравитационно-падающего слоя частицы интеркалированного графита почти мгновенно приобретают температуру среды. Найдены закономерности, связывающие объемную плотность термографенита с температурой изотермической зоны печи.*
Ключевые слова: *соединения интеркалированного графита, термографенит, расширение, объемная плотность, изотермический участок.*

V.O. Maslov, Y.P. Pustovalov, L.O. Trofimova, L.O. Dan. Regularities of oxidized graphite swelling in a reactor in a gravity-falling layer. *The final stage of obtaining thermografenite is thermal shock heating of intercalated graphite, which is carried out in a dense moving fluidized layers, in the ascending flow, in the burner flame in the temperature range from 800℃ to 1200℃. A fundamentally new approach is the treatment of intercalated graphite in a gravity-falling layer. It makes it possible to carry out the process in a split second. The proposed processing method is based on the principle of independent movement of similar particles. The present paper describes the basic regularities of intercalated graphite thermal expansion in the gravity-falling layer in the furnace temperature field. It has been shown that in the conditions of a gravity-falling layer the intercalated graphite particles almost instantly acquire the temperature of the environment. The research has found out the dependencies of the thermografenite bulk density on the isothermal zone temperature of the furnace have been found in this research. A new technique to study the swelling of oxidized graphite in the gravity-falling layer in the temperature field of the furnace has been proposed. The principle of independent movement of single particles of oxidized graphite has been formulated. It makes it possible to get high heat transfer coeffi-*

[1] *д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, maslov_v_o@pstu.edu*
[2] *научный сотрудник, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь*
[3] *канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, ORCID ID: 0000-0003-4576-2589, trofimova.pstu@gmail.com*
[4] *канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, ORCID ID: 0000-0001-9084-516X, trofimova.pstu@gmail.com*

p-ISSN: 2225-6733; e-ISSN: 2519-271X

cients (from 1920 to 5760 W/m^2·K) during heating. The main characteristics of the apparatus for producing thermally expanded graphite in the temperature range from 300 ℃ to 1000 ℃ have been proposed and analyzed. Investigation results of the dynamics of the transformation of the intercalated graphite into thermally expanded graphite under different isothermal temperature in a nitrogen atmosphere and the velocity of particles ranging from 0,9 to 0,35 m/s are presented. The obtained results are analyzed in the system of coordinates «bulk density of thermografenite – temperature of the furnace isothermal area». It has been found that the greatest rate of the intercalated graphite expansion is observed in the temperature range from 350 to 600 ℃ and deeper volumes additional expansion occurs at a higher temperature. Thermografenite with a bulk density from 3 to 5 kg/m has been obtained in the temperature range from 800 to 1000 ℃.
Keywords: *intercalated graphite compounds, thermografenite, expansion, bulk density, isothermal area.*

Постановка проблеми. Однокомпонентні системи з вуглецю представлені різноманіттям структурних форм: алмаз, вугілля, карбін, вуглецеві волокна, сажі [1, 2]. Нещодавно відкриті фулерени і нанотрубки [3, 4]. Відносно новий матеріал – термічно розширений графіт (ТРГ, термографеніт) також складається з чистого вуглецю, з насипною щільністю 1-10 кг/м^3 і питомою поверхнею 15-100 м^2/г. Процес терморозширення графіту як фазовий перехід, викликаний виходом інтеркалірующего агента з інтеркальованого графіту. Ступінь спучування залежить від умов синтезу та складу отриманого інтеркальованого графіту (ІГ), структури, розмірів і частинок вихідної сировини, а також від умов термошокового нагріву. Тому дуже важливим є вдосконалення технологічних умов його отримання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Завершальною стадією отримання термографеніту є термошоковий нагрів інтеркальованного графіту, який здійснюється у шарах: щільному, що рухається; псевдо зрідженому; у висхідному потоці; в полум'ї пальника [2] в інтервалі температур 800-1200°С.

Авторами [3] для термошокової обробки пропонується використовувати інфрачервоні, мікрохвильові та лазерні випромінювачі. При інфрачервоному обігріві досягнута щільність теплового потоку 800 кВт/м^2 з тривалістю опромінення 0,4 с. Отримана ступінь розширення графіту 500 при насипної щільності 1,2 кг/м^3 з питомим споживанням енергії 2880 кВт·год/кг. При використанні мікрохвильових випромінювачів при щільності випромінюванні 500 кВт/м^2 отримана ступінь розширення графіту 400 з питомим споживанням енергії 7920 кВт·год/кг. При лазерному випромінюванні при щільності потоку до шару 6000 кВт/м^2 отримана ступінь розширення не більш 500.

У роботах [4, 5] описано процеси спучування в псевдозрідженому стані в лабораторній печі з внутрішнім діаметром 76 мм та висотою 330 мм при температурі 350-900°С. Перші частинки термографеніту спостерігалися через 25 с після завантаження, а останні – за 80 с; об'ємна щільність термографеніту склала 2,5-3 кг/м^3. У дослідній печі діаметром 300 мм і висотою 800 мм спостерігався значний перепад температури по висоті реактора, що призводило до отримання термографениту більш високої насипної щільності – 7-12 кг/м^3. Проведений аналіз показує значний час обробки, відповідно, 30-60 хв. і 1-5 хв., а також pH водної витяжки, відповідно, 2,5-3 і 2,4, що говорить про значну кількість кислоти в термографеніті.

При використанні обробки інтеркальованного графіту у висхідному потоці в пневмотранспорті використовувався газовий або мазутний факел, куди вводилося повітря, яке підхоплювало частинки і переміщало вгору. Спучені частинки спрямовувалися вгору, а більш важкі опускалися вниз до нагріву. Вгорі встановлювався фільтр для відділення термографеніту від потоку. При цьому частинки перебували в печі 0,25-0,50 хв.

Проведений аналіз показує, що час спучування в щільному шарі становить 30-60 хв., у псевдозрідженому шарі – 1-5 хв., у висхідному потоці – пневмотранспорті 0,25-0,50 хв. Однак, для всіх процесів, крім щільного шару, встановлені низькі значення pH.

Авторами [6] запропоновано спосіб отримання розширеного графіту, в якому з метою спрощення процесу термообробку ведуть в падаючому шарі при об'ємній концентрації окисленого графіту, що подається, 10-3…10-5 м^3/м^3 реакційного об'єму при температурі 600-1000°С

p-ISSN: 2225-6733; e-ISSN: 2519-271X

протягом 1-5 с.

Враховуючи значну швидкість нагріву і термоспучуваня, доцільно розглянути весь процес у відповідності до температурних полів пічної установки.

Мета статті – розглянути основні закономірності термічного розширення інтеркальованого графіту в гравітаційно-падаючому шарі в контексті температурного поля печі.

Виклад основного матеріалу. Отримання термографеніту пов'язано з термошоковым нагріванням інтеркальованного графіту, тому при вивченні цього питання лімітуючими є комплексні процеси газодинаміки та теплообміну. Принципово новим підходом є обробка інтеркальованного графіту в гравітаційно-падаючому шарі, що дозволяє здійснити цей процес за частки секунди [6]. В основу запропонованого методу дослідження покладений принцип незалежного руху однакових частинок. Це досягається, якщо:

1) кожна частинка рухається незалежно від інших;

2) відстань між частинками значно перевищує їх розмір навіть після спучування;

3) кожна частинка знаходиться в рівноймовірному стані з точки зору обтікання будь-яким газом, а, отже, і теплообміну.

Для здійснення цього методу необхідною умовою є перехід частинок вихідного інтеркальованного графіту в роз'єднаний стан, їх подача в вертикальну піч і незалежний рух в гравітаційно-падаючому шарі тільки під дією гравітаційної сили. При виконанні цих умов частинки, що надходять у високотемпературну вертикальну технологічну камеру, мають рівноцінні умови руху, нагрівання, хімічних і структурних перетворень.

При цьому частинки розганяються у наростаючому неоднорідному температурному полі і досягають постійної швидкості, тобто швидкості витання щодо газової фази на ізотермічній ділянці. Газова фаза може подаватися як у прямотоці, так і в протитоку. Таким чином, термошокове нагрівання, а, отже, і термічне розширення частинок інтеркальованного графіту, здійснюється в процесі незалежного падіння частинок.

Нагрівання часток інтеркальованого графіту здійснюється, в основному, за рахунок конвективного і часткового променистого теплообміну. Якщо прийняти для конвективного теплообміну при малих швидкостях критеріальне рівняння Nu = 2, то для найбільших по товщині частинок інтеркальованого графіту в 25 мкм отримані коефіцієнти тепловіддачі від газової фази з N_2 до поверхні частинок в межах 20-1000°С в межах 1920-5760 Вт/м^2·К. Проведені розрахунки показали, що час нагрівання частинок в ізотермічному полі становить 10^{-2}-10^{-3} сек. Це дозволяє зробити висновок про те, що частинки інтеркальованого графіту майже миттєво набувають температуру середовища, в яку вони потрапляють. А це дозволяє з великою вірогідністю прийняти, що навіть при неізотермічному температурному полі печі, температура частинок інтеркальованого графіту при русі в печі може повністю відтворювати температурне поле печі. Тому при дослідженні теплового розширення частинок інтеркальованого графіту досить важливим є визначення температурного поля по висоті печі при температурі в інтервалі 300-1000°С.

Дослідження проводили в вертикальній печі типу СУОЛ в реакторі зі сталі Х18Н9Т. Для збільшення ізотермічної області центральна частина забезпечувалася зовнішнім тепловим стабілізатором, що дозволило розширити ізотермічну зону до 200 мм. Визначення безперервного температурного поля печі здійснювалося за допомогою протяжної термопари.

До проведення дослідження реактор герметизувався, продувався азотом і виводився на задану температуру. В ході експерименту проводився піддув в нижню частину невеликої кількості азоту, який в реакторі піднімався і виводився в верхній частині. При швидкості витання часток в межах 0,9-0,35 м/с, швидкістю руху азоту (менше 5 мм/с) нехтували.

Проведені випробування температурного поля показали, що ізотермічна ділянка вертикальної установки починалася на рівні 250 мм від верхньої кришки печі (рух частинок направлений вниз). Вихідний окислений графіт прогрітий попередньо при температурі 110-120°С до повітряно-сухого стану за допомогою спеціального дозатора переводився в роз'єднаний стан і подавався на вхід в реактор вже в гравітаційно-падаючому шарі. Як нульова точка відліку приймалася верхня кришка печі, де температура в залежності від ізотермічної температури печі (300-1000°С) становила 100-400°С. Відбір проб оброблюваного матеріалу здійснювався за допомогою водоохолоджуваного вловлювача через кожні 50 мм, а від верхньої кришки печі дві точки взяті на відстані 12 мм і 25 мм, тому що в самій верхній частині відбуваються найсильніші зміни.

p-ISSN: 2225-6733; e-ISSN: 2519-271X

Результати дослідження динаміки перетворення інтеркальованого графіту в термічно розширений графіт з урахуванням температурного поля печі представлені на рис. 1.

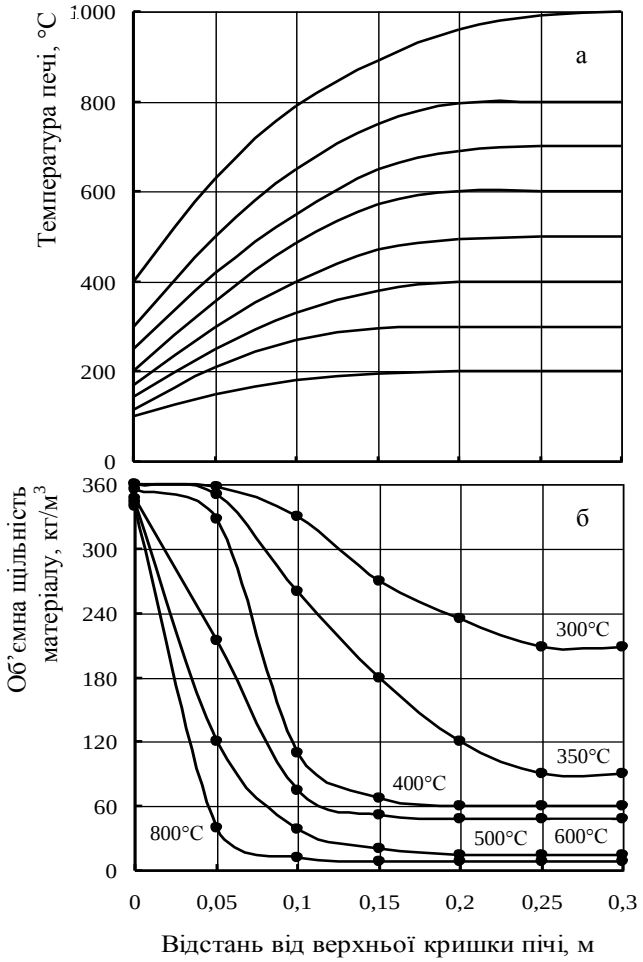

Рис. 1 – Температурне поле печі (а) та об'ємна щільність термічно розширеного графіту (б)

Отримані результати показують, що на початку кожної ізотермічної зони об'ємна щільність матеріалу, що утворюється, досягає мінімального для цієї температури значення. Наприклад, при термічному розширенні при ізотермічній температурі 300°С об'ємна щільність термографеніту, що утворюється, становить 200 кг/м^3 при ступені розширення 1,8. Це досягається при відстані від верхньої кришки печі 0,3 м. При термічному розширенні з ізотермічною температурою печі 800°С ізотермічна зона починається вже на висоті 0,15 м, при цьому в цій точці матеріал досягає мінімального значення об'ємної щільності, характерного для даної температури.

Проведений аналіз показує, що повне для даної температури термічне розширення інтеркальованого графіту в гравітаційно-падаючому шарі відповідає температурному полю печі і досягає максимального значення на початку ізотермічної зони печі. Тому, вочевидь, можна прийняти температуру частки інтеркальованого графіту, яка в гравітаційно-падаючому шарі перетворюється в термографеніт, рівною температурному полю печі. Середній час польоту частки, що розширюється, в неізотермічній зоні становить 0,36-0,44 с, отже, середня швидкість нагріву становить 2200-2300°С/с при ізотермічній температурі печі 800-1000°С.

Для зручності використання отриманих результатів дані були побудовані в координатах «насипна щільність термографеніту–температура ізотермічної ділянки печі» (рис. 2).

Отримані результати показують, що найбільша швидкість розширення інтеркальованого графіту спостерігається в інтервалі температур 350-600°С, а вище 600°С відбувається лише дорозширення частки термографеніта, що вже утворилася.

p-ISSN: 2225-6733; e-ISSN: 2519-271X

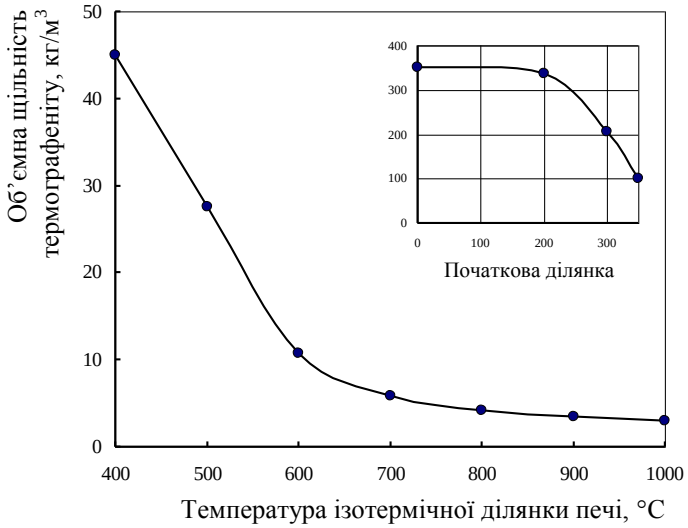

Рис. 2 – Об'ємна щільність термографеніту в залежності від ізотермічної температури печі

Висновки

1. Розглянуто основні закономірності та особливості обробки інтеркальованого графіту в гравітаційно-падаючому шарі. Запропоновано розгляд процесу термічного розширення інтеркальованого графіту проводити з урахуванням неізотермічного поля печі.

2. В інтервалі температур ізотермічної зони 800-1000°С встановлені високі швидкості нагріву частинок інтеркальованого графіту, що спучуються, в межах 2200-2300°С/с. Це дозволяє здійснити обробку протягом 0,36-0,44 с.

3. Запропонована узагальнена крива залежності насипної щільності термографеніту, що утворюється, від температури печі з урахуванням обробки в неізотермічній зоні печі. Отримано термографеніт з об'ємною щільністю 3-5 кг/м^3.

Перелік використаних джерел:

1. Уббеладе А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббеладе, Ф.А. Льюис. – М. : Мир, 1965. – 256 с.
2. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш [и др.]. – К. : Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. Eur, Pät. Appl. 87489, Cl, C04B 35/54. Expanded graphite particles / A. Hirschvogel, H. Zimmermann. – Publ. 07.09.83.
4. Махорин К.Е. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Химическая технология. – 1985. – № 2. – С. 3-6.
5. Вспучивание графита в плотном и взвешенном слоях / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов, В.Н. Александров // Химическая технология. – 1987. – № 2. – С. 43-49.
6. А. с. 1579008 СССР, МКИ С 01 В 31/04. Способ получения расширенного графита / В.А. Маслов, В.И. Паук, Ю.П. Пустовалов и др. – № 4392502; приоритет изобретения 15.03.1988 (ДСП).

References:

1. Ubbelade A.R., L'iuis F.A. *Grafit i ego kristallicheskie soedineniya* [Graphite and its crystalline compounds]. Moscow, Mir Publ., 1965. 256 p. (Rus.)
2. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhod'ko G.P., Shai V.M. *Fiziko-himicheskie svojstva grafita i ego soedinenij* [Physical and chemical properties of graphite and its compounds]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1990. 200 p. (Rus.)
3. Hirschvogel A., Zimmermann H. Expanded graphite particles. Patent Eur, no. 87489, 1983.
4. Mahorin K.E., Kozhan A.P., Veselov V.V. Vspuchivanie prirodnogo grafita, obrabotannogo sernoj kislotoj [Extrusion of natural graphite treated with sulfuric acid]. *Himicheskaja*

tehnologija – Chemical Technology, 1985, no. 2, pp. 3-6. (Rus.)
5. Mahorin K.E., Kozhan A.P., Veselov V.V., Aleksandrov V.N. Vspuchivanie grafita v plotnom i vzveshennom slojah [Graphite swelling in dense and suspended layers]. *Himicheskaja tehnologija – Chemical Technology*, 1987, no. 2, pp. 43-49. (Rus.)
6. Maslov V.A., V.I. Pauk, Pustovalov Yu.P. *Sposob polucheniya rasshirennogo grafita* [The method of obtaining thermally expanded graphite]. Patent USSR, no. 1579008, 1988. (Rus.)

Рецензент: В.Б.Семакова
канд. техн. наук, доц., ДВНЗ «ПДТУ»

Стаття надійшла 15.04.2020

УДК 621.785:669.15-194.2 **doi: 10.31498/2225-6733.40.2020.216034**

© Ткаченко І.Ф.[1], Мірошниченко В.І.[2], Гаврилова В.Г.[3]

РЕГЕНЕРАЦІЯ ЛИТОЇ СТРУКТУРИ БІЛИХ ЧАВУНІВ ШЛЯХОМ ЇХ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

На підставі результатів раніше виконаних теоретичних та експериментальних досліджень визначено умови змін мікроструктури білих квазієвтектичних легованих чавунів шляхом їх термічної обробки, яка базується на принципах «регенерації» мікроструктури гетерофазних матеріалів із поліморфними матричними фазами. Показано формування, в процесі оптимальної термічної обробки дослідженого білого чавуну, дисперсних, однорідних за розмірами та характером свого розподілення в структурі кристалів легованого структурно вільного цементиту, замість пластинчастого, що входив до складу ледебуриту, а також наддисперсних ділянок матричної фази, що містять нанорозмірні частинки цементиту. Наголошено на спільних рисах процесів «регенерації» мікроструктури у гетерофазних матеріалах різного хімічного складу, що забезпечує надійне отримання високих показників механічних властивостей.
Ключові слова: *білий легований чавун, пластинчастий структурно вільний легований цементит, «регенеруюча» термічна обробка, однорідні за розмірами та просторовим розподілом кристали структурно вільного цементиту, нанорозмірні частинки легованого цементиту.*

Ткаченко И.Ф., Мирошниченко В.И., Гаврилова В.Г. Регенерация литой структуры белых чугунов путем их термической обработки. *На базе результатов ранее выполненных исследований определены условия изменений микроструктуры белых легированных чугунов путем их термической обработки, которая основана на принципах «регенерации» микроструктуры гетерофазных материалов с полиморфными матричными фазами. Указано общие особенности процессов «регенерации» микроструктуры гетерофазных материалов разного химического состава, что обеспечивает надежное получение высоких механических свойств.*
Ключевые слова: *белый легированный чугун, пластинчатая «регенерирующая» термообработка, однородные по размерам и характеру распределения кристаллы структурно-свободного легированного цементита, наноразмерные частицы цементита.*

[1] *д-р техн. наук, професор, м. Маріуполь*
[2] *канд. техн. наук, ст. викладач, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь, ORCID ID: 0000-0002-5956-7867, miroviktoria@gmail.com*
[3] *канд. техн. наук, доцент, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь, gavrilova_v_g@mail.ua*