

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.У. УМАРОВА

На правах рукописи

ВОХИДОВ Миробид Мирвохидович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТРАЦИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ

**05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель,  
кандидат технических наук,  
доцент  
Асрори Муродиён (А.Ш. Мурадов);

Научный консультант,  
доктор технических наук, профессор  
Азизов Бозорали

Душанбе - 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1. Общие сведения .....	7
1.2. Распространение и основные характеристики антрацитов.....	22
1.3. Молекулярная структура антрацитов .....	34
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАЦИТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ .....	41
2.1. Содержание минеральных примесей в антрацитах .....	41
2.2. Термографическое исследование антрацита .....	46
2.3. Рентгенографическое исследование антрацита до и после термообработки .....	49
2.4. Электронный парамагнитный резонанс антрацита до и после термообработки .....	53
2.5. ИК-спектроскопия антрацита до и после термообработки .....	56
2.6. Кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита.....	59
Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ ХОЛОДНОАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ (ХНПМ) В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ .....	65
3.1. Общие сведения .....	65
3.2. Изменение физико-химических и физико-механических свойств антрацита до и после термообработки .....	66
3.3. О свойствах компонентов холодноабивной подовой массы ...	78
3.4. Методика приготовления композиционного каменноугольного связующего .....	84
3.5. Методика получения холодноабивной подовой массы .....	84
3.6. Подбор рецептуры и изучение физико-химических и физико-механических свойств полученных ХНПМ.....	86

Глава 4.	ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ .....	<b>98</b>
4.1.	Прокалка антрацита в промышленной прокалочной печи .....	<b>98</b>
4.2.	Технология промышленного способа производства холодно- набивной подовой массы.....	<b>104</b>
4.3.	Расчет дебета сухой шихты и динамика показателей качества ХНПМ полученного промышленным способом.....	<b>108</b>
4.4.	Технологические параметры и технико-экономические показатели электролизёров подина которых набито ХНПМ, полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок ..	<b>114</b>
	ВЫВОДЫ .....	<b>117</b>
	ЛИТЕРАТУРА .....	<b>119</b>
	ПРИЛОЖЕНИЕ	

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Антрациты широко используются в производстве электродной продукции и подовой массы для набойки межблочных швов электролизёров, углеграфитовых блоков футеровки доменных и угольных электродов сталеплавильных печей, карбидов кальция, кремния, титана, термоантрацита, термографита и т. д.

Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТАЛКо»), ежегодно для приготовления холодно-набивной подовой массы (ХНПМ) импортировал, в основном, из России и Украины значительные объемы антрацита. Отдаленность ГУП «ТАЛКо» от источников сырья, растущие транспортные расходы, сырьевая зависимость, повышение себестоимости алюминия-сырца в итоге делают компанию неконкурентоспособной среди других производителей товарного алюминия.

Решение Правительства Республики Таджикистан (Протокол №8 от 20 мая 2008 г.) «О переходе промышленности РТ на местные минеральные ресурсы» было принято с воодушевлением, и ГУП ТАЛКо постепенно начало использовать местное сырьё, например, каолин, гипс, кварциты, каменный уголь (Фан-Ягнобского месторождения), антрацит и др.

Сырьевые ресурсы антрацита Республики Таджикистан сосредоточены на территории Раштского района и известны под названием месторождения Назарайлок. Общие ресурсы данного месторождения оцениваются в количестве более 130 млн. т. Разновидности угля и их запасы отражены в монографии З.Ё.Ёрова, Ш.О.Кабирова, А.Муродиёна, Н.М.Сироджева [1. с. 282-331].

Потребность ГУП ТАЛКо в антраците в настоящее время составляет примерно 4000 тонн в год, а в ближайшем будущем с учетом ввода новых мощностей увеличится до 8000 т. Более, того запланировано проектирование и строительство завода по производству боковых и подовых блоков для футеровки алюминиевых электролизёров на основе антрацита месторождения Назарайлок с годовой мощностью 30 тыс. тонн. На производство такого количества блоков

потребуется около 20000 тонн антрацита. В ближайшие годы общая потребность ГУП ТАлКо в антраците Назарайлок возрастет до 30 тыс. т. в год.

Исходя из вышеизложенного, проведены исследования по оценке сырьевой базы и выявлению рациональных направлений исследований. Проблема может быть решена путем комплексного изучения физико-химических свойств, как добываемых антрацитов, так и после их термообработки. Установление обоснованных критериев выбора рациональных направлений их переработки позволит выявить сырьевую базу антрацитов, пригодных для получения углеродных материалов со стабильными свойствами для металлургической, электродной, химической и др. отраслей промышленности, а также расширить ассортимент и повысить качество углеродной продукции. Все это и послужило основанием для данной диссертационной работы.

Работа выполнена в соответствии с Постановлением Правительства РТ «О переходе промышленности РТ на местные минеральные ресурсы» (протокол №8 от 20 мая 2008г.).

**Целью диссертационной работы** является исследование состава и физико-химических свойств сырого и прокаленного антрацита месторождения Назарайлок, выявлении оптимального режима его термообработки, приготовлении ХНПМ для набойки межблочных швов подины электролизеров для производства алюминия и проведении ее опытно-промышленных испытаний на ГУП «ТАлКо».

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- изучены химическими, термографическим, рентгенографическим, ЭПР – и ИК – спектроскопическими методами структура, состав и физико-химические свойства антрацита месторождения Назарайлок до и после его прокалики;
- изучены физико-химические и механические свойства ряда ХНПМ, приготовленных при различных массовых соотношениях наполнителя (термоантрацита), связующего (каменноугольного пека) и пластификатора (поглотительного масла) в них;
- разработаны технологические схемы производства ХНПМ с использованием

термоантрацита месторождения Назарайлок, выпущена и испытана в промышленном масштабе ее опытная партия.

#### **Научная новизна работы:**

- впервые комплексно с использованием современных методов исследований изучены составы и физико-химические свойства антрацитов 4 и 6 пластов месторождения Назарайлок до и после их термической обработки;
- впервые изучены состав, скорость и кинетика удаления летучих компонентов из состава антрацитов месторождения Назарайлок, рассчитана кажущаяся энергия активации процесса и установлена область его протекания;
- определены состав и содержание золы в антраците месторождения Назарайлок, выявлено влияние условий его термообработки, фракционного состава шихты, соотношения масс термоантрацита, каменноугольного пека и поглотительного масла в ХНПМ на ее физико-химические и механические показатели качества.

#### **Практическая значимость работы:**

- разработаны рецептура и технология промышленного производства ХНПМ на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок;
- в промышленном масштабе на ГУП «ТалКо», на основе термоантрацита месторождения Назарайлок произведена опытная партия ХНПМ, которая по качественным показателям соответствовала требованиям ТУ 48-0126-06-04;
- положительные результаты опытно-промышленных испытаний полученной ХНПМ на серийных электролизерах ГУП «ТалКо», служат основанием для широкого внедрения в производство подовой массы на основе термоантрацита месторождения Назарайлок, замены импортного антрацита на отечественный и снижения ее себестоимости почти в два раза.

#### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты исследований были обсуждены и доложены на республиканских и международных конференциях:

«Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им акад. М.С. Осими, г. Душанбе, 2011 г., «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в

вузах стран СНГ», 5-я международная научно-практическая конференция, ТТУ им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе, 13-15 октября 2011 г.; «Геология и геоэкологические проблемы использования горючих полезных ископаемых Таджикистана», ТНУ, г. Душанбе, 25 октября 2011 г.; «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производство», Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, 26-27 апреля 2013 г..

По результатам выполненных исследований опубликованы 6 статей, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 3 тезиса докладов и получен малый патент Республики Таджикистан.

Результаты работ внедрена в Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания» и подтверждается Актом внедрения. Акт внедрения прилагается в Приложение диссертации.

#### **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, содержит 29 рисунков, 26 таблиц и список использованных источников из 114 наименований. Объем диссертации составляет 127 стр. компьютерного набора.

# Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Общие сведения

Антрацит используется при производстве различных углеродных материалов: подовые массы для набойки межблочных швов, блоки боковые и подовые для алюминиевых электролизеров, масса электродная для получения карбида кальция, фосфора, ферросплавов, сорбентов, фильтрантов, молекулярных сит. Сорбенты и фильтранты используют для очистки канализационных и производственных стоков. Из антрацитов изготавливают графитированные электроды для выплавки чугуна, термографита используется в качестве антифрикционных материалов в машиностроении, космонавтике и др. [2-5]

Таким образом, антрациты являются основным технологическим сырьём для производства всевозможных углеграфитовых изделий, применяемые вплоть до атомной энергетике. Из антрацитов после термообработки получают газокальцинированные, электрокальцинированные, термографиты и др. углеродные материалы.

Вопросам развития сырьевой базы антрацитов в Республике Таджикистан стали уделять внимание с недавнего времени. Затруднения были вызваны недостаточной изученностью антрацитов, отсутствием рационального комплекса требований и показателей, определяющих пригодность антрацитов для производства углеродной продукции. Впервые антрацит как промышленное сырьё был использован для изготовления холодноабивной подовой массы для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизёров Государственным унитарным предприятием «Гаджикская алюминиевая компания» (ГУП ТАЛКо) [6].

Должны быть тесные связи между технологическими характеристиками углей с генетическими, петрографическими свойствами, а также с химическим составом [7-15].

В семидесятых годах прошлого века, исследования проводились в направлении разработку единой классификации углей как основы их



рационального использования в химической, энергетической, металлургической и других отраслях промышленности [16]. По итогам этих работ был принят ГОСТ 25543-82 «Угли бурые, каменные и антрациты» которая классифицировалось по генетическим и технологическим параметрам. Создали новую промышленно-генетическую классификацию. Постановление Госстандарта СССР утверждалась как ГОСТ 25543-88, действующий сей день в качестве межгосударственного стандарта в странах СНГ.

На территории Республики Таджикистан встречаются практически месторождения всех типов углей от высокосортных антрацитов до простых бурых разновидностей, (за исключением коксовых сортов), которые можно использовать в различных технологических производствах и даже получения кокса.

#### **Месторождение Назарайлок**

Месторождение Назарайлок расположено в приводоразделенной части южного склона Зарафшанского хребта, абсолютные отметки 3350-4050м.

В административном отношении месторождение расположено на территории Расшсткого района.

#### **Месторождение Мионаду**

Месторождение каменного угля Мионаду расположено на северо-западном склоне Дарвазского хребта, на левом берегу реки Оби-Хингоу в 3 км к юго-востоку от одноименного кишлака. Абсолютные отметки поверхности месторождения 2400-3050 м. В административном отношении месторождение находится на территории Тавильдаринского района.

#### **Месторождение Зидди**

Данное месторождение расположено на северном склоне одного из отрогов Гиссарскаого хребта, на левом берегу реки Зидди, в 70 км к северу от г. Душанбе. Абсолютные отметки поверхности месторождения 2300-2800 м.

#### **Месторождение Фон-Ягноб**

Месторождение Фон-Ягноб расположено по обоим берегам реки Ягноб. Угленосные пласты при ширине 2 км прослеживаются на расстоянии 21 км, и

состоят из нескольких участков (Кухи-Малекский, Раватский, Джижикруткский, Карьерный и Чулбои). Абсолютные отметки поверхности месторождения 1600-3200м. В административном отношении находятся на территории Айнинского района.

### **Угольное месторождение Тошкутан**

Месторождение Тошкутан расположено на южных склонах Гиссарского хребта, на водоразделе рек Каратаг и Ширкент, в 28 км к северу от кишлака Шахринав. Абсолютные отметки поверхности месторождения 200-2500 м.

### **Месторождение Суффа**

Месторождение расположено на южном склоне Гиссарского хребта, в среднем течении долины реки Савургон (левый нижний приток р. Каратаг) на западе и верховья р. Суффа (правый приток р. Хонака) на востоке, в 22км к северо-востоку от райцентра Шахринав.

В геолого-структурном отношении угольное месторождение Тошкутан и группа проявлений входящие в состав Суффинского месторождения (Ойборик, Суффа, Чашмасанг) приурочены к единой геолого-структурной фациальной зоне.

### **Проявление Хакими**

Угольное проявление Хакими расположено на южном склоне Гиссарского хребта, в 8 км к северо-востоку от месторождения Тошкутан. Основная его часть находится на правом борту, в приустьевой части реки Сарбин, являющейся правым притоком реки Каратаг, и частично на левом борту реки Каратаг в 27 км к северу от железнодорожной станции Чептура и 2,4 км к Югу от кишлака Хакими.

Абсолютные отметки поверхности проявления 1500-1750м.

В административном отношении наибольшая часть проявления и наиболее изученная находится на территории Турсунзадевского района, восточное продолжение проявления –на территории Шахринавского района.

### **Угольное проявление Сайёд**

Проявление каменного угля Сайёд расположено на северо-западном склоне Каратегинского хребта, в 5 км юго-восточнее кишлака Рамит.

Абсолютные отметки поверхности проявления 1710-1880м.

В административном отношении находится на территории Вахдатского района.

### **Месторождение Равнов**

Месторождение Равнов расположено в 29 км к западу-северо-западу от райцентра Калайхумб, на восточном склоне хребта Хазретишо. Угленосные отложения протягивается от верховьев реки Ёкаундж (на юге) до верховьев реки Обиравнов (на севере).

Абсолютные отметки поверхности месторождения до 3200м.

В административном отношении находится на территории Дарвазского района.

### **Месторождение Шуробод.**

Шурободские угольное месторождение расположено на водораздельной части западного склона хребта Фаркак, который ограничен с севера, востока и юга по р. Пяндж и с запада кишлак Йол (Ёл) и Саримазор.

Расстояние от г. Душанбе до к. Йол (Ёл) -280км, от к. Йол до месторождения -16км, от райцентра Шуробод 60 км от г. Куляба -105км.

Угленосные пласты приурочены между двумя разрывными нарушениями и находятся как бы в зажатом блоке. Угольные пласты имеют субширотное простирание и северное падение под углом  $40^{\circ}$ . Угольные пласты имеют простое строения без проходных прослоев. Расстояние между пластами от 3,5 до 8,2 м. Мощность пластов -1,25-1,4м (в раздувах до 4 м).

### **Проявление Даштиджум**

Даштиджумское угольное проявление расположено в долине р. Оби-Ниов, на отрогах западного склона Дарвазского хребта, в 20 км к северу, северо-востоку от поселка Даштиджум.

В 1939 г. На площади проявления проведены геолого-поисковые работы, определены прогнозные ресурсы угля по категориям  $C_2$  в количестве 15 тыс.тонн.

В районе кишлака Гринг-Куляхо установлены два угольных пласта, мощностью -0,7-0,8м, которые прослеживаются в субмеридиальном направлении

на расстояние более 10км. Опробовательские работы на проявлении не проводились.

Качества угля определялось по аналогии углей месторождения Равнов, которое расположено в 20км с северо-востоку от данного проявления.

