

УДК 541.124.16:546.26.162:543.87

Гринь Г.И., Козуб П.А., Сеницкая А.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛМАЗНО-ГРАФИТОВОЙ СМЕСИ

Проблема обогащения алмазографитовой шихты в производстве синтетических алмазов на отечественных алмазных заводах до сих пор не решена, так как существующие методы разделения мало эффективны, для их реализации используются сильные токсичные окислители, что пагубно воздействует на окружающую среду и качество производимой продукции [1-3]. Как было показано ранее [4], наиболее приемлемыми для выделения целевого продукта (алмаза) из алмазографитовой шихты (АГШ) являются термические методы окисления графита с использованием катализатора.

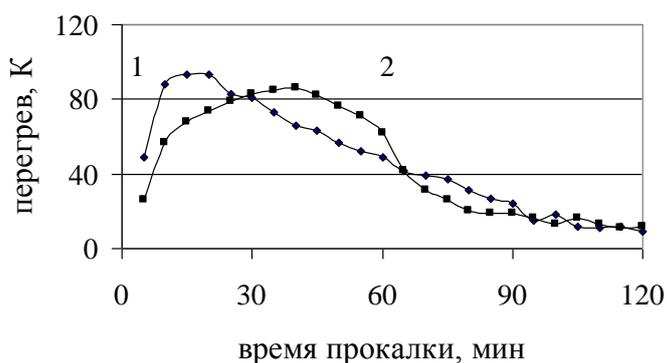
Для разработки технологии обогащения АГШ термоокислением необходимо было изучить влияние различных технологических параметров на степень окисления графита и найти наиболее оптимальные из них. В [4] были приведены данные по окислению графита в АГШ в присутствии различных добавок, на основании термического анализа выбраны наиболее подходящие из них, а также определены температуры начала процесса окисления графита, алмаза и их смеси с добавками и без.

Следующим этапом для разработки технологии было изучение кинетики окисления АГШ с выбранными добавками, а именно соединениями молибдена и ванадия [5]. При этом для изучения кинетики окисления АГШ при различных условиях температуру измеряли термопарой, которая находилась в кармане, выполненном из кварцевого стекла и расположенном в центре реактора. В ходе проведения исследований было замечено, что в слое при окислении происходит выделение тепла с перегревом слоя.

При проектировании оборудования для технологии разделения АГШ, а именно, для выбора материала печи, необходимо знать значения температур, как в самой печи, так и в слое углеродсодержащего материала, поэтому нами была проведена серия экспериментов по изучению влияния различных условий процесса окисления на величину перегрева слоя АГШ.

При проведении эксперимента температуру измеряли как в печи, так и в слое загружаемой АГШ. Термопара, находящаяся в кармане печи, была подключена к терморегулятору, который поддерживал постоянную температуру в печи. За перегрев в слое принимали разницу показаний двух выше указанных термопар. Используя относительную величину перегрева, мы можем установить кинетику процесса окисления, рассчитать тепловой эффект реакции, температуру зажигания слоя и т.п.

Таким образом, нами были проведены исследования кинетики окисления АГШ при различных условиях, а именно: при изменении расхода воздуха, высоты слоя и количества добавки одного из соединений ванадия. Все образцы выдерживали в печи в течение 2 часов. По окончании эксперимента определяли степень окисления навески АГШ гравиметрическим методом.



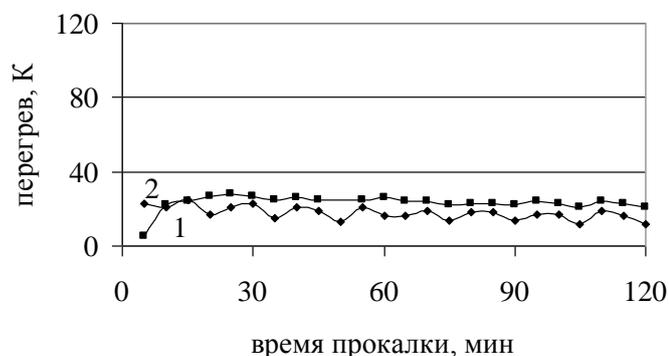
1 – 0 % V₂O₅; 2 – 9 % V₂O₅

Рисунок 1 – Кинетика окисления АГШ при различных содержаниях соединения ванадия в шихте