Сводные и основные показатели по некоторым месторождениям угли Республики Таджикистан показаны в таблицах 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

Сводные показатели по некоторым месторождениям угля Республики  
Таджикистан

№ п.п		Назарайлок (марка А)	Мионаду (марка ГЖ)	Зидди (марка Г-ПЖ)	Фон-Ягноб (марка ГЖ)	Сайёд (бурый)	Тошкуган (марка ГЖ)	Хакими (марка ГЖ)	Равнов (марка ГЖ)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Угли соответствуют ГОСТ	25543-82	25543-88						
2.	Зольность	2-21,5% (сред. зольность 87%)	22,9-29,2% (ср.24,9%)	22,1- 26,94%	15-18% (иногда 37,6%)	30,70 %	12,7-52,7 (ср.30,8% )	14,2до 40%	10,35- 34,77 % (ср. 19,8%)
3.	Средняя серность	0,55%	0,2-2,9	1,06%	0,2- 2,0%(иногда 5,2%)	1,01%	0,02-6,1%	0,12%	0,36- 11,78 % (ср 8,55%)
4.	Выход летучих веществ	0,75% (пласт IV) до 20,3% (пл Va)	21 до 50% (ср35,2%)	32,22- 43,3%	23-24 (иногда 40,3%)	39,30 %	19,6- 28,7%		
5.	Средняя низшая теплота сгорания до 7005ккал/кг (пл. Va)	7975 ккал/кг (пл. IV)	6708- 7500ккал/к г	6708- 7989	25,21-27,11 МДЖ/кг (6500-7200)		3280-7070	7372	7168- 8103
6.	Среднее содержание углерода	88.26%- 96.26%	77.00-86.1	76.11- 80.17		80- 88.75 %			
7.	Среднее содержание водорода	0,84-3,72	4,36-5,28	4,36-5,28					
8.	Среднее содержание азота	0,56- 1,95%							
9.	Среднее содержание кислорода	0,9-7,42%							
10.	Содержание фосфора	0,05- 0,06%	0,10%		0,034- 0,375%				
11.	Содержание германия	0,4- 6,8г/тонн							

Продолжение таблицы 1.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12.	Плотность углей до 1,530 т/м <sup>2</sup> (пл. VI)	1,407т/м <sup>3</sup>							
13.	Содержания токсичных элементов не превышает допустимых норм								
14.	Естественная радиоактивность не превышает - 5мкр/час.								
15.	Рабочая влажность		2,4-3,4%	3,03-5,77	0,7-1,9%	3,70%	0,86-6,86%		3,21-9,61%
16.	Температура плавления золы °С		1290-1510	1290-1450					
17.	Содержание золы			47,0-56,6%			55,6-59,04		
	а) SiO <sub>2</sub>			32,6-42,6%			27,36-28,67%		
	б) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,9-7,8%			5,93-7,89%		
18.	Ориентировочные запасы и ресурсы	131,6млн. т	более 8млн.т.	более 46млн.т	более 260млн.т	около 2х млн.т.	около 2,5 млн.т.	116+375 2 тыс.т.	около 6 млн.т.

После распада Советского Союза промышленность нашей республики испытывает большие трудности из-за нехватки сырья, особенно нуждается ГУП ТАЛКо в углеродном сырье. С момента пуска Таджикского алюминиевого завода (31 марта 1975 г.) начался импорт антрацита, наращивая с каждым годом объем поставок, при том, что страна обладает значительными разведанными запасами антрацита, одним из лучших по качеству в мире. Ресурсы этого технологического сырья в Таджикистане составляют более 150 млн. тонн и сосредоточены в Раштской долине, под названием месторождения Назарайлок. До 2002 г. этот антрацит использовался как топливо, а не как химическое сырьё. В качестве химического сырья его начали использовать частично с 2003 г. для изготовления ХНПМ на Таджикском Алюминиевом заводе (ТАДАЗ) г. Турсунзаде (ныне ГУП ТАЛКо).

Потребность ГУП ТАЛКо в антрацитах и термоантрацитах с учетом реконструкций 6 – ой электролизной серии и модернизации остальных 10 – ти

корпусов электролиза, а также с вводом объекта по производству катодных блоков будет составлять около 30 тыс. т. в год.

Таблица 1.2.

Основные показатели угольных месторождений Центрального и Южного Таджикистана

№ пп	Наименования месторождения	Зольность, в %	Содержание углерода в %	Теплотворность ккал/кг	Промышленные запасы тыс.т	Прогнозные ресурсы тыс.т.	Общие ресурсы тыс.т
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Назарайлок	2-15 (ср 8,7)	88,26	7975-8100	14983	49859	64842
2.	Мионаду	21,9-19,2 (ср. 24,9)	77-86	6700-7500	2262	2549	4811
3.	Зидди	22,1-26,4 (ср.24,07)	76,11-80,17	6708-7989	20840	25069	45909
4.	Фон-Ягноб	15-18,37 (ср.23,5)	-	6125-8000	160179	331086	491265
5.	Тошкутан	12,7-52,7 (ср.30,8)	-	3280-7070	2054	5945	8000
6.	Суффа	24,1-374	-	3280-7070	1454	33500	67000
7.	Хаками	14,2	-	7372	-	1886	1886
8.	Сайёд	30,7	-	-	-	1758	1758
9.	Равнов	10-35 (ср. 22,5)	-	7168-8103	6393	178419	184812
10.	Шуробод	4,8-19,7 (ср.14,2)	-	6963-7780	-	294080	294080
11.	Даштиджум	22-25 (ср.23,5)	-	6900-7257	-	165150	165150
<b>12.</b>	<b>Итого:</b>				<b>208165</b>	<b>1089301</b>	<b>1329513</b>

Следует особо отметить нетопливного использования антрацитов в сорбентные материалы различных назначений. Такие материалы могут быть использованы в экологических целях, имеют широкое использования для технологических нужд, можно получить продукцию пользующуюся большим спросом, стоимость которой превышает стоимость исходного сырья.

В развитых странах для проведения природоохранных мероприятий производится и используется огромного количества сорбентов на человека в год

(до 300-400г). Активные угли (адсорбенты) получают из различных углеродсодержащего сырья- бурого и каменного угля, торфа, древесины, антрациты, а также отходов их переработки, например лигнина, сельхозотходов и т.п. Активные угли (сорбенты) выпускают в трех видах: порошковой, дробленной, гранулированной. Активных углей, в промышленном производстве, в качестве сырья используют торф, древесину, скорлупу кокосовых орехов, каменный уголь. Необходимо отметить, что ископаемые угли составляют до 70% от общего количества используемого в промышленности сырья предназначенного для производства активных углей (АУ) [17-19].

Таджикистан обладает сырьевой базой для производства сорбционных материалов, что делает возможным получение широкого ассортимента углеродных адсорбентов различного назначения с оптимальным сочетанием цены и качества [18]. Учитывая, что стоимость углеродных адсорбентов на мировом рынке достигает 2–4-х тыс. долларов за тонну, можно говорить об экономической эффективности этого направления нетопливного использования ископаемых углей.

Новейшие тенденции в технологии производства алюминия, характеризующиеся увеличением мощности ванн, привели к новой специфике потребления набивных подовых масс на основе антрацита. В соответствии со спросом и ассортиментом подовых футеровочных блоков различными фирмами, производятся массы теплопроводные, электропроводные, горяченабивные, холоднабивные самоотверждающиеся и т.д., каждая из которых предназначена для конкретных типов блоков и способов их монтажа в подине [20].

На Красноярском алюминиевом заводе разработана и внедрена технология производства ХНПМ, расширяющейся при обжиге, предназначенная для соединения в электролизёрах аморфных подовых блоков отечественного производства. Работа проводилась путем оптимизации гранулометрического состава наполнителя, испытания специальных добавок и связующих материалов.

Для того чтобы соответствовать эксплуатационным требованиям по стойкости к воздействию натрия при высокой механической прочности, массы

содержат электрокальцинированные или термообработанные антрациты, а также минимальное количество связующего в присутствии спекающих добавок. В результате достигаются минимальные потери при обжиге и низкий коэффициент линейного расширения (КЛР) обожженного материала, прочная структура с закрытой пористостью, стойкая проникновению и внедрению натрия.

При разработке связующего авторами [20] были опробованы различные варианты. Оптимальными свойствами обладают композиции на основе каменно-угольных пеков с высокой температурой размягчения ( $180^{\circ}\text{C}$ ) или среднетемпературных пеков разбавленных подходящим растворителем и характеризующихся выходом коксового остатка более 34% при динамической вязкости 350-550мПа·с при  $50^{\circ}\text{C}$ . Указанные авторы получили ХНПМ нового состава для соединения в подине электролизёра аморфных подовых блоков (с содержанием графита до 70%). ГУП ТалКо получает катодные блоки из г. Запорожье (Украина) и КНР, содержащие до 30% графита.

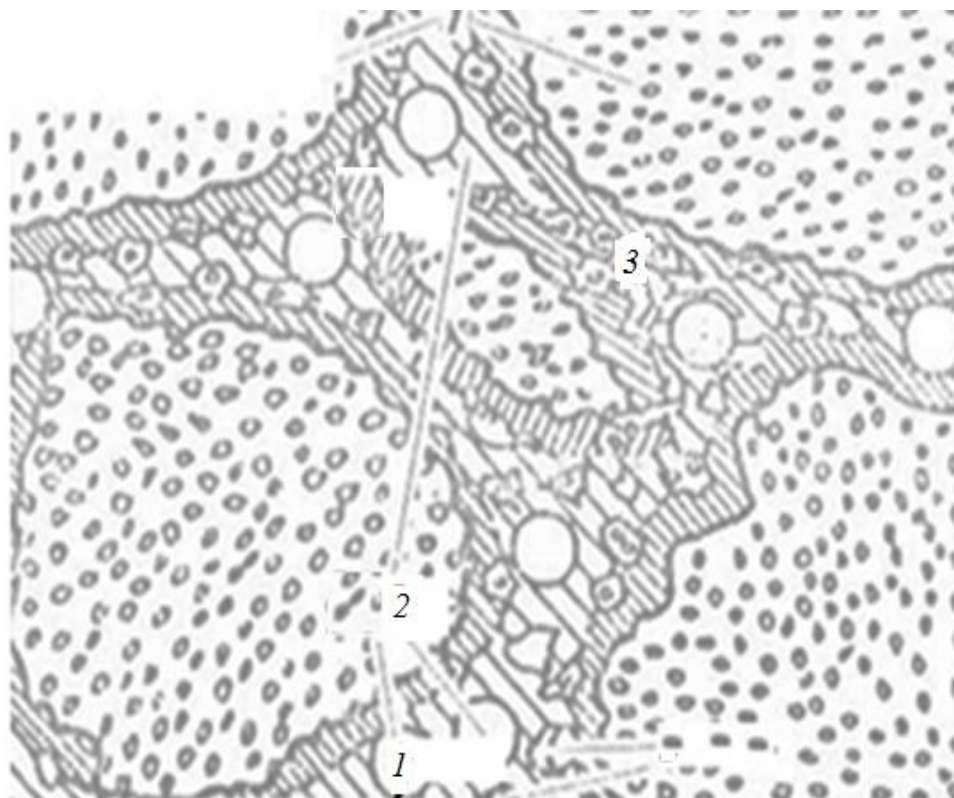
Холодонабивные подовые массы прочно заняли основное место среди футеровочных углеродных материалов для алюминиевых электролизёров. В настоящей работе рассмотрены некоторые общие проблемы получения холодонабивных подовых масс (ХНПМ) и изучено влияние ряда технологических факторов на их свойства.

Основные эксплуатационные свойства ХНПМ приобретает в процессе уплотнения (набойки в швах) и последующего обжига, поэтому для них важными характеристиками являются гранулометрический состав наполнителя, максимальный размер зерна, количество связующего [21].

При уплотнении закладывается каркас-матрица материала с распределенными частицами наполнителя в среде связующего. Схематично элементы структуры уплотненной массы представлены на рисунке 1 [21]. Эта система с фиксированным каркасом из крупных и средних частиц наполнителя с минимальным межчастичным расстоянием, которое заполнено пастой, состоящей из тонких пылевых фракций наполнителя, смешанных со связующим веществом. В зависимости от толщины прослоек пасты в межчастичном пространстве и ее



концентрации, то есть от величины удельной поверхности тонкой пыли количества связующего, в процессе обжига можно получить объемно-постоянный, расширяющийся или усадочный материал. Условно объемно-постоянными называются материалы с абсолютной усадкой при обжиге до 1000°C не более 1,5 %, усадочными-материалы с абсолютной усадкой более 1,5%, расширяющимися - материалы с абсолютным расширением более 0,1%. Абсолютная величина определяется по результатам начальных и конечных обмеров образцов массы (до и после обжига). Для обожженной холодно-набивной подовой массы оптимальной является такая специфическая структура материала, в которой присутствуют большая доля крупного армирующего наполнителя, сферические замкнутые поры, локализирующие трещины, и микротрещиноватое строение, позволяющее выдержать термические и механические нагрузки.



**Рисунок 1. Общий характер и элементы структуры ХНПМ:**

*1-крупная фракция; 2-средняя фракция; 3-пылевая фракция со связующим.*

При обжиге объем наполнителя остается неизменным, а объем связующего уменьшается за счет коксования. Возникает разница в усадке связующего и матрицы с безусадочным наполнителем. Это явление называется «некомпенсированной усадкой». Изменяя соотношение фракций наполнителя в шихте, можно не только снизить усадку, но и получить объемно-постоянную или расширяющуюся массу.

Шихта наполнителя, как правило, представляет собой полидисперсный материал непрерывного грансостава. Широкая область дисперсности (от 0 до 15 мм для массы КрАЗа) обусловлена необходимостью получения высокой степени упаковки наполнителя.

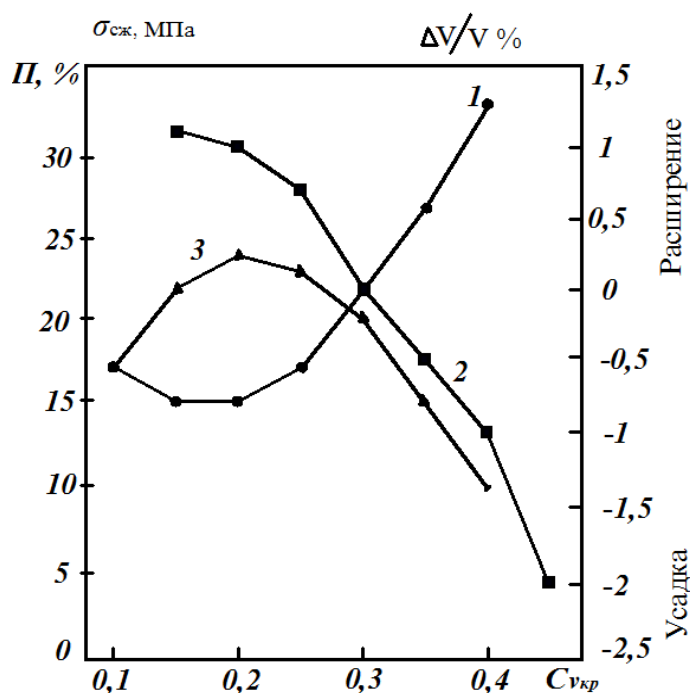
Крупная фракция играет роль каркаса. С одной стороны, именно эта фракция повышает пористость массы в обожженном виде, что является недостатком. Но, с другой стороны, каркас из крупных и средних фракций препятствует усадке материала. Получить качественные подовые массы только на основе крупной фракции наполнителя и связующего невозможно, так как из-за большого расстояния между частицами наполнителя наблюдаются повышенная пористость, усадка кокса-связующего и трещинообразование при обжиге.

Пористость обожженного материала является функцией истинных удельных объемов каждого компонента шихты и их пористости. Последняя представлена порами в частицах наполнителя и капиллярной пористостью кокса-связующего. В соответствии с результатами опытных испытаний, выполненных на стадии отработки рецептуры массы, приведенных на рисунке 2 [21], содержание крупной фракции ограничено оптимальным значением 20%.

Чем мельче размер частиц, тем ниже их пористость, но тем больше активная поверхность взаимодействия наполнителя с композиционным связующим.

Соответственно, тонкий помол (пылевая фракция) обеспечивает внешнюю удельную поверхность всей шихты и максимально влияет на такие характеристики, как прочность, удельное электросопротивление, теплопроводность и другие. Тонкий помол термообработанного антрацита

оптимального качества, содержание которого достигает 35-45% от массы сухой шихты, должен соответствовать требованиям, представленным в таблице 1.3.



**Рисунок 2.** Влияние объемной доли крупной фракции  $C_{вкр}$  на пористость П (1), объемные изменения (2) и механическую прочность при сжатии (3) при условии постоянной внешней удельной поверхности шихты.

Таблица 1.3

Гранулометрический состав мелкой фракции наполнителя

Требования к гранулометрическому составу мелкой фракции наполнителя					
Показатель	Фракция, мм				
	-0,5+0,16	-0,16+0,10	-0,10+0,08	-0,08+0,063	-0,063
Содержание фракций, %	5-12	20-24	6-8	12-17	35-50
Внешняя удельная поверхность фракции, см <sup>2</sup> /г	500	800-900	1000-1200	1300-2300	5000-7500

Как следует из таблицы 1.3, в производстве массы применяют так называемый «грубый» тонкий помол. Он частично снижает плотность укладки при набойке, но позволяет распределить пасту более равномерно среди крупных частиц. В дальнейшем расширение пасты (смеси тонких фракций со связующим) при обжиге и коксовании происходит внутри каркаса из крупных частиц без напряжения и так называемой «некомпенсированной» усадки, последующее расширение идет вместе с каркасом, за счет чего снижается трещинообразование в обожженном материале.

Рецептура подовой массы рассчитывается в зависимости от величины внешней удельной поверхности шихты наполнителя и результатов рассевов мелкой фракции. Грансостав наполнителя задается соответствующей интегральной областью зернового распределения. Содержание объемных долей компонентов в холоднонабивной подовой массе КрАЗа составляет, %: крупная фракция-20; средняя фракция 35-45; пылевая фракция 35-45.

Оптимальная структура холоднонабивной подовой массы соответствует кажущейся плотности  $d_k$  в необожженном состоянии  $1500 \text{ кг/м}^3$ . Наблочные свойства массы зависят от пластичности массы, оптимальное значение которой достигается при температурах от 25 до 35°C.

В связи с тем, что в производстве углеродной продукции применяются различные сырьевые материалы, необходимо правильно сочетать основные принципы выбора гранулометрического состава со свойствами наполнителя.

Рецептура ХНПМ КрАЗа рассчитана на применение в качестве наполнителя термоантрацита (ТА) или электрокальцинированного (ЭКА) антрацита одинакового грансостава. При этом могут быть получены ХНПМ с одинаковой уплотняемостью и расширяющейся структурой при обжиге, но с разным уровнем физико-механических свойств.

Свойства холоднонабивной подовой массы, полученной на Красноярском алюминиевом заводе (КрАЗ), приведены в таблице 1.4

Принципиальным отличием электрокальцинированного антрацита (ЭКА) от термоантрацита (ТА) является наличие графитированной составляющей,

образующейся в высокотемпературной зоне кальцинатора.

Таким образом, термоантрацит представляет более инородный наполнитель, чем электрокальцированный антрацит, состоящий из двух компонентов графитированного и термоантрацита, причем содержание графитированной доли в ЭКА не регулируется и составляет от 5 до 40%. Различия природы антрацитов также отражаются на выходе графитированной составляющей при кальцинации.

Соответственно, наполнители на основе ТА и ЭКА различаются между собой характером взаимодействия и спекания со связующим веществом. Основная причина этого явления - разные адсорбционная способность, пористость, прочность частиц и электропроводность ТА и ЭКА. Поэтому массы на основе ЭКА имеют низкую механическую прочность при повышенной стойкости к воздействию криолит-глиноземного расплава [22].

Таблица 1.4

Свойства холоднотвердой подовой массы КрАЗа в зависимости от типа наполнителя

Наполнитель	Кажущаяся плотность $d_k$ , кг/см <sup>3</sup>		Механическая прочность на сжатие $\sigma_{сж}$ , МПа	Пористость, %		Объемное расширение при обжиге, %	Удельное электросопротивление, мкОм*м	Теплопроводность, Вт/м·°С	Потеря массы при обжиге, %	Коэффициент термического расширения КТР 10 <sup>-6</sup> 1/°С	Зола, %
	Необожжённая масса	Обожжённая масса		Необожжённая масса	Обожжённая масса						
ТА	1540	1410	22,50	22,50	18,00	1,50	74,00	2,50	8,50	3,40	8,00
ЭКА	1500	1340	15,00	25,00	20,00	1,40	80,00	3,50	9,60	3,30	5,00

Длительность межремонтного периода работы алюминиевых электролизёров определяется рядом факторов, основными из которых являются конструкция катодного узла электролизёра, качество монтажа, технологические условия обжига, пуска и эксплуатации электролизёров, эксплуатационная стойкость угольных футеровочных материалов.

Стойкость углеродистой футеровки определяется качеством углеродистых блоков и межблочных швов. Как показала практика промышленной эксплуатации, наиболее слабым звеном в углеродистой подине является межблочный шов: по причине его разрушения отключается до 30% электролизёров [23]. Применяемая в СНГ ранее и частично в настоящее время антрацитовая подовая масса перед набивкой в швы разогревается до 160-190°C. В процессе набивки подина электролизёра постепенно остывает; охлаждается и масса, теряя при этом свою пластичность. Качество набивки при этом снижается. Исключить влияние этих факторов можно при использовании массы, не требующей разогрева [24].

Основные преимущества холодонабивной массы заключаются в сохранении пластических свойств массы в процессе набивки, что создает благоприятные условия для формирования шва и эксплуатационной надежности электролизёра в целом, способствует улучшению условий труда и экономии энергоресурсов за счет ликвидации разогрева подины и массы. Применение холодонабивных масс нашло широкое распространение в зарубежной практике. В таблице 1.5 приведены качественные характеристики образцов холодонабивных подовых масс зарубежных фирм, определенные по методам, принятым в отечественной практике. Холодонабивные массы имеют, как правило, ограниченный срок хранения (3-6 месяцев), транспортировка их осуществляется в специальной упаковке. Для них характерны более низкие значения показателей механической прочности и повышенные пористости. Масса марки TP-IR (таблица 1.5) имеет низкие значения прочности на сжатие, что, очевидно, обусловлено

превышением срока ее хранения. Эксплуатационная стойкость, оцененная по коэффициенту стойкости в криолит-глиноземном расплаве, очень высока для японской массы. Это достигнуто, вероятно, использованием в ее составе в качестве наполнителя электрокальцинированного антрацита ( $УЭС = 600 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$ ) и искусственного графита (до 40%) [24]. Авторы изучали свойства подовой массы с целью достижения ее пластичности при температуре набивки  $25 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Таблица 1.5

Физико-механические свойства холоднонабивных масс зарубежных фирм

№	Показатели	Страна, марка массы		
		ЧССР (МПХ)	Япония. (TP-IR)	ФРГ
1.	Объемная плотность, $\text{кг/м}^3$	1490	1400	1390
2.	Содержание золы, %	1,5	1,8	6,0
3.	Пористость, %	23,9	32,8	24,7
4.	Прочность на сжатие, МПа	21,8	8,7	11,2
5.*	Коэффициент стойкости (Кс)	4,7	22,0	5,8

При проведении лабораторных и опытно-промышленных исследований авторы [24] использовали для изготовления холоднонабивной массы компаундированное каменноугольное связующее с различными реологическими характеристиками. Известно, что наилучшими пластифицирующими свойствами из масел каменноугольного происхождения обладает поглотительное масло [24,25], которое и использовалось для получения компаунда со среднетемпературными пеками.

## 1.2. Распространение и основные характеристики антрацитов

Как известно, в странах СНГ антрациты встречаются в Украине (Донецкий бассейн), России (Горловский, Ургунский, Колыванский бассейны), Российском

Донбассе (Ростовская область), в Таджикистане месторождения Назарайлок и др. Из стран дальнего зарубежья очень похожим на месторождения, антрацита Назарайлок является месторождение Ха-Ту (Вьетнам).

Антрациты как правило, являются более технологическим сырьём, нежели как топливное сырьё. Например, ресурсы антрацита как технологического сырья Российского Донбасса составляют более 5 млрд. тонн и сосредоточены в Ростовской области [27], а промышленные запасы антрацита месторождения Назарайлок оцениваются в более чем 150 милл. тонн [1]. Антрациты месторождение Ха-Ту на грани истощения, остались лишь забалансовые запасы.

Антрациты в процессе метаморфизма претерпевают превращения, подобные тем, которым подвергаются угли более низких стадий метаморфизма при карбонизации. Формирование структуры антрацитов Российского Донбасса подробно изучено и изложено Ю.И. Кураковым [27], им найдены все основные группы микрокомпонентов, лежащие в генетическом ряду ископаемых углей. Как показано, преобладающим в изученных антрацитах являются как микрокомпоненты группы витринита, так и бесструктурные глубоко гелифицированные образования.

Макрокомпоненты (ингредиенты или литотипы) различаются в углях невооруженным глазом - по блеску, цвету, излому, структуре и трещиноватости; сложены одним или несколькими микрокомпонентами. В гумитах выделяют витрен, кларен, дюрен и фюзен.

Витрен (от лат. vitrum- стекло) сложен микрокомпонентами группы витринита, образует в пластах угля узкие линзообразные прослои мощностью до 3 мм, отличается черным цветом, сильным блеском, раковистым изломом, хорошо выраженной эндогенной вертикальной трещиноватостью,

Кларен (от лат, clarus - ясный, блестящий) состоит в основном из микрокомпонентов группы витринита (более 75 %) с примесью микрокомпонентов групп липтинита и инертинита, образует мощные слои и пласты угля, внешне напоминает витрен.



Дюрен (англ, durain, от лат. durus- твердый) представлен различным сочетанием микрокомпонентов групп липтинита и инертинита, в котором доля гелифицированного вещества составляет 10-25 %. Он характеризуется плотным однородным строением, матовым и матово-жирным блеском, высокой твердостью, вязкостью, способностью раскалываться на крупные куски. Слагает угольные пласты.

Фюзен сложен микрокомпонентами группы инертинита, сцементированными небольшим количеством витринита. По внешнему виду напоминает древесный уголь - черный или серо-черный матовый волокнистого (реже - однородного) строения с шелковистым блеском и низкой механической прочностью (легко растирается пальцами в порошок). Фюзен обычно образует в пластах угля линзы и примазки мощностью до 10м

Самостоятельные угольные пласты слагают макрокомпоненты кларен и дюрен, а витрен и фюзен образуют в них маломощные прослойки. В зависимости от преобладания того или иного ингредиента различают угли дюреновые (матовые), клареновые (блестящие) и дюрено-клареновые или кларено-дюреновые (полосчатые).

Собственно сапропелиты (богхеды) состоят из альгинита и микринита (бесструктурное фюзенизированное вещество), характеризуются бурой окраской, отсутствием слоистости и высокой прочностью,

К свойствам углей относятся: цвет, блеск, отражательная способность, твердость, плотность, излом, хрупкость, упругость, прочность, отдельность, трещиноватость, пористость, структура, текстура, электрическая проводимость, тепловые и акустические особенности.

Цвет бурых углей варьируется от светло-коричневого до черного; каменные угли, как правило, черного цвета, иногда с сероватым оттенком, антрациты - серовато-черные, реже - серые с металлическим оттенком. Часто цвет угля искажается за счет минеральных примесей, неодинакового блеска и неровной поверхности скола. Поэтому распространение получило определение цвета

порошка угля (цвет черты на неглазированной фарфоровой пластинке): у бурых углей - коричневый и желтовато-коричневый, у каменных углей низких степеней метаморфизма - коричневый и темно-коричневый, высоких степеней метаморфизма - черный и темно-серый, у антрацитов - интенсивно- и бархатисто-черный.

Блеск определяет способность угля отражать падающий свет. Визуально можно выделить блестящий, полублестящий, полуматовый и матовый уголь. Иногда применяют дополнительные определения, отражающие интенсивность блеска в углях разных стадий углефикации: жирный, смолистый, стеклянный, алмазный и др. В углях блеск увеличивается при преобладании микрокомпонентов группы витринита и при повышении стадий углефикации, но понижается с увеличением доли микрокомпонентов групп инертинита и липтинита с возрастанием зольности. Отражательная способность углей ( $R$ ) характеризует степень отражения света падающего на полированную поверхность. Эта величина измеряется под микроскопом с помощью фотометров и эталонов в отраженном естественном или поляризованном свете в воздушной ( $R_a$ ) либо иммерсионной ( $R_0$ ) среде, выражается показателем отражения, представляющим собой отношение (в процентах) интенсивности света, отраженного полированной поверхностью, к интенсивности падающего света. Максимальная отражательная способность отмечена у микрокомпонентов группы инертинита, минимальная - липтинита.

Двуотражение (анизотропия отражения)  $A_R$  - разность между большим и меньшим показателями отражения при одной призме Николя, проявляющаяся при повороте столика микроскопа в изменении интенсивности отражения и обусловленная векториальной абсорбционной способностью. Анизотропия отражения витринита в антраците изменяется от 30 до 70%.

Твердость по шкале Мооса бурых углей равна 2, каменных - 2,5-3, антрацитов - 3,5-4.

Плотность бурых углей составляет 0,8-1,35 г/см<sup>3</sup> каменных - 1,08-1,35 г/см<sup>3</sup> и антрацитов - 1,37-1,78 г/см<sup>3</sup>.

Излом характеризует характер поверхности, получаемой в результате раскалывания угля вне плоскости напластования. У бурых углей отмечается землистый и неровный излом, у каменных углей и антрацитов - зернистый и раковистый.

Прочность (хрупкость) определяет степень сопротивления углей раздавливанию, истиранию и удару. Наиболее прочны длиннопламенные угли и антрацит, наименее - гумусовые угли средней степени метаморфизма. По возрастанию прочности и снижению хрупкости петрографические микрокомпоненты располагаются в такой последовательности: фюзен, витрен, кларен и дюрен. Полосчатые угли менее прочные, нежели однородные.

Трещиноватость углей по происхождению подразделяется на эндогенную (первичную), экзогенную (вторичную) и гипергенную (выветривания).

Часто в углях наблюдается система параллельных трещин, пересекающих слоистость или согласных с ней, - так называемый кливаж (от франц. *clivage* - расслаивание). Эндогенная трещиноватость образуется под влиянием внутренних причин, обусловлена сокращением угольной массы в пласте в результате углефикации, характеризуется двумя взаимно перпендикулярными системами - основной и торцевой, по которым происходит раскалывание угля. В прочных гумусовых углях (длиннопламенные и антрациты) трещины расположены через 2-3 см, в хрупких (жирные, коксовые и отощенные спекающиеся) - 2-5 мм. В бурых углях кливаж выражен слабо (трещины через 10-50 см). Отмечена более интенсивная трещиноватость блестящих витреновых и клареновых углей по сравнению с полуматовыми и матовыми. Экзогенная трещиноватость вызвана наложенными (вторичными) тектоническими процессами под влиянием внешних сил. Эта генетическая группа характеризуется расположением трещин чаще всего под углом 45° по отношению к слоистости, наличием на поверхности следов перемещений (зеркальный блеск, ребристость, струйчатость и др.), одинаковой ориентировкой простирания с крупными рвзрывными нарушениями. Экзогенный

кливаж в большей степени проявляется в хрупких углях (блестящие угли средней степени метаморфизма), в крутопадающих пластах и в сводах антиклинальных складок. Гипергенные трещины образуются при выветривании углей. Их форма, количество и интенсивность проявления зависят от характера процесса выветривания.

Текстура (сложение) угля определяет характер пространственного расположения и распределения в нем составных частей, отражает условия угленакопления. По состоянию твердые горючие ископаемые бывают плотными и рыхлыми. Плотные угли характеризуются массивным (состоят из одного макрокомпонента), полосчатым (полоски углей разного состава) и слоистым (в угле присутствуют породные прослои) сложениям. Среди полосчатых текстур в зависимости от мощности и протяженности полосок угля иного состава различают штриховое (мощность до 1 мм, длина 10-15 мм), а при значительной протяженности - тонкополосчатое (мощность 1-2 мм), среднеполосчатое (мощность 2-7 мм) и крупнополосчатое (мощность 10-15 мм) сложение. Слоистые текстуры подразделяются по мощности слоев на тонко- (1-10 см), средне- (25-50 см) и крупнослоистые (50-100 см), по типу-горизонтально-, волнисто- и косослоистые. Рыхлые угли могут иметь обломочное и землистое сложение.

Структура (строение) определяется формой и размером углеобразующего компонента. Наиболее распространено зернистое (равномерно- и различнозернистое) строение. Волнистая структура наблюдается в фюзеновых углях, обладающих волокнистым строением, лигнитовая - в бурых углях, сохранивших отчетливо видимое древесное строение, листоватая - в гумусовых липтобиолитовых углях, обогащенных кутикулами.

Электрические свойства зависят от степени метаморфизма, влажности, зольности и петрографического состава углей. Уголь низкой, средней и высокой степени метаморфизма проявляет себя соответственно как диэлектрик, полупроводник и проводник. В горючих ископаемых одинаковой степени метаморфизма отмечается большой разброс значений электрического

сопротивления, обусловленный различной влажностью, зольностью, петрографическим составом, сложением и т.д.

Акустические свойства характеризуются скоростью прохождения ультразвука в трех направлениях (перпендикулярно наслоению - поперечные волны; по наслоению во взаимно перпендикулярных направлениях - продольные волны) и акустической анизотропией, выражающейся отношением скоростей продольных и поперечных волн. В углях средней степени метаморфизма скорость распространения ультразвука и акустическая анизотропия умеренная.

Микрокомпоненты группы фюзенита встречаются во всех пластах антрацитов Донбасса, но в ничтожном количестве. При наличии многочисленных мелких линз фюзенированного материала внутри витринизированной массы чаще всего фюзенит присутствует на границе раздела 3-5-10-сантиметровых слоев (пачек) в виде тончайших прослоев [27]. Что касается донецких антрацитов, по вещественному составу они являются клареновыми, в которых группа витринита находится в количествах до 90-95%.

По данным петрографических исследований, антрациты донецкого бассейна содержат преимущественно компоненты группы витринита (70-80%), антрациты же Горловского бассейна характеризуются большим содержанием компонентов группы фюзенита (55-60%) [28]. Для кусков горловского антрацита характерно более однородное и плотное сложение углеродного материала, слабая минерализация, отсутствие трещиноватости. Петрографическими методами выявлен сложный вещественно-петрографический состав антрацитов Горловского месторождения, значительно отличающийся от состава донецких антрацитов. Так, содержание микрокомпонентов группы витринита в них всего 25-35%, тогда как в донецких их более 80%; содержание компонентов группы фюзенита более 50%, в донецких - всего 8-10% [28].

Общепризнанной причиной метаморфических изменений является температура и давление земных недр на больших глубинах. Например, на глубине 10-20 км температура превышала 400<sup>0</sup>С при давлении 200-300 Мпа. Длительное пребывание органического материала в таких условиях привело к глубоким

изменениям внутренней структуры и свойств, а также заметному отличию свойств выше,–и нижележащих пластов антрацитов. По данным [29,30] и других исследователей, антрацит встречается в толще пород, общая мощность которых превышает 5 км. В связи с этим органический материал разных стратиграфических горизонтов испытал воздействие различных температур и давлений, обусловивших разнообразие свойств антрацитов.

Основные характеристики антрацитов приведены в таблице 1.6.

Антрацитовое угольное месторождение Назарайлок расположено в природораздельной части южного склона Зеравшанского хребта, на абсолютной отметке от 3350 до 4050 м над уровнем моря. В административном отношении месторождение находится на территории Раштского района Республики Таджикистан.

Таблица 1.6

Основные характеристики антрацитов [27]

Разновидности антрацитов	Выход летучих веществ		Плотность органич. массы, кг/м <sup>3</sup>	Логарифм удельн. электро-сопротивления	Микротвердость, МПа
	масс. %	объемный, см <sup>3</sup> /г			
Малометаморфизованные	8-9	220-230	1330-1360	5-6	350-500
Высокометаморфизованные	2-3	40-50	1650-1700	0,5-0,6	1300-1600

Месторождение вытянуто в широтном направлении на 8,5 км в виде полосы шириной до 2-х км и делится рекой «Шикорхона» на 2 почти равных участка: западный - участок «Кафтархона» и восточный – «Шикорхона». Участок

«Шикорхона», протяженностью 2,8 км и шириной до 1,6 км, наиболее изученная часть месторождения.

На площади месторождения проведены поисково-оценочные, геолого - разведочные работы, подсчитаны запасы угля по промышленным категориям ( $B+C_1$  и  $C_2$ ), и прогнозным ресурсам ( $P_1+P_2$ ).

По результатам предварительной разведки и поисково-разведочных работ составлены и утверждены отчеты на центральной комиссии по запасам (ЦКЗ) «Таджикглавгеология».

В геологическом строении месторождения Назарайлок принимают участие силурийские, юрские и четвертичные отложения. Нижнесилурийские отложения шингской свиты ( $S_i$   $S_n$ ) представлены переслаиванием; альбит-хлорит-мусковит кварцевых и хлорит-мусковит-кварцевых сланцев. Юрские отложения на участке «Шикорхона» представлены кафтарханинской свитой ниже среднеюрского возраста, подразделяющейся на 2 подсвиты нижнекафтарханинскую ( $J_{i.2}kf1$ ) и среднекафтарханинскую ( $J_{i.2}kf2$ ).

Нижняя подсвита сложена конгломератами буровато – серого цвета с кварцевыми гальками и прослоями крупнозернистых песчаников, мощностью - 50 м, средняя подсвита продуктивная и представлена переслаиванием песчаников, алевролитами, аргиллитами с углистыми аргиллитами темно-серого и черного цветов и пластами угля общей мощностью около 980 м. Пласты угля равномерно распределены по всему разрезу. Большинство пластов очень сложного строения с 2-3 породными прослоями (см. рисунок 3).

В структурном отношении Восточный фланг приурочен к ядру Шикорхонинской синклинали складки широтного простирания шириной около 1 км. Северное крыло с углами падения пород  $30-40^\circ$  постепенно переходит в южное крыло кафтарханинской антиклинали. Южное крыло срезано Улангским сбросом. Плоскости смещения сброса падают на север под углом  $80-85^\circ$ . В северо - восточной части участка развита локальная синклинали структура (разрез V-V, рис. 3) субширотного простирания с падением крыльев  $35-40^\circ$ . Кроме Улангского сброса, выявлены также разрывные нарушения высокого порядка -

разломы № - 3,4,5, создающие блоковое строение восточного фланга. Разлом №3 субширотного простирания является северной границей восточного фланга, прослеживается на 2 км и проходит по контакту пород нижнекафтархонинской и среднекафтархонинской подсвит, падение северное под углом 85-75°. мощность зоны разлома и дробления - 15-20 м. Разлом №4, прослеживающийся в центральной части участка на 3 км, имеет субширотное простирание в восточной части, которое сменяется на юго-западное в западной, плоскости смесителя, и падают на юг под углом 80-85°и делает восточный фланг на 2 тектонических блока, северный блок несколько опущен по отношению к южному блоку и менее подвергнут эрозии. Мощность зоны разлома 15 м. В южном блоке широко развиты нарушения более низкого порядка.



**Рисунок 3. Геологический разрез промышленных пластов месторождении Назарайлок, восточный фланг – «Шикорхона» по линии V-V.**



В восточной части блока разрывные нарушения имеют северо-восточное простирание, в западной-северо-западное. Протяженность нарушений от первых сотен метров до километра. Амплитуда перемещения угольных пластов по тектоническим нарушениям составляет 1-15м. Промышленная угленосность Восточного фланга приурочена к среднекафтарханинской подсвите ( $J_{1-2} \text{ kf}_2$ )- На площади месторождения установлены 16 угольных пластов и масса линз и прослоев. Промышленную ценность представляют 15 пластов. Мощность угольных пластов колеблется от 0,73 м до 37,37 м. К мощным угольным пластам относятся пласты: IV, V, V<sup>a</sup>, VI, VI<sup>a</sup>, VIII, X, XI, XII, пласт XII<sup>a</sup> является непромышленным, остальные по мощности относятся к средним пластам (см. рис. 3). Большинство пластов имеют сложное строение с 2-3-я породными прослоями. Пласты относительно выдержанные, крутонаклонные. Сплошность пластов нарушена разрывными нарушениями, смещение происходит как по горизонтали, так и по вертикали. Угольные пласты, участвующие в строении синклинали складки, имеют углы падения пластов на крыльях 15-50°, отмечаются участки с опрокинутым залеганием пластов и углами падения до 70°. Наиболее мощным угольным пластом является пласт IV, который прослежен на 2540 м. Пласт обнажается только в центральной части участка, на флангах перекрыт толщей четвертичных отложений. Данный угольный пласт с поверхности изучен канавами, уклонами, на глубину - скважинами и штольной № 31 (на горизонте +3622м). Строение пласта простое, состоит из одной угольной пачки мощностью 3,41 м до 31,81 м, средняя-17,42 м. Разрывными нарушениями пласт IV и V пласт смещен по горизонтали на 10 - 20 м, по вертикали на 20 - 40 м.

При углефикации при сильном метаморфизме обычно происходит уплотнение органической массы угля и постепенная убыль его массы за счет отщепления высокомолекулярных веществ и увеличения электропроводимости угля (образование антрацита).

Угли данного месторождения, особенно IV-ый пласт, уникальные, хорошо метаморфизованы. Степень метаморфизма углей увеличивается вниз по разрезу. Макроскопические угли черные, блестящие, однородные, реже полублестящие,

полосчатые. По вещественному составу относятся к однородным витренитовым типам. По ГОСТ 25543-88 «Угли бурые, каменные и антрациты, классификация по генетическим и технологическим параметрам» угли всех пластов относятся к антрацитам группы (1А). Средняя зольность углей колеблется от 2,0% (пласт IV) до 21,5% (пл.1X<sup>a</sup>), средняя зольность 8,7%, средняя серность от 0,5% (пл. IV) до 0,75% (XII6), выход летучих веществ от 7,5% (пл. IV) до 20,3% (пл. Va), средняя низшая теплота сгорания углей от 7975 кал/кг (пл. IV) до 7005 кал/кг (пл. У<sup>a</sup>). Среднее содержание углерода в углях - 88,26 - 96,26%, водорода 0,84 - 3,72%, азота 0,5 - 1,95%, кислорода 0,9 - 7,42%, фосфора 0,005 - 0,06%, германия 0,4 - 6,8 г/т. Плотность углей от 1400 (пл.IV) до 1529 кг/м<sup>3</sup> (пл. VI). Содержание токсичных элементов не превышает допустимых норм. Естественная радиоактивность углей по данным геофизических исследований колеблется от 5 до 32 мкр/час. Радиоактивных аномалий буровыми скважинами не выявлено. По каждому пласту выделены зоны поверхностного окисления углей, составляющие 35 м.

На площади месторождения частично проведены геолого-разведочные работы, на его Восточном фланге, по разрезу «Шикорхона" (пласты IV, V<sup>a</sup> и VI) определены балансовые запасы по промышленными категориям (B+C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>) более 5 млн.т. Учитывая уникальность данного месторождения, необходимо продолжить предварительную разведку всех продуктивных пластов с целью подсчета запасов по промышленным категориям (B + C<sub>1</sub>).

Таким образом, угли являются важнейшим технологическим сырьем и требуется продолжение исследовательских работ по расширению области его использования.

Антрацита встречаются в России (Ургунский, Горловский, Коливанский бассейны), Российском Донбассе (Ростовской области), на Украине (Донецкий бассейн). Из стран дальнего зарубежья месторождения антрацита «Ха-Ту» (Вьетнам). В нашей республике месторождения Назарайлок (Раштский район).

Отличительной особенностью антрацитов разных месторождений сводится к различию петрографическому составу, а также по степени метаморфизма.

Например, антрациты Донецкого бассейна по своему петрографическому составу относится к витриниту (70-80%), Горловского бассейна характеризуется содержанием компонентов группы фюзенита (55-60%). По составу, угли пластов 4 и 6 месторождения Назарайлок по техническим качествам близок к антрациту Вьетнамского месторождения.

Из геологических факторов, повлиявших на формировочные свойств антрацитов, следует учитывать обстановку накопления органического материала, его состава и условия первичного превращения.

### **1.3. Молекулярная структура антрацитов**

Для изучения молекулярной структуры твердых тел широко используют ИК-спектроскопией, рентгеноструктурный анализ и др.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия используется для решения таких задач, как идентификация различных веществ, исследование энергетических уровней или определение межатомных расстояний в молекулах, количественный анализ веществ. Метод служит дополнительным источником информации при расшифровке структуры кристаллов и является основным методом исследования наночастиц. Инфракрасная спектроскопия поверхности дает представление о расположении частиц в поверхностном атомном слое. По своим возможностям, метод почти универсален. Образцы могут быть жидкими, твердыми или газообразными. Они могут быть органическими или неорганическими, хотя последние могут не давать хорошо выраженных спектров.

Весь спектр исследований помогает технологам в решении ряда технологических, методологических, экономических и экологических проблем, возникающих в различных отраслях при создании материалов, оборудования и технологий, обеспечивающих комфортные и безопасные условия жизнедеятельности человека.

Таблица 1.7.

## Сравнительные характеристики и свойства различных антрацитов

№/№ п.п.	Антрациты	Плотность органич. частиц кг/м <sup>3</sup>	Выход летучих веществ д/кг	Химический состав, % (по массе)								Характеристики						
				A*	S	C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	O	N	d <sub>002</sub> -нм	L <sub>нм</sub>	Отраж. способ-ность, %	Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>	p, Ом*мм/м				
I.	Донецкий бассейн:																	
1.	Антрацит шахты №66-67	1660	78	2,9	0,92	92,3	1,87	3,30	0,85	0,3507	3,57	6,10	152	-				
2.	Антрацит шахты «Красный партизан»	1760	72	3,9	1,35	91,0	1,42	3,60	0,94	0,3496	4,25	5,80	174	-				
II.	Горловский бассейн:																	
3.	Колыванский антрацит	1690	95	3,6	0,22	91,9	1,80	3,70	0,85	0,3517	3,35	4,70	102					
4.	Листвянский антрацит	1630	140	4,3	0,30	91,3	2,20	2,95	1,14	0,3490	3,95	4,90	78					
III.	Вьетнамский «Ха-Ту» (Контактный)	1420	280	2,6	0,57	91,0	3,03	2,60	1,00	0,3518	2,77	4,00	63					
IV.	Антрацит Российского Донбасса им 60-летия Ленинского комсомола, пласт K <sub>2</sub>	1710	94	5,0	3,3	94,7	1,50	-	-	0,3550	5,85	6,60	125					
V.	Антрацит «Назарай-локу»* (Таджикистан), пласт IV	1400	300	2,3	0,19	91,5	3,50	2,65	1,02	-	-	3,85	-					
VI.	Тошый уголь	1420	-	4,8	0,21	88,0	3,40	2,70	2,00	0,3510	2,85	2,00	59					

Примечание: A\* - Зола, L - размер частиц антрацита, d<sub>002</sub> - межплоскостное расстояние, d<sub>002</sub> - межплоскостное расстояние, р - удельное электросопротивление.

Для сложных веществ, как правило, фазовой состав отличается от их химического состава. Необходимо установить при качественном фазовом анализе, какие фазы присутствуют в образце, а при количественном - найти их процентное содержание.

Каждая твердая кристаллическая фаза имеет присущую ей кристаллическую решётку. Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решётка является дифракционной.

Химические методы расшифровки строения углей обычно применяют к органическим веществам, способным растворяться, а так же подвергается деструкции в процессах гидрогенизации, гидролиза и пиролиза.

Многие свойства различных тел определяются их молекулярной структурой. В то время как макросвойства зависят от крупных структурных особенностей (например, прочность крупных кусков антрацита является прежде всего функцией трещиноватости), микросвойства (микрочечность, электрические, тепловые, оптические и др. свойства) находятся в прямой зависимости от характера тонкой структуры вещества, вплоть до структуры, определяемой на молекулярном уровне.

Для исследования строения углей (антрацитов) Дебай и Шерер использовали рентгеноструктурный анализ с применением рентгеновских лучей. Благодаря изучению строения графита стал возможным представить расположение атомов углерода в параллельных плоскостях шестиугольников. Дебай и Шерер показали, что ископаемые угли имеют меньшее число дифракционных максимумов. Совпадение максимумов дало основание полагать, что в углях присутствуют микрокристаллы графита. Авторы [31] считают на основе строения всех графитистых материалов лежат ароматические полициклические соединения в виде графитисом-зародышей кристаллов графита. Антрациты (угли) рассматриваются им как высокодисперсная форма графита. На основе гигантских пластинчатых молекул ископаемых углей располагается в кристаллической решетке один атомный слой химически связанными по краям атомами водорода, кислорода и др. элементов. При дальнейшей конденсации,

рассматриваемые молекулы складываются в стопки, и при толщине 4-5 атомных слоев формируется рентгенограмма графита, однако по периферии стопок остаётся ещё много посторонних атомов. Мицеллы, образованные таким образом называют графитосомами, являющимся как переходной формой от высокополимерных ароматических соединений (ВПАС), заканчивающихся графитосомами, далее к графитам. Углерод в антрацитах находится в состоянии графита или в виде многослойных графитосом ориентированные параллельно слоистостью. Получаемые продукты антрацитов после графитации похожи на натуральный графит, что вызвано высокой степенью ориентированности кристаллов. Авторы [32] при исследовании каменного угля и антрацитов в сравнении с графитом пришли к заключению, что в шунгите и антраците существует твердая фаза, представленная графитом, но в очень дисперсном состоянии. Каменные угли, наоборот некристаллически, кристаллов графита ничтожна мала.

И.Л. Седлецким [33] выполнена большая работа по рентгеноструктурному исследованию органического материала от гуминовых кислот до антрацитов и графитов. Основным веществом всех исследованных объектов считается бензольные шестиугольники, которые неизменны во всем процессе гумификации, вплоть до графита. Эти свойства сохраняются и при высоких температурах, как очень устойчивые энергетические образования не только в условиях земной коры, но и в более высоких термических условиях.

При переходе бурых углей до антрацитов [34] процесс кристаллизации протекает непрерывно, причем кристаллизуется вся масса, испытывая переход через ряд промежуточных веществ, имеющих свои собственные сочетания атомов углерода в кристаллической решетке.

В процессе метаморфизма происходит не простое наращивание кристаллитов и упорядочение уже готовых молекул или плоских ароматических слоев, а одни типы углеродных веществ, обладающих собственной кристаллографической структурой и связями в кристаллической решетке, переходят в другие при одновременном общем совершенствовании и

усложнении кристаллической структуры. Переход от антрацита к графиту в условиях регионального метаморфизма при медленном изменении температуры и давления чрезвычайно затруднен, но облегчается в условиях резкого изменения внешних условий, например в контакте с изверженными породами. В веществе углей здесь возникают узлы графитовой структуры и кристаллы графита. Значительным шагом вперед в изучении структуры карбонизованных веществ послужило исследование Биоко и Уоррена [35], которые установили двухмерный характер атомной сетки углерода, подобной монослою графита лежащей в основе структурных единиц сажи. Ими развито представление о турбостратном строении сажи, согласно которому углеродные сетки расположены параллельно одна другой, но беспорядочно вокруг общей к ним нормали.

В ряде работ [36] автор развивал представления об ископаемых углях (витреновых составляющих), как о стеклоподобном веществе, обладающем свойствами переохлажденной жидкости. Он установил, что число атомов углерода, входящего в состав ароматических колец, в процессе метаморфизма уменьшается вплоть до газовых углей, а затем увеличивается при переходе к более зрелым углям, особенно в антрацитах. В слабо унифицированных образованиях преобладают органические вещества неароматического характера, связывающие между собой небольшие группы ароматических колец и обуславливающие трехмерное строение. С ростом углефикации неароматические мостики исчезают, плоские ароматические комплексы становятся все шире, вырастая в слоистые образования, параллельные друг другу, но азимутально-неориентированные. Эта стадия соответствует кристаллитам с турбостратным строением. Увеличение размеров ароматических слоев сближает угли с графитом. Таким образом, метаморфизм угля определяется возвращающейся ароматизацией гуминового комплекса благодаря процессам поликонденсации за счет разрушения органических образований неароматического характера.

В антрацитах, несмотря на ярко выраженные оптические свойства кристаллических тел, строение нельзя считать кристаллическим [37]. Трехмерная

кристаллическая решетка появляется только у графита. Тем не менее в ряду метаморфизма происходит упорядочение структурных элементов главным образом в плоскости слоистости, с чем связана анизотропия многих углей, в том числе оптические свойства, заметная в прозрачных шлифах уже у бурых углей. Однако анизотропия углей не зависит от степени химической углефикации, а обусловлена только расположением молекулярных комплексов, зависящим от давления в земной коре: конденсированные кольца, циклоалкановые фрагменты, функциональные группы, алкильные заместители, мостиковые группы. Общность модели состоит в том, что она учитывает изменения соотношения структурных фрагментов в зависимости от степени метаморфизма органической массы угля.

Основным технологическим сырьем, применяемым электродными заводами, для производства большой гаммы электродной продукции являются: антрациты, графиты естественного происхождения, термографиты, каменноугольные пеки, коксы.

Практическое использование природного сырья всегда выдвигало и выдвигает ряд проблем, требующих серьезных научных разработок, особенно необходимых в период оздоровления экономики. И если к решению серьезных проблем коксохимии уже длительное время привлечено внимание больших научных коллективов, то изучение технологических особенностей использования антрацитов в народном хозяйстве находится все еще в начальной стадии своего развития. Это обусловлено как сложностью самого объекта исследований обычными методами углехимии, так и небольшими объемами антрацита, используемого в технологических процессах, по сравнению с объемами их добычи.

Угли наряду с геолого-генетическим направлением, основанным на петрографии также изучались с точки зрения геолого-технологические направления [38-51 и др.]. Благодаря этим исследованиям можно получить не только качественную, но и количественную оценку вещества угля.

Современным физико-химическим исследованиям в области структуры и свойств органической массы угля (методы квантовой химии, химической термодинамики и формальной кинетики) посвящена фундаментальная



монография «Теоретические основы химии угля» (Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.) [52].

Указанный выше фундаментальный труд позволяет углубить научные знания об ископаемом угле с позиций основ теории строения вещества.

Молекулярная структура и свойства антрацитов регионального метаморфизма отражены в работах [27,53-54]. В ИК-спектрах антрацитов с содержанием углерода до 95,5% обнаружена полоса  $2920\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии алифатических  $\text{C}_n\text{H}_x$ -групп. В спектрах антрацитов с содержанием углерода более 95,5%, эта полоса отсутствует. Авторами [53] не удалось установить количественных изменений интегральной интенсивности этой полосы по мере углефикации антрацита ввиду большого фона поглощения. Зарегистрированные изменения в ИК-спектре свидетельствуют о полной потере антрацитами  $\text{C}_n\text{H}_2$ - и  $\text{C}_n\text{H}_3$ -групп при содержании углерода 95,5% и выше.

По данным ИК-спектров [15], выветрившиеся угли разных стадий углефикации существенно различаются по соотношению интенсивностей полос поглощения углеводородных структур ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): ароматических  $\text{C}_n\text{H}$ -( $3040$ ,  $740$ - $870$ ) и  $\text{C}=\text{C}$ -групп ( $1580$ - $1600$ ),  $\text{C}-\text{H}$  связей в алкильных  $\text{C}_n\text{H}_2$  и  $\text{C}_n\text{H}_3$  –группах ( $2925$ ,  $2850$ ,  $1460$ ,  $1380$ ), карбонильных групп в кислотах и сложных эфирах ( $1700$ - $1750$ ). Значительное поглощение наблюдается также в области  $1040$ - $1300\text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено  $\text{C}-\text{O}$  связями в простых и сложных эфирах, спиртах, фенолах. Наибольшая степень окисления органического вещества указывает на то, что интенсивные полосы поглощения кислородсодержащих структурных фрагментов состоят из гидроксильных ( $3200$ - $3600\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}=\text{O}$  групп ( $1710\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, для правильной оценки молекулярной структуры углей необходимы комплексные физико-химические исследования (Рентгенография, ИК-спектроскопия, ЭПР, рефракция и др.).

## **Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАЦИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ**

#### **2.1. Содержание минеральных примесей в антрацитах**

Антрациты, кроме углерода, азота, водорода, серы и летучих компонентов в своем составе содержат золу. Содержание золы определяет применимость антрацита в той или иной области технологии производства углеграфитовых изделий; в ХНПМ зола допускается до 6,0% (по массе), в катодных блоках алюминиевых электролизеров до 4,0% (по массе), а для других электродных изделий до 1,0% (по массе) [55]. Зольность является важным показателем качества антрацитов.

Мы должны различать в антрацитах минеральных примесей от вмещающие породы. Естественный антрацит содержит в определенных количествах тех или иных минеральных примесей, имеющие разные источники происхождения. Главными неорганическими веществами являющимся материнскими лежат в следующем ряду; Co, Sr, Mn, Pb, As, Cr, Zn, Si, Ni, V, Ti и др., которые попадают в торфяники с другими углеобразователи (отмирающие растения). Другим источником являются попадания минеральных частиц транспортируемые в торфяные болота ветрами с текучими водами. Внутри угольных пластов попадают огромные количества песчано-глинистые материалы, которые препятствуют накоплению органического материала. Частицы вмещающих пород могут также иметь небольшие размеры, чаще всего это кварц и полевые шпаты, которые обнаруживается при подземной разработки угольных пластов, и способны разрушаться при отделении угля от остального массива. В этом деле, значительную роль могут играть глинистые минералы (аргиллит, каолинит, иллит, монтмориллонит, мергель и другие алюмосиликаты). Могут также включаться сидерит, пирит, кальцит, марказит (сульфид железа и некоторые другие сульфидов металлов).

Обычно, химический состав золы выражают оксидными составляющими к которым принадлежат оксиды кремния, алюминия, железа и в небольших

количествах оксиды кальция и магния. Чаще берут сумму оксидов кальция и магния ( $MgO + CaO$ ). В золе отдельных пластов антрацита может наблюдаться резкий сдвиг в сторону завышенного содержания одного или нескольких приведенных оксидов.

Во всех пластах антрацита месторождения Назарайлок без исключения присутствует сера и её содержания изменяется в пределах 0,15-1,2% (по массе).

Присутствующая сера может быть органического или пиритного происхождения. Органическая сера может присутствовать в отсутствие пирита. Вышеуказанная величина является органической серой, химически связанная с органическими компонентами. Присутствие  $FeS_2$  значительно увеличивает сернистость антрацита и может достигать до 5,0% (по массе).

Присутствие серы в обеих формах (видах) при термообработке или сжигания переходить в  $SO_2$ , и при взаимодействии с парами воды образует  $H_2SO_3$  (сернистую кислоту). Повышенное его содержание образует кислотный туман, что приводит к разрушению (коррозии) зданий, сооружений, оборудования и других металлоконструкций.

Присутствие фосфора в антраците является нежелательным, хотя его содержание незначительное, составляет сотые доли процента, а также могут присутствовать другие элементы, лишь в очень малых количествах.

Химический состав минеральных примесей в антраците месторождения Назарайлок определялись согласно ГОСТу – 10538-87. Элементы-примеси определялись спектрометром типа «СПЕКТРОСКАН – МАКС GV» под вакуумом, который был оснащен рентгеновской трубкой мощностью 160 Вт.

Как известно [1], антрациты Назарайлока добываются на двух участках: «Шикорхона» и «Кафтархона». Из существующих 16 пластов наилучшими пластами с технологической точки зрения являются 4-ый и 6-ой.

Химический состав золы антрацитовых пластов 4-го и 6-го участков «Шикорхона» и «Кафтархона» месторождений Назарайлок и для сравнения некоторых пластов Российского Донбасса [27] приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав золы антрацитов месторождений  
Российского Донбасса и Назарайлок

	Зольность антрацита, % (по массе)	Химический состав золы, %			
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO и MgO
Шикорхона (пласт №IV)	2.70	13.43	37.54	3.14	3.37
Шикорхона ( пласт №VI)	3.00	14.55	38.73	2.88	3.05
Кафтархона (пласт №IV )	2.80	12.86	39.47	3.07	2.84
Кафтархона (пласт №VI)	3.20	13.87	36.63	2.95	3.68
Шахта Великан - 2	22.60	48.80	29.50	17.20	1.50
Шахта Красная Звезда	6.00	45.90	37.40	10.40	3.10
Шахта им. Латучина	4.00	26.60	8.10	35.80	20.30
Шахта № 15.16	9.40	38.80	15.50	38.30	3.00

Как видно из таблицы 2.1, содержание оксидов кремния, алюминия, железа, суммы оксидов кальция и магния во всех пластах месторождений Назарайлока распределено более равномерно, о чем свидетельствует общность геологического происхождения обоих участков. Для месторождений Российского Донбасса, наоборот, пласты простираются на больших расстояниях и каждый пласт (участок) имеет свои геологические особенности. Что касается большего содержания железа в месторождении Российского Донбасса, то здесь в состав углей входит пирит (FeS<sub>2</sub>), а для углей Назарайлока железо входит в состав органической массы. Поэтому концентрация его низкая.

Результаты спектрального анализа на содержание некоторых химических элементов в антрацитах месторождения Назарайлок приведены в таблице 2.2. Количество элементов определялись из возможности прибора

«СПЕКТРОСКОП – МАКС GV». Для сравнения использовались некоторые шахты антрацитов Российского Донбасса (Ростовской области) [27]. Как видно из таблицы 2.2., в антрацитах шахты «Обуховская» и «Алмазная» мышьяк отсутствует. Содержания стронция наоборот, в несколько раз превышает по сравнению с антрацитом месторождения Назарайлок. Аналогично, наблюдается с содержанием меди. Наличие элементов Co, Zn, V, Ni в антрацитах Назарайлок больше чем в антрацитах Российского Донбасса.

Следует подчеркнуть, что исследуемые антрациты месторождения Назарайлок и Российский Донбасс относятся по петрографическому составу группе витринит, но присуще им разные геологические происхождения и степени метаморфизма.

При значительных количествах Si, Ca, Mg, Al, Fe во всех пластах наблюдается присутствие в макроколичествах As, V, Cu, Pb, Cr, Co, Sr. Полностью отсутствуют такие элементы, как Ag, Sn, W, Sb, Cd, Bi, Ta, U, In, Ge. В антрацитах Российского Донбасса микроэлементы подобного рода, как Sn, Sr, W, Ag, Ta, U, Nd, Ce, Ln, Bi, In, Cd, Ge не встречаются но в отдельных антрацитах встречаются Zn, Pb и Mo.

В зависимости от величины зерна (фракции) образуемые при добыче или дроблении в технологических оборудовании соответственно изменяется содержания золы. Например, при производстве ХНПМ, сорбентов, боковых и подовых блоков тепловых агрегатов, используемый антрацит имеет следующие фракции, мм: (-12 + 5); (- 5 + 1); (- 3 + 1); (-1 + 0,15); (-0,15-0,074). Для производства адсорбентов используют антрацит следующего фракционного состава, мм: (-3 +1); (-1+0,5) и менее 0,5мм. Фракционный состав определяется по ГОСТ 4790-80 «Топливо твердое», метод фракционного анализа, а также по ГОСТ 2093-82, Ситовой метод определения грансостава «Топливо твердое».

В таблице 2.3. приведены результаты анализов антрацита Назарайлок и для сравнения антрацита шахты «Шерловская» Российского Донбасса.

Таблица 2.2

Спектральный анализ содержания элементов в антрацитах месторождений  
Назарайлок и Российского Донбасса (мас. %)

Элемент	Участки месторождения Назарайлок		Шахты месторождений Российского Донбасса	
	«Шикорхона»	«Кафтархона»	«Обуховская»	«Алмазная»
Sr	$1.687 \cdot 10^{-2}$	$1.585 \cdot 10^{-2}$	$10.000 \cdot 10^{-2}$	$20.200 \cdot 10^{-2}$
Pb	$8.133 \cdot 10^{-3}$	$8.153 \cdot 10^{-3}$	$15.000 \cdot 10^{-3}$	$2.000 \cdot 10^{-3}$
As	$1.288 \cdot 10^{-2}$	$1.258 \cdot 10^{-2}$	-	-
Zn	$8.937 \cdot 10^{-2}$	$8.873 \cdot 10^{-2}$	$0.800 \cdot 10^{-2}$	$0.300 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2.543 \cdot 10^{-3}$	$2.515 \cdot 10^{-3}$	$20.200 \cdot 10^{-3}$	$10.000 \cdot 10^{-3}$
Ni	$8.089 \cdot 10^{-2}$	$8.068 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-2}$	$0.800 \cdot 10^{-2}$
Co	$7.118 \cdot 10^{-3}$	$7.015 \cdot 10^{-3}$	$2.000 \cdot 10^{-3}$	$1.500 \cdot 10^{-3}$
Mg	$2.091 \cdot 10^{-2}$	$2.085 \cdot 10^{-2}$	$6.000 \cdot 10^{-2}$	$2.000 \cdot 10^{-2}$
Cr	$1.335 \cdot 10^{-2}$	$1.314 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-2}$
V	$6.680 \cdot 10^{-2}$	$6.725 \cdot 10^{-2}$	$2.000 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-2}$
Ti	$4.690 \cdot 10^{-1}$	$4.546 \cdot 10^{-1}$	$4.000 \cdot 10^{-1}$	$5.000 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2.3

Распределения золы по фракциям при дроблении антрацита

Фракция, мм	Зола, %	
	Назарайлок	ш. Шерловская (Российский Донбасс)
-12 + 5	2.56	-
-5 + 3	2.64	3.30
-5 + 1	2.73	-
- 3 + 1	2.77	3.60
- 1 + 0,5	2.86	5.00
менее 0,5	3.00	9.70
исходный антрацит	2.70	4.00

Как видно из таблицы 2.3, по золе антрацит Назарайлока с фракцией (-3+1)мм вполне можно использовать для получения сорбентов. Для этой

фракции также важны такие другие показатели качества, как кажущаяся и истинная плотность, насыпная плотность, а также общая пористость (см. таблица 2.4).

Таблица 2.4

Показатели качества антрацитов с фракцией (- 3 + 1) мм

Антрацит Назарайлока	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Общая по- ристость, %
участок «Шикорхона»	1230	1730	6330	28.90
участок «Кафтархона»	1240	1740	6350	28.95

Таким образом, на основе исследования минерального состава антрацитов можно сделать вывод об отрицательном влиянии зольного составляющего на качественные показатели подовых набоечных масс, катодных блоков алюминиевых электролизеров, различных адсорбентов и других производимых углеграфитовых материалов. Как известно из практики, большое содержание золы ухудшают физико-химические, механические, свойства углеродных изделий; повышает окисляемость, осыпаемость углеграфитовых электродов, а при эксплуатации сорбентов в жидких средах минеральные примеси могут вымываться и загрязнять раствор.

При кальцинации антрацитов минеральная составляющая увеличивается, из-за чего, для процессов производства углеграфитовых изделий, адсорбентов используют антрацит с низким содержанием золы (до 3,0%). По этой причине антрацит месторождения Назарайлок полностью соответствует по качеству для получения различных углеродных изделий, сорбентов и фильтрантов.

## 2.2. Термографическое исследование антрацита

Термообработка антрацитов является основным производственным процессом, изменяющим свойства в определенном направлении. Использование антрацитов в изготовлении набоечных масс и в электродной промышленности без

термообработки недопустимо или нежелательно, хотя некоторые материалы (термографит и некоторые другие), производят на основе термонеобработанного исходного сырья.

Термоантрацит в промышленности получают в самых разнообразных обжиговых печах: вертикальных за счет тепла частично выгорающего антрацита, в коксовых батареях с внешним обогревом, в горизонтальных вращающихся печах за счет сжигания подводимого к ним природного газа и газообразных продуктов термической деструкции антрацитов и в печах кальцинации путем пропускания через загрузку антрацита электрического тока. По мнению некоторых исследователей, произведённые термообработки при температуре от 1300 до 1600<sup>0</sup>С улучшают качество электродной продукции, а для получения набоечных масс достаточна термообработка при 1000-1100<sup>0</sup>С. Вероятно, более близким к истине является мнение о том, что каждой группе электродной продукции или набоечных масс (горяче-набивной или холодно-набивной) требуется свое сырьё и своя специфическая технология подготовки и термообработки этого сырья [27,38].

В промышленности используются продукты, получающиеся при температурах 1000-1400<sup>0</sup>С (термоантрацит), и высокотемпературный продукт при 3000-3500<sup>0</sup>С (термографит). Материал промежуточных температур пока не нашел практического применения.

Ниже описываются результаты лабораторных исследований, освещающие характер изменения разнообразных свойств антрацита Назарайлок после термообработки до температур получения термоантрацита и обжига холодно-набивной массы (ХНМ) (1000 - 1100<sup>0</sup>С). Эти данные способствуют пониманию общих закономерностей, управляющих процессами формирования структуры при воздействии высоких температур. Общая направленность изменений в ходе искусственной термообработки согласуется с изменениями, сопровождающими природный процесс метаморфизма, а именно, с ростом термических напряжений происходит отщепление газообразных продуктов и уменьшение массы твердого остатка, увеличение плотности и уменьшение геометрических размеров частиц

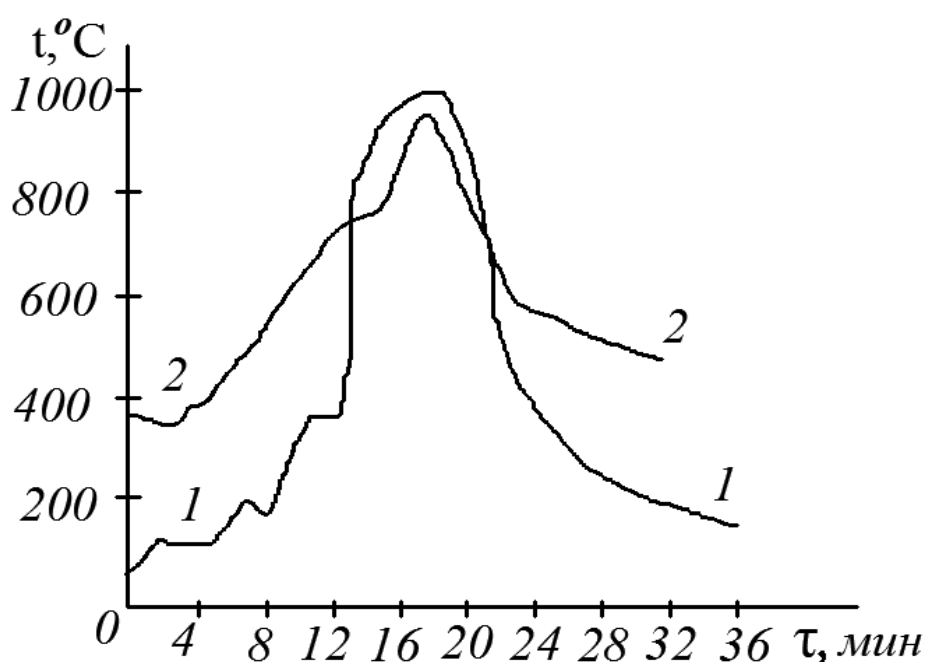


(тепловая усадка), увеличение механической прочности, приобретение поверхностью новых свойств и другие специфические изменения.

Метаморфизм органического материала в условиях земной коры привел к глубокому изменению исходных растительных материалов и образованию довольно устойчивых к температурному воздействию соединений. Искусственной термообработка при 800-900<sup>0</sup>С вызывает выход летучих продуктов термической деструкции в количествах, не превышающих 8-9 мас. % исходной органической массы, причем с ростом метаморфизма выход летучих снижается.

В составе летучих обнаруживаются водород (80%), метан (10%), остальные 10% приходятся на сероводород, окись и двуокись углерода [39] При этом отмечено, что с ростом метаморфизма роль водорода в составе летучих возрастает за счет уменьшения количество метана.

На рисунке 4. приведены кривые термограммы антрацита месторождения Назарайлок снятые с помощью термографа, сконструированного по [56], а также для сравнения антрациты Российского Донбасса. Нагревание измельченного материала производилась под слоем сухого  $Al_2O_3$ . Нагрев и охлаждение каждого образца производилось дважды со скоростью 20<sup>0</sup>С/мин.



**Рисунок 4. Кривые термограммы антрацитов различных месторождений.**

*1 - Назарайлок, 2 - Российский Донбасс.*

На термограмме видны один прямой участок (кривая 1) ( $t=110$  °C), связанный с удалением адсорбированной влаги, далее два экстремума, соответствующие температурам 190 и 330°C, которые связаны с удалением внутренней влаги и некоторых сорбированных газов -  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , а также выхода легколетучих органических компонентов. Далее при температуре 500°C наблюдается резкий подъем кривой, что связано с реакциями, затрагивающими изменения ядерных частей ароматических структур органической части с интенсивным выделением органических компонентов. При  $t=950 - 1000$ °C прекращаются газовыделения.

Для сравнения приведена термограмма (кривая 2) антрацита Российского Донбасса (шахта «Алмазная») [27]. Как видно из кривой потеря воды начинается при температуре 330°C. После 450 - 550°C начинается термическое разложение органического материала, достигающее максимума при 680 – 780°C. Эти обстоятельства характеризуют высокометаморфизованность антрацита.

Например, для шахты «Фашеевская» (тот же Российский Донбасс) первый экстремум (200 °C) связан с удалением влаги и некоторых сорбированных газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  [27]. Данный антрацит по метаморфизованности схож с антрацитом месторождения Назарайлок.

Таким образом, наблюдаемое различие поведения антрацитов разной степени метаморфизма в процессе их термообработки диктует необходимость более строгой дифференциации их и как сырья для производства различных углеграфитовых изделий в химико-металлургической промышленности.

### **2.3. Рентгенографическое исследование антрацита до и после термообработки**

Угли месторождения Назарайлок делятся на: «Кафтархона»-западный участок и «Шикорхона» восточный участок. Эти антрациты по вещественному составу принадлежат к витринитовым типам. Согласно ГОСТу 25543-82 все пласты, особенно 4-ый и 6-ой относятся к витринитам группы (А) [1].

При длительной углефикации и огромного давления и температуры на больших глубинах от поверхности земли происходит прессования органической массы угля и постепенное снижение его массы за счет отщепления высокомолекулярных составляющих (ВМС). В результате повышается электропроводности угля, т.е. формируется антрацит.

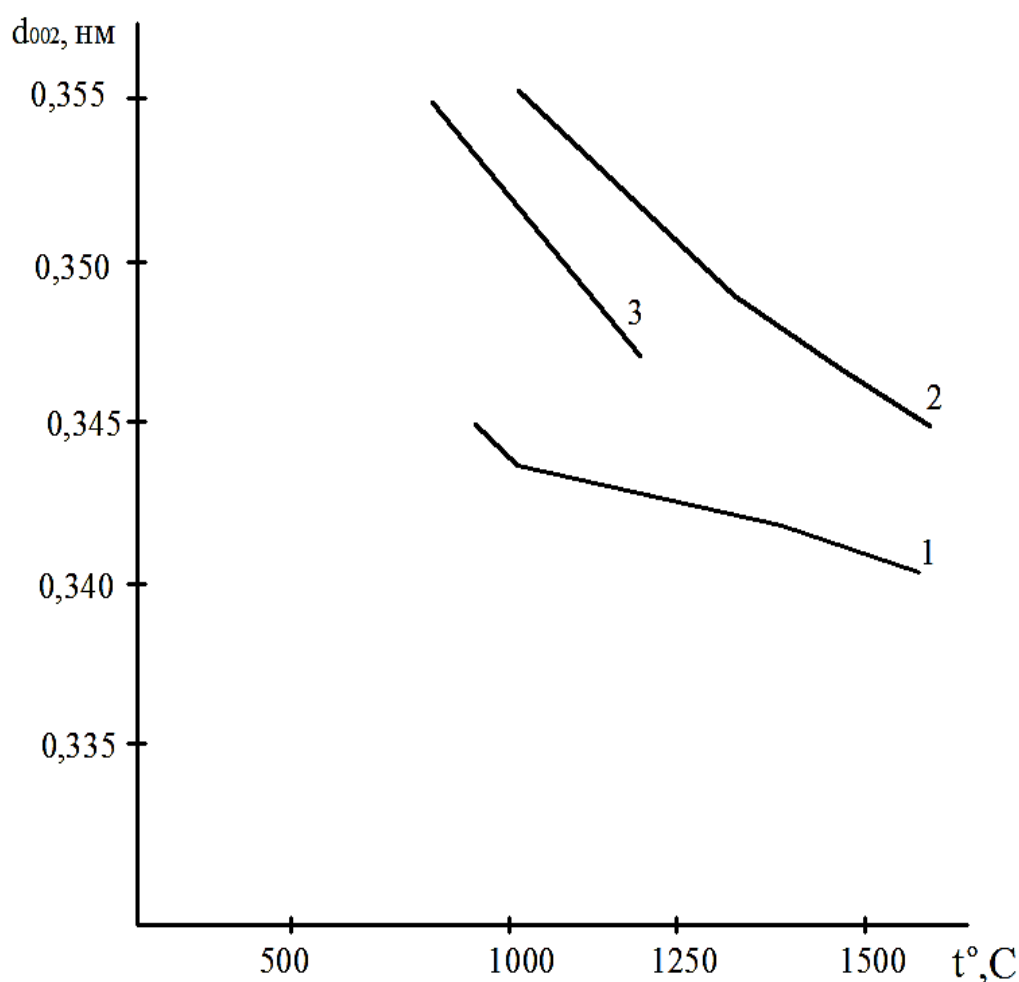
По своему петрографическому составу и степени метаморфизма антрациты делятся на две группы: фюзените и витриниты. Например, антрациты Донецкого бассейна до 80% содержат группы витринита, а антрациты Горловского бассейна (Россия) характеризуется большим содержанием (до 60%) компонентов группы фюзенита и представляются, в основном клареновыми и дюреновыми литотипами [57, 58]. Антрациты Ростовской области (Россия) характеризуются в основном группами витринита [27].

Антрациты месторождения Назарайлок особенно пласты 4 и 6 уникальны, по составу близки к антрацитом Ха-Ту (Вьетнамского месторождения).

Рентгенографическое исследование проводилось на установке ДРОН-2 с использованием фильтрованного  $\text{CuK}_2$ -излучения в диапазоне углов  $04-80^0$  как с сырым, так и с термообработанным антрацитом. При анализе кривых рассеяния рентгеновских лучей, полученных от образцов антрацита пласта №IV, сравнивали участки кривых, соответствующие максимумам [002] и [100]. При этом определяли периоды повторяемости в структуре  $d$ , интегральные интенсивности максимумов  $I$ , отношения высоты максимумов к их ширине на половине высоты  $h/L$ , а также размер  $L_a$ ,  $L_c$  кристаллов. Полученные данные идентифицировались согласно [59,60]. Химический состав исходного антрацита, а также способ термообработки его до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  приведены в [61]. На рисунке 5 приведены зависимости изменения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  от температуры термообработки антрацита участка Шикорхона месторождения Назарайлок (кривая 3). Для сравнения приведены аналогичные показатели для российского и украинского антрацитов (кривые 1 и 2).

Как видно из кривых при термообработке межплоскостные расстояния слоев антрацитов уменьшаются. Следует отметить, что при термообработке  $d_{002}$

антрацитов Российского Донбасса ниже по сравнению с этим показателем антрацитов Донецкого бассейна, а также Таджикского (Назарайлок). Это свидетельствует о раннем возрасте антрацита Российского Донбасса и подвержен более высокому метаморфизму, чем у других антрацитов. Антрацит Назарайлока занимает промежуточное место среди рассматриваемых углей. Рассчитаны межплоскостное расстояние, а также размеры кристаллитов ( $L_a$ ,  $L_c$ ), где  $L_a$  и  $L_c$  соответственно средний диаметр и толщина кристалла.



**Рисунок 5. Зависимость изменения межплоскостного расстояния антрацитов от температуры термообработки: 1-антрацит Российского Донбасса (ш. им. «60-летия Ленинского комсомола»). 2-антрацит Донецкого бассейна; 3-антрацит месторождения Назарайлок, участок «Шикорхона».**

Сравнительные характеристики антрацитов различных месторождений до и после термообработки приведены в таблице 2.5.

## Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений

Антрацит	Плотность органич. частиц, кг/м <sup>3</sup>	Рентгеноструктурные характеристики, нм			Индекс L <sub>a</sub> L <sub>c</sub>
		d <sub>002</sub>	L <sub>a</sub>	L <sub>c</sub>	
Донецкий бассейн (шахта. №№66-67)	1660	0,3507	3,57	1,52	5,42
Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)	1500	0,3550	9,00	3,00	27,00
Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)	1420	0,3518	2,77	1,97	5,45
Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикор-хона»)	1420	0,3560	2,00	1,05	2,10
Горловский бассейн (Колыванский антрацит типа фюзенит)	1690	0,3517	3,35	1,56	5,22

**После термообработки( 1000 °С)**

Донецкий бассейн (ш. №№66-67)	2200	0,3361	46,00	20,3	933,8
Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)	1900	0,3460	15,60	3,80	59,28
Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)	2130	0,3367	45,00	19,50	877,50
Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)	1750	0,490	24,00	13,0	312,00
Горловский бассейн (Колыванский антрацит типа фюзенит)	2030	0,3362	33,80	19,20	648,96

## 2.4. Электронный парамагнитный резонанс антрацита до и после термообработки [65]

Метод ЭПР-спектроскопии основан на использовании эффекта поглощения парамагнитным веществом энергии высокочастотного электромагнитного поля в условиях электронного парамагнитного резонанса, возникающего при одновременном воздействии на исследуемое вещество поляризующего магнитного поля определенной напряженности и высокочастотного электромагнитного поля определенной частоты.

При этом наиболее ощутимый избирательный (резонансный) характер поглощения возникает в том случае, когда направление поляризующего магнитного поля будет перпендикулярно магнитной составляющей вектора высокочастотного электромагнитного поля.

Частота СВЧ поля, при которой происходит резонансное поглощение энергии образца, или частота так называемого электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) связана с величиной поляризующего магнитного поля следующим соотношением:

$$h\nu = g \beta H_0, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – угловая частота СВЧ поля,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $\beta$  – магнетон Бора,  $H_0$  – напряженность постоянного магнитного поля в эрстедах [62- 63].

При подстановке числовых значений  $h$ ,  $g$ ,  $\beta$  и  $\nu = 2 \pi f$  получаем:

$$f = 2,8 H_0, \quad (2)$$

где  $f$  – частота колебаний СВЧ поля в мегагерцах.

Данный параграф посвящен исследованию ЭПР-спектроскопических свойств антрацитов месторождения Назарайлок до и после термообработки. В вещественном составе органической массы исследуемого антрацита преобладает витринит, что указывает на клареновый и ультраклареновый характер угля [45].

В работе [61] показаны характерные различия и изменения свойств антрацитов в процессе термообработки. Термическая обработка антрацита месторождения Назарайлок производилась в печи сопротивления при

температуре в среднем  $1000^{\circ}\text{C}$ . Интервалы термообработки от 100 до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^{\circ}\text{C}$  в мин. и выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Следует отметить, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, особенно у антрацитов Назарйлок и Ха-Ту (Вьетнам).

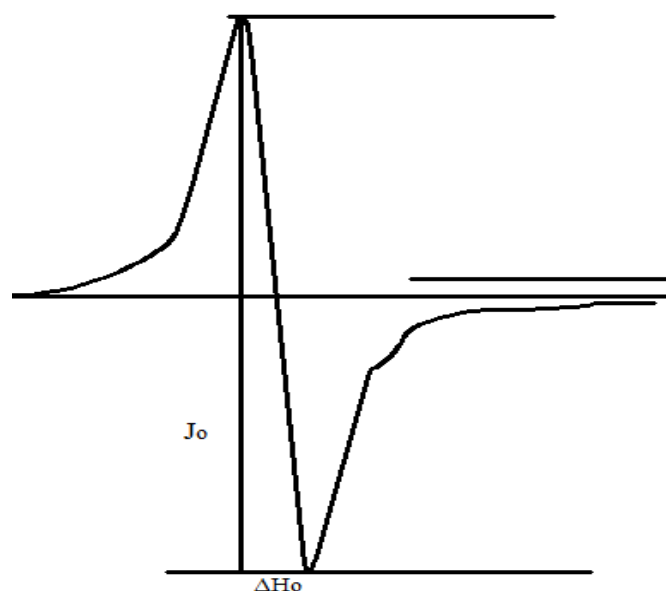
Образцы антрацита измельчали в агатовой ступке, 25 мг порошкообразного вещества помещали в стандартные молибденовые ампулы с внутренним диаметром 3.0 мм.

Спектры ЭПР образцов записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 при следующих условиях: затухание СВЧ мощности – 5 Дб, амплитуда развертки магнитного поля – 100 Э, скорость развертки магнитного поля – 40 Э/мин, амплитуда ВЧ модуляции – 0.3 Э, время – 0.3 с и частота ВЧ модуляции – 100 кГц. Интенсивность сигнала образца сравнивалась с интенсивностью сигнала эталонной навески двухвалентного  $\text{Mn}^{+2}$  в окиси магния ( $\text{MgO}$ ) по количеству парамагнитных центров [64].

На рис.6 представлен спектр ЭПР исходного антрацита. Как видно из рисунка, спектр ЭПР для исходного антрацита при комнатной температуре имеет синглетное состояние, которое по отношению к базовой линии верхней и нижней части сигнала является симметричным, с шириной линии  $\Delta H_0 = 1,2$  Э, и количество парамагнитных центров (КПЦ) составляет  $3,7 \cdot 10^{15}$  спин/мг, что соответствует условиям резонанса (1) и свидетельствует о суперпозиции сигналов ЭПР, то есть о присутствии нескольких свободных радикалов (компоненты с разными свойствами антрацита) и отсутствии сверхтонкого взаимодействия.

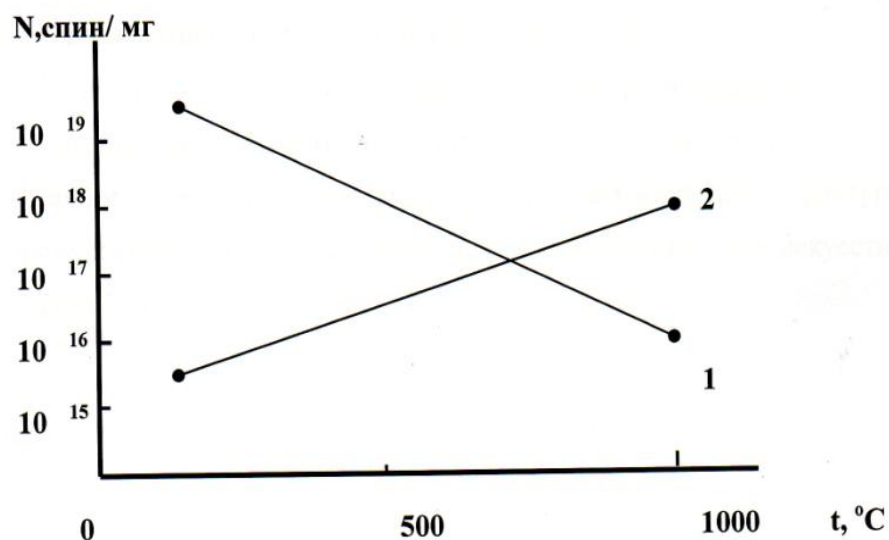
Для термообработанных образцов антрацитов при проведении эксперимента, в резонаторе происходит сильное поглощение, что является причиной сложности настройки прибора, а также согласно [64] происходит уплотнение углеродного материала антрацита, увеличение истинной плотности и количества парамагнитных центров, что свидетельствует о появлении эффекта сильного резонансного поглощения энергии образца [65, 66]. Эти факты свидетельствуют о том, что после термообработки появляются не только новые

компоненты с различными структурными свойствами, а также увеличивается локализация  $\pi$ -электронов, которые являются ответственными за электропроводность. Термообработанный антрацит ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) имеет удельное электросопротивление в среднем  $1200 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ .



**Рисунок 6. ЭПР-спектр исходного антрацита, месторождения Назарайлок**

Для сравнения приведены концентрации парамагнитных центров ( $N$ ) антрацита Российского Донбасса и антрацита Назарайлок (см. рисунок 7).



**Рисунок 7. Зависимость концентрации парамагнитных центров ( $N$ ) от термообработки антрацита ( $t$ ): 1 - соответствует антрациту Российского Донбасса; 2 - соответствует антрациту месторождения Назарайлока (Республика Таджикистан).**



Как видно из рисунка 7, с увеличением температуры термообработки концентрация парамагнитных центров (N) для антрацита Российского Донбасса падает. Данное обстоятельство обусловлено не только высоким метаморфизмом исходного антрацита, а также происходит разрыв цепей с образованием свободных радикалов [67, 68].

Антрацитам месторождения Назарайлок присущ низкий метаморфизм. Поэтому при термообработке, наоборот, увеличивается наличие свободных  $\pi$  – электронов, и при температуре до 1000<sup>0</sup>С разрыва цепей по–видимому не происходит. Следует отметить, что оба антрацита по типу относятся к витриниту.

Таким образом, антрацит месторождения Назарайлок является низкометаморфическим и при термообработке до 1000<sup>0</sup>С появляются локализованные  $\pi$ –электроны, что увеличивает электропроводность образцов и с другой стороны в антраците происходят структурные изменения с появлением новых компонентов. Именно эти обстоятельства способствуют сильному поглощению сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения.

Изучение имеющихся данных в литературе и наши исследования дают основания предположить о сложности строения макромолекулы гелифицированного органического материала ископаемых углей, структура которых претерпевает глубокие изменения при метаморфизме и при искусственной термообработке.

## **2.5. ИК–спектроскопия антрацита до и после термообработки**

Молекулярной структурой антрацитов занимался ряд исследователей [27,45,52,68-79 и др.] Из-за сложности строения органической массы и разной палеогеоботаники первичного материала, подвергающегося углефикации, получить однозначное представление о молекулярной структуре антрацитов, пока невозможно.

Антрациты являются наименее изученными твёрдыми горючими ископаемыми. Граница между каменными углями и антрацитами проводится

довольно условно. Обычно под антрацитами понимают твёрдые горючие ископаемые с выходом летучих веществ  $\leq 9.0$  ( $V^{daf} = 9\%$ ) и содержанием углерода  $C \geq 91.0\%$ .

В спектрах антрацитов с содержанием углерода менее 95.5% обнаружена полоса поглощения  $2920 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии  $\text{C}-\text{H}_x$ -групп [69]. В спектрах антрацитов с  $C^{daf} \geq 95.5\%$  эта полоса отсутствует. Фиксированные изменения в ИК-спектрах свидетельствуют о полной потере антрацитами  $\text{C}-\text{H}_2$  и  $\text{C}-\text{H}_3$ -групп. С ростом степени метаморфизма идёт потеря водорода за счёт отщепления  $\text{C}-\text{H}_x$ -групп, постепенно увеличивается размер углеродных сеток, появляются делокализованные  $\pi$ -электроны. Антрациты месторождения Назарайлок подвержены низкому метаморфизму, поэтому после термообработки появляются локализованные  $\pi$ -электроны [71], о чём свидетельствует низкое удельное электросопротивление (УЭС), равное  $1200 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$  после термообработки ( $1200^\circ\text{C}$ ) [71].

Антрациты Российского Донбасса по петрографическому составу принадлежат к витриниту и подвержены более высокому метаморфизму (высокие давления и температуры). При  $C^{daf} > 95.5\%$  в антрацитах наблюдается ускоренный рост цепей сопряжений и ароматических структур. Атомы ароматического углерода участвуют в образовании сопряженных систем. Специфические свойства этой системы обуславливают  $\pi$ -электроны, в основном состоянии находящиеся на связывающих молекулярных орбиталях, образуя устойчивую электронную оболочку [70].

В антрацитах месторождения Назарайлок установлено 16 угольных пластов, масса линз и прослоев. Промышленную ценность и уникальность по химическому составу (низкой золы – 1.5 - 3.0 мас %) представляют IV-ый и VI-ой пласты. По вещественному составу угли относятся к однородным витринитовым типам [1]. Среднее содержание углерода в углях – 88.26 – 96.26% (по массе). Угли данного месторождения (особенно IV-й пласт) уникальны, хорошо метаморфизованы. В эксперименте был использован уголь пласта № IV, и имевший следующий

усредненный химический состав, % : С - 91.50; Н – 3.50; О – 1.50; N - 1.02; летучих – 9.00; зольность – 2.50; объёмная плотность – 1400 кг/м<sup>3</sup>[71].

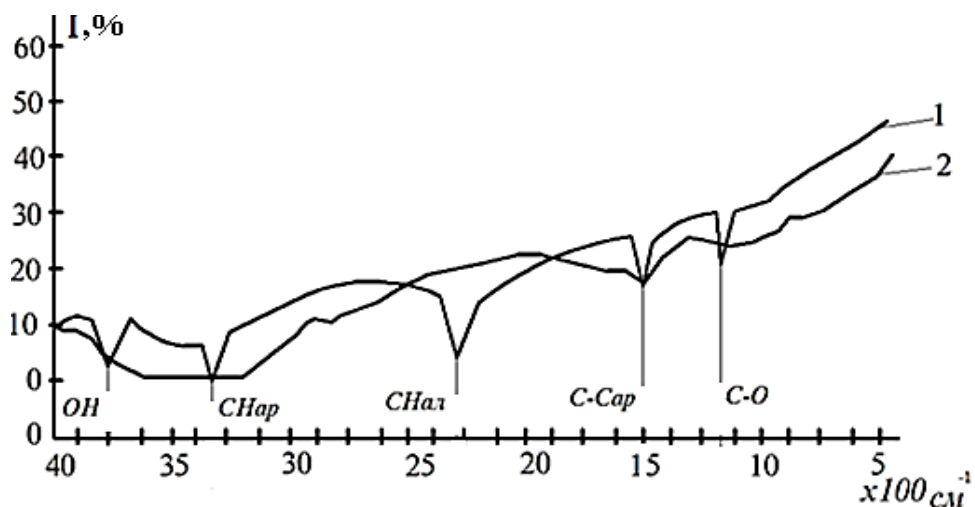
Исходный сырой антрацит термообрабатывался при температуре 1000<sup>0</sup>С в лабораторной печи согласно [71].

Подготовка образцов для регистрации ИК-спектров осуществлялась следующим образом: образцы антрацита измельчались, из полученного порошка брали навеску 2 мг, которую смешивали с порошком монокристаллического КВг (600мг), затем смесь прессовали в специальной пресс-форме под вакуумом [68]. Образец для исследования, как правило, получался в виде таблетки. Затем ИК-спектры снимались с помощью прибора SPECORD-75IR в диапазоне частот 4000-400 см<sup>-1</sup>. Указанный диапазон выбран потому, что для целей данной работы особый интерес представляют полосы 2920-2860 см<sup>-1</sup> обусловленные валентными колебаниями алифатических СН<sub>х</sub>-групп, а также полоса 3030см<sup>-1</sup>, которая относится к колебаниям ароматических СН-групп [69]. Другие остальные полосы важны для обнаружения свободных радикалов возникающих за счёт разорванных –связей и наличия СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>S, СО составляющих, когда в рассматриваемом антраците содержания углерода колеблется в пределах 90-92%.

На рисунке 8 приведён ИК-спектр антрацита в сыром и термообработанном виде при 1000<sup>0</sup>С. Как видно из рис 8 в исходном (термонеобработанном) образце антрацита (кривая 1) в спектре наблюдается три очень слабых полосы поглощения с частотой ( $\nu_{\text{макс}}$ ) при 3738, 3290 и 1474 см<sup>-1</sup>. Эти полосы относятся соответственно к содержанию адсорбированной и генетической воды а также Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, золы и летучих компонентов. Полученных ИК-спектров сравнивались с данными приведенные в [73].

После термообработки при 1000<sup>0</sup>С (кривая 2) в диапазоне частот 3750-3265 см<sup>-1</sup> наблюдается 100% поглощения в спектре  $\nu_{\text{макс}}$  очень слабых полос при 3738-1447 см<sup>-1</sup> смещаются в низко-и высокочастотную область на 38 и 56 см<sup>-1</sup> и проявляются при 3700 и 1503 см<sup>-1</sup>. При указанной температуре в структуре антрацита происходят существенные изменения: полностью теряются

адсорбированная и генетическая вода, летучие компоненты, происходит расщепление  $CN_x$  и  $CN$  – групп.



**Рисунок 8. ИК–спектры сырого и термообработанного антрацита месторождения Назарайлок (пласт №IV): 1- сырой антрацит, 2- термообработан при 1000<sup>0</sup>С.**

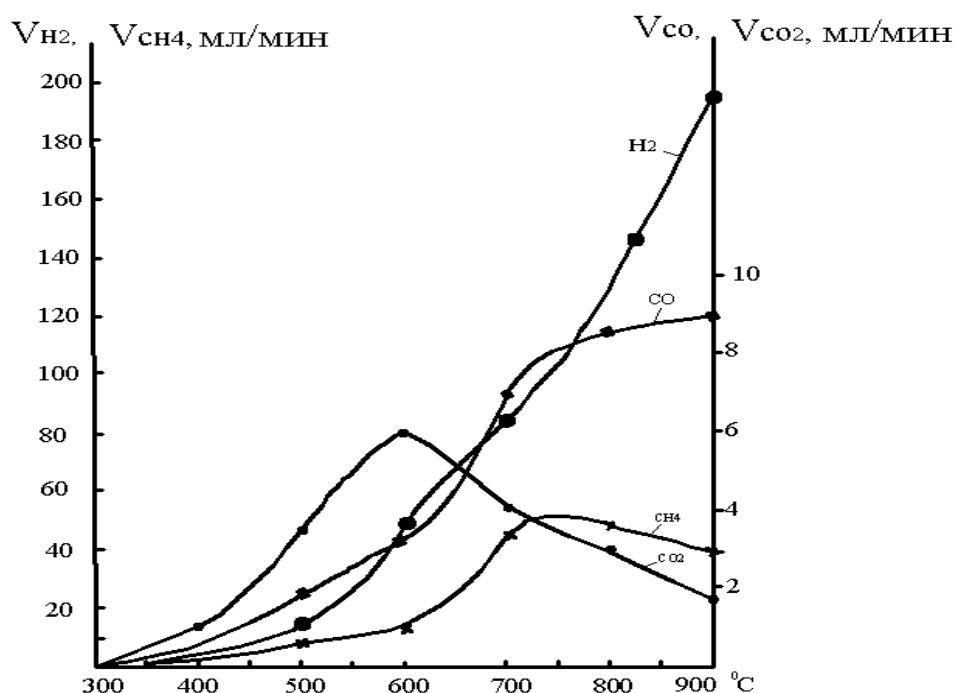
Таким образом, на основе приведенных исследований можно утверждать, что с целью производства ХНПМ для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизёров из антрацита с содержанием углерода 90-92% термообработку сырья необходимо производить при температуре не ниже 1000<sup>0</sup>С.

## **2.6. Кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита**

Исходный антрацит (пласт №IV) имел следующий химический состав, % (по массе): С – 91,5; летучих – 9,0; Н – 3,5; N – 1,02; О – 1,5; S – 0,19; золе -2,5. Установлены величины весовых потерь, выход и состав газа с помощью деривотографа DERIVATOGRAPH – OD 112 MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10<sup>0</sup>С/мин до 1000<sup>0</sup>С в воздушной среде и с помощью китайского газоанализатора QF1901-1904. Общие потери веса антрацита составила 40,0% (по массе), а доля потери веса за счет влаги, органических компонентов, потери O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> составлял – 19,88%. Далее, потери веса антрацита происходит за счет сгорания углерода.

Термическое разложение антрацитов месторождения Назарайлока начинается при 330<sup>0</sup>С, а при 800-900<sup>0</sup>С вступает в завершающую стадию (см. Глава 2, пункт 2.2.). До 330<sup>0</sup>С из пор антрацита удаляется адсорбированная и генетическая вода.

На рис. 9 приведен график зависимости скорости выделения компонентов газа от температуры. Как видно из рисунка 9 газ термического разложения богат водородом (~ 65%), метаном (~ 25%). Остальное составляют кислородсодержащие газы. Интенсивный выход компонентов газа происходит при температуре выше 500<sup>0</sup>С.

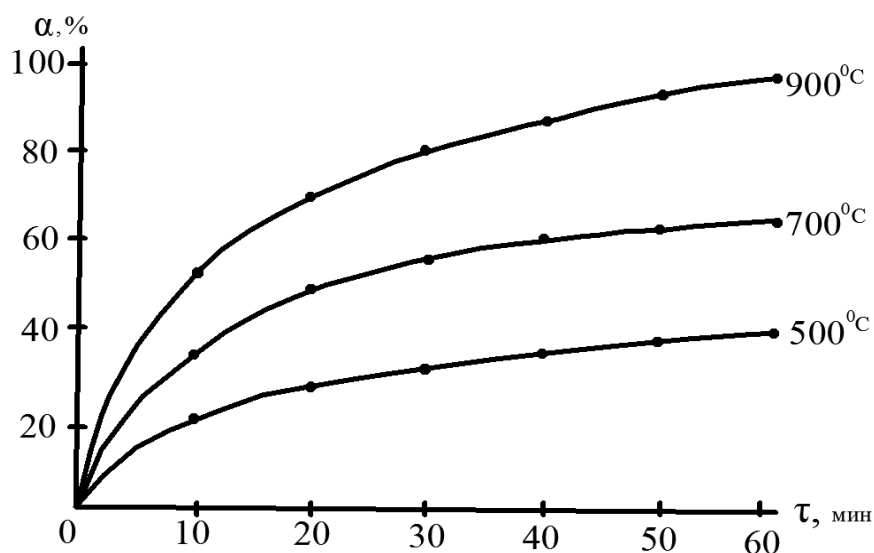


**Рис. 9. Зависимости скорости выделения компонентов газа при термическом разложении антрацита Назарайлок**

Кинетика процесса выделения компонентов газа в интервале температур 500, 700 и 900<sup>0</sup>С исследовалось в изотермических условиях с выдержкой антрацита в муфельной печи в течение 60 мин. На рисунке 10 приведена зависимость степени выхода летучих веществ от времени при разных температурах.

Как видно из рисунка 10, с увеличением температуры прокали и времени выход летучих компонентов из состава антрацита возрастает, кинетические кривые на всех интервалах температур имеют параболический характер. Следует отметить, что с увеличением температуры в начальном периоде скорость

выделения компонентов газа резко увеличивается, а затем остаются почти постоянной. При длительности нагрева (прокалки) от 20 до 30 мин выход легколетучих компонентов (влаги, летучие органические вещества) завершается, затем антрацит теряет тяжелых фракции ароматических углеводородов и далее потери веса антрацита происходит за счет сгорания мелких частиц углерода. При температуре 900<sup>0</sup>С и более интенсивность, и степень выхода влаги и органических компонентов увеличиваются, и достигает максимума ( $\alpha = 95\%$ ). Практика показала, что после прокалки антрацита в интервале температур 900-1000<sup>0</sup>С остаточная летучесть составляет 1,0-1,5% (по массе) против исходного антрацита (9,0% по массе).



**Рисунок 10. Зависимость степени выхода смеси газов от продолжительности прокалки антрацита при разных температурах**

Для описания полученных кинетических кривых применяли топокинетическое уравнение Колмогорова – Ерофеева [74]:

$$1 - \alpha = e^{-k\tau^n} \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  – степень выхода компонентов из состава антрацита по времени  $\tau$ ,

$k$  – константа,  $n$  – параметр, зависящий от формы ядра частицы.

Значение константы скорости находили по уравнению Саковича:

$$K = nk^{1/n}, \quad (2.2)$$

где  $K$  – константа скорости реакции;

$\tau$  – время;  $n$  – кинетический параметр.

В дважды логарифмированном виде уравнение Колмогорова-Ерофеева представляет уравнение прямой  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln \tau + \ln k$ . Прямая, построенная в координатах  $\ln \tau + \ln[-\ln(1-\alpha)]$ , отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий  $\ln k$ , а тангенс угла ее наклона равен значению кинетического параметра  $n$ . Основные полученные данные приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6.

Основные параметры кинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева

$\tau$ , мин	$\lg \tau$	$\alpha, \%$	$1 - \alpha$	$-\lg(1 - \alpha)$	$\lg[-\lg(1 - \alpha)]$	$\lg K$	$n$	$K, \text{мин}^{-1}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t = 500^{\circ}\text{C}$									
10	1,000	20,0	0,800	0,097	-1,013				
20	1,300	28,0	0,720	0,143	-0,844	-1,5		$3,16 \cdot 10^{-2}$	
30	1,477	32,0	0,680	0,167	-0,777				
40	1,602	35,5	0,645	0,190	-0,721		0,626		
50	1,699	38,0	0,620	0,207	-0,684				1,294
60	1,778	40,5	0,595	0,225	-0,648				
$t = 700^{\circ}\text{C}$									
10	1,000	34,5	0,655	0,184	-0,735				
20	1,300	49,0	0,510	0,292	-0,534	-1,06			
30	1,477	55,0	0,450	0,347	-0,459			$8,71 \cdot 10^{-2}$	1,028
40	1,602	60,0	0,400	0,398	-0,400		0,420		
50	1,699	63,0	0,370	0,432	-0,364				
60	1,778	65,0	0,350	0,456	-0,341				
$t = 900^{\circ}\text{C}$									
10	1,000	52,5	0,475	0,323	-0,491				
20	1,300	69,0	0,310	0,508	-0,294	0,97			
30	1,477	78,5	0,215	0,667	-0,176		0,358		0,852
40	1,602	86,0	0,140	0,854	-0,068			$1,07 \cdot 10^{-1}$	
50	1,699	92,0	0,080	1,097	0,040				
60	1,778	95,5	0,045	1,346	0,129				

Зависимость в координатах  $\lg[-\lg(1 - \alpha)]$  от  $\lg \tau$  (рисунок 11) представляет собой прямую линию, что удовлетворяет условию применимости указанного уравнения. При значении  $n < 1$  процесс газовиделения при прокатке относится к

кинетической области [74]. Для нахождения энергии активации и с целью более точного определения области протекания процесса, построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной температуры (рис. 12). По тангенсу угла наклона рассчитывали значение энергии активации:

$$E = 2,3 R \operatorname{tg} \alpha , \quad (2.3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\alpha$  – угол наклона прямой линии;

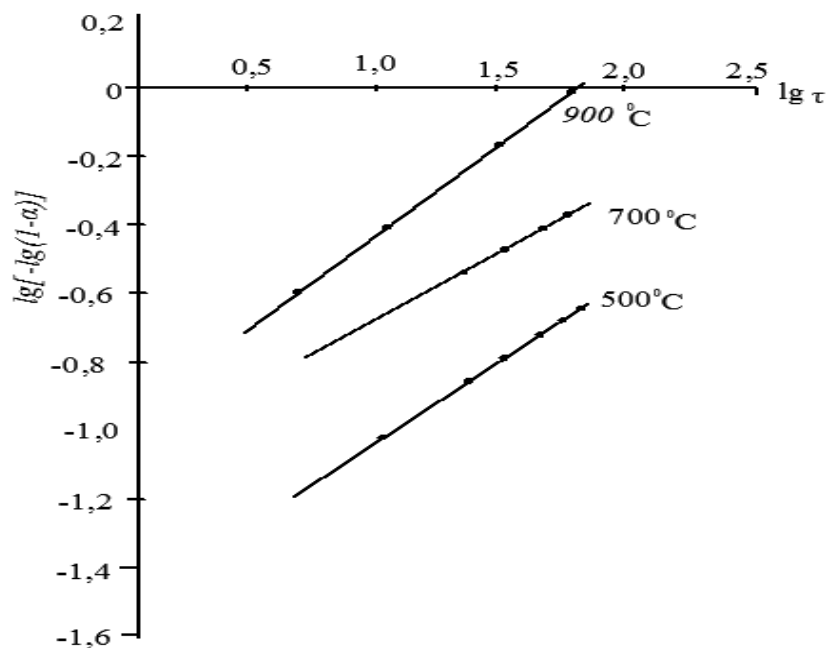


Рисунок 11. Зависимость  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от  $\lg \tau$  при разных температурах

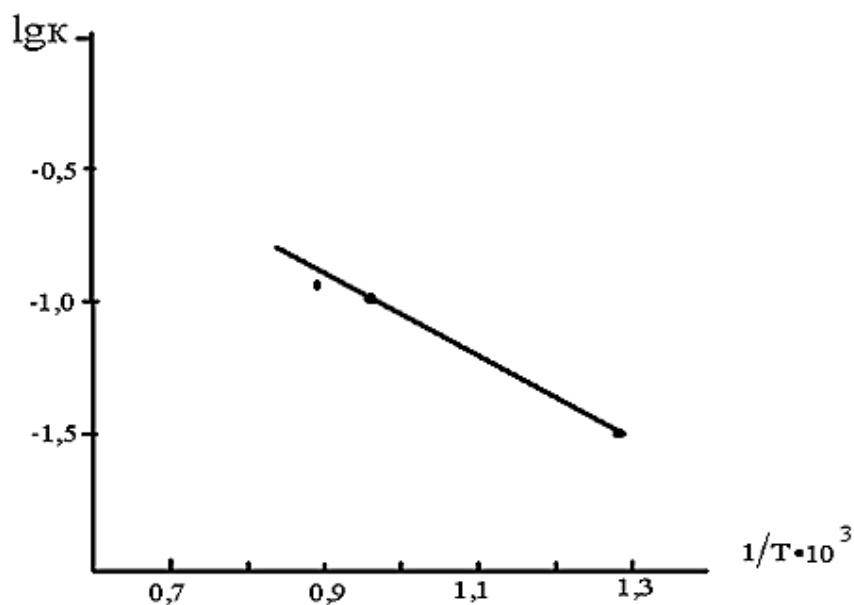


Рисунок 12. Зависимость  $\lg K$  от величины обратной температуры.



Из рисунка 12 найдем  $\operatorname{tg}\alpha$ , которая равна 1,515. После соответствующей постановки значений в уравнение (2.3) находим кажущуюся энергию активации процесса газовыделения из состава антрацита;

$$E = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 1,515 \cdot 10^3 \approx 29,0 \text{ кДж/моль.}$$

Это означает, что процесс газовыделения протекает в кинетической области

## **Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

### **3.1. Общие сведения**

Длительность межкапитального ремонта алюминиевых электролизёров определяется рядом факторов, основными из которых являются конструкция катодного узла, качество монтажа, технологические условия обжига, пуска и эксплуатации электролизёров, эксплуатационной стойкости угольных футеровочных материалов.

Современные тенденции в технологии производства алюминия, характеризующиеся увеличением мощности ванн, привели к новой специфике потребления набивных подовых масс. В соответствии со спросом и ассортиментом подовых футеровочных блоков различными фирмами производятся массы теплопроводные, электропроводные, горяченабивные, холоднабивные, самоотверждающиеся и т.д., каждая из которых предназначена для конкретных типов блоков и способов их монтажа в подине [75].

Необходимо отметить, что Государственное унитарное предприятие Таджикская алюминиевая компания (ГУП ТАлКо) закупает подовые блоки с ОАО «Укрграфит» (г. Запорожье), Новосибирского электродного завода (Россия) и КНР с содержанием графита 30%.

Для того чтобы соответствовать эксплуатационным требованиям по стойкости к воздействию натрия при высокой механической прочности, массы должны содержать электрокальцинированные (ЭКА) или термообработанные антрациты (ТА), а также минимальное количество связующего в присутствии спекающих добавок [76].

Основные эксплуатационные свойства ХНПМ приобретают в процессе уплотнения (набойки межблочных швов) и последующего обжига, поэтому для них важными характеристиками являются гранулометрический состав наполнителя, максимальный размер зерна, количество связующего.

При обжиге объём наполнителя остается неизменным, а объём связующего

уменьшается за счёт коксования. Возникает разница в усадке связующего и матрицы с безусадочным наполнителем. Это явление называется «нескомпенсированной усадкой» [76]. Изменяя соотношение фракции наполнителя в шихте, можно не только снизить усадку, но и получить объёмно-постоянную или расширяющуюся массу.

Шихта наполнителя, как правило, представляет собой полидисперсный материал непрерывного грансостава. Широкая область дисперсности от 0 до 15 мм для ХНПМ обусловлена необходимостью получения высокой степени упаковки наполнителя. Содержание объёмных долей компонентов, например в ХНПМ ГУП ТалКо, составляет, %; крупная фракция - 15,0, средняя фракция - 34, мелкая фракция - 20; пылевая фракция - 31.

### **3.2. Изменение физико-химических и физико-механических свойств антрацита после термообработки**

Термообработка антрацитов способствует их уплотнению, росту механической прочности, плотности, микротвёрдости, уменьшает удельное электрическое сопротивление, выводит из состава сырья летучие компоненты, при этом несколько повышается зольность [51,53, 77-79 и др.]. Следует отметить, что это характерно для всех типов антрацитов.

Антрациты в сыром виде практически не представляют интереса в промышленности, особенно в производстве электродной продукции. Поэтому их необходимо термически обрабатывать.

Основные показатели качества углей различного марочного состава приведены в таблице 3.1. Как видно из таблицы 3.1, у антрацитов выход летучих веществ ( $V^T$ ) составляет менее 8,0% (по массе), содержание углерода 91,0% (по массе), теплота сгорания 8100-8750 ккал/кг, отражательная способность 2,50-2,60%.

Для изучения вышеуказанных свойств, а также для снятия термограмм, рентгенограмм, ЭПР, ИК - спектров антрацита Назарайлок термообработку проводили в лабораторной печи сопротивления при разных режимах и

выдержках. Исследуемые образцы термически обрабатывались при температуре до 1000<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 5<sup>0</sup>С в минуту и выдержкой 2 часа при максимальной температуре. Далее производилось охлаждение образцов в самой печи после