На рис. 1 представлены данные по кинетике окисления АГШ с метаванадатом аммония и без него. Судя по виду кривых, механизм этих процессов отличается. Так при окислении АГШ без ванадия максимальный перегрев слоя шихты происходит за первые 20 минут, и затем температура плавно снижается. При внесении метаванадата аммония максимальная температура слоя достигается приблизительно на 40 минуте, и затем падает с такой же скоростью, как и возростала. Возможно,

это происходит за счет того, что в присутствии ванадия окисляется только графит, и при уменьшении количества графита в смеси влияние экзотермических процессов снижается (становится менее заметным). А в случае, когда в смеси отсутствует ванадий, окисляется и алмаз и графит, что термодинамически возможно, но в силу своего строения алмаз окисляется с меньшей скоростью, отсюда и плавное падение температуры слоя. Это подтверждается тем, что различия потерь массы двух приведенных процессов составляют всего 0,7 %, но при этом в образце с ванадием количество графита меньше.

Значение величины перегрева на кривой 2 в интервале 60-80 минут падает в 10 раз, и затем остается практически неизменной. Температура в слое поддерживается только за счет нагрева печи, и проведение процесса окисления является нецелесообразным. Таким образом, на основании кривых перегрева можно также судить об оптимальном времени проведения процесса окисления АГШ в присутствии соединения ванадия при определенных условиях процесса.

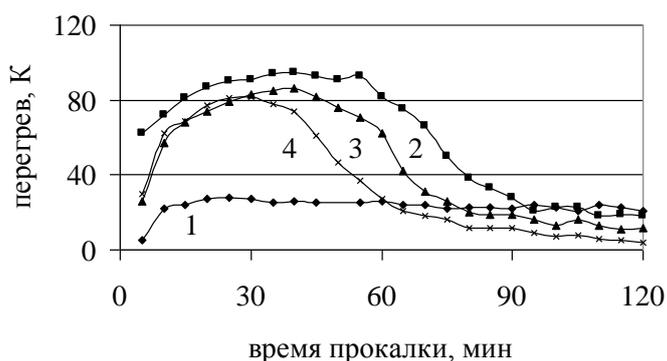


1 – 0 % V₂O₅; 2 – 9 % V₂O₅

Рисунок 2 – Кинетика окисления АГШ при различной концентрации соединения ванадия в шихте без подачи воздуха в зону реакции

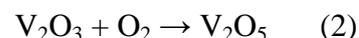
То, что положительное влияние добавки ванадия возможно только в присутствии кислорода в зоне реакции видно

из расположения кривых перегрева представленных на рис. 2. В обоих случаях перегрев отсутствует, что подтверждает предполагаемый механизм процесса окисления АГШ с оксидом ванадия (V) представленный уравнениями реакций (1-2), а именно, что взаимодействие углерода происходит только с V₂O₅.



1 – 0 м³/ч; 2 – 0,038 м³/ч; 3 – 0,055 м³/ч
4 – 0,079 м³/ч

Рисунок 3 – Кинетика окисления АГШ при различных скоростях подачи воздуха в зону реакции



Из рисунка 3 видно, что при различной скорости подачи воздуха максимальные температуры перегрева отличаются незначительно, кроме случая, когда воздух не подается. Известно, что площадь под кривой перегрева без отвода тепла должна быть постоянной. В нашем случае, при увеличении объемной скорости подачи воздуха, пик

не становится выше, величина перегрева не увеличивается, это указывает на наличие отвода тепла.

Также была замечена взаимосвязь между шириной пика (оптимальным временем процесса) и потерями массы образца, т.е. чем шире пик, тем выше степень окисления АГШ (см. табл.).

Таблица – Зависимость потерь массы АГШ от расхода воздуха

Номер кривой на рис.2	1	2	3	4
Расход воздуха, м ³ /ч	0	0,038	0,055	0,079
Потери массы, %	9,59	40,2	38,4	34,1

С другой стороны, чем выше скорость расхода воздуха, тем уже пик и быстрее протекает процесс. Так при 0,038 м³/ч процесс заканчивается на 90 минуте, а при 0,079 м³/ч – на 65 минуте, которую можно принять за время окончания реакции.

После достижения указанного выше времени, температура в печи и температура слоя АГШ выравниваются, а, следовательно, тепло, выделяемое в слое, настолько мало, что его практически не заметно.

Таким образом, повышение скорости подачи воздуха приводит к увеличению производительности процесса, за счет снижения его продолжительности. Следовательно, варьируя линейной скоростью подачи воздуха можно контролировать величину перегрева слоя. При этом происходит снижение качества получаемого порошка – снижается степень окисления графита, поэтому при внедрении технологии нужен подбор оптимального расхода воздуха, при котором степень окисления и продолжительность процесса будут наиболее приемлемы. Таким значением расхода воздуха в наших условиях является 0,055 м³/ч, причем при реализации процесса в промышленном масштабе

можно снизить величину перегрева, при той же объемной скорости воздуха, за счет увеличения линейной скорости потока.

Еще одним фактором, влияющим на процесс окисления АГШ, является высота слоя. На рис. 4 представлена зависимость величины перегрева от этого параметра. Чем больше высота слоя, тем шире основание пика, т.е. тем дольше протекают процессы в слое. Это связано с тем, что с увеличением высоты слоя, увеличивается количество графита, вступающего в реакцию, и энергии выделяемой при этом. А так как при увеличении высоты слоя повышается термическое сопротивление слоя, то, как следствие, увеличивается величина перегрева слоя. Так, если при высоте слоя 3 мм перегрев практически незаметен, причем процесс протекает довольно быстро, а степень окисления 30 %, то при высоте слоя 6 мм перегрев составляет около 80 К, но степень окисления составляет 38 %.



1 – 3 мм; 2 – 6 мм; 3 – 9 мм

Рисунок 4 – Кинетика окисления АГШ при различной высоте слоя

Для кривых 2 и 3 (рис. 4) максимальная величина перегрева практически одинакова, из чего можно сделать вывод о том, что окисление происходит только в верхних слоях (около 6 мм), а нижние на первой стадии остаются незатронутыми. Только тогда, когда выгорает графит верхних слоев, уменьшая тем самым высоту слоя в целом, процесс окисления начинается в нижних. Поэтому, проведение процесса окисления в слое меньше 6 мм является малоэффективным, при увеличении данной высоты процесс окисления протекает не по всему объему загружаемого материала.

Таким образом, на основании проведенных исследований был предложен механизм процесса окисления АГШ в присутствии соединения ванадия. Установлено влияние на механизм протекания процесса окисления кислорода воздуха, количества и скорости подачи которого также непосредственно влияет на процесс окисления. Обнаружена взаимосвязь между шириной пика кривой перегрева и оптимальным временем проведения процесса, между величиной перегрева и высотой слоя засыпаемой АГШ.

Также определены оптимальные параметры процесса, а именно расход воздуха 0,055 м³/ч и высоте слоя 6 мм, что позволит проводить разделение АГШ с наиболее высокими показателями производительности и качества, а также со значительной экономией энергоресурсов и сырья, снизив при этом вредное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Семенов Е.А., Ковальчук О.А., Сеницкая А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных

алмазов // Экология – образование, наука и промышленность: Сборник докладов Международной научно-методической конференции – Белгород: Изд-во: БелГТАСМ, 2002.– Ч.3, с. 211-212.

2. Козуб П.А., Гринь Г.И., Сеницкая А.М., Ковальчук О.А. Анализ и пути уменьшения экологической опасности технологии производства синтетических алмазов // Сб. трудов XII (ежегодная) международная научно-техническая конференция «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» 7 – 11 июня 2004, г. Бердянск, с. 539-541.

3. Козуб П.А., Сеницкая Г.М., Гринь Г.И. Удосконалення існуючої технології виробництва синтетичних алмазів // Вісник харківського державного політехнічного університету, 2004 р., Вип. 37, с. 63-67

4. Г.И. Гринь, П. А. Козуб, А.М. Сеницкая Исследование процесса газофазного окисления графита и алмаза // Вісник харківського державного політехнічного університету, 2003 р., Вип. 11, т. 1, с. 49-52.

5. Гринь Г.И., Сеницкая А.М., Козуб П.А., Ковальчук О.А. Изучение гетерогенного каталитического процесса окисления графита // Мат. 5-й Международной междисциплинарной научно-практической конференции 30 апреля – 10 мая 2004г, г. Алушта./ Харьков: Украинская Ассоциация «Женщины в науке и образовании», с. 29

УДК 541.124.16:546.26.162:543.87

Гринь Г.И., Козуб П.А., Сеницкая Г.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕННЯ АЛМАЗОГРАФІТОВОЇ СУМІШІ

У роботі наведено дані з кінетики окислення алмазографітової суміші. Показано позитивний вплив домішки одного з сполук ванадію на процес окислення АГШ, запропоновано механізм взаємодії оксиду ванадію з графітом в присутності повітря. Наведено дані щодо впливу різноманітних технологічних параметрів на перегрів шару АГШ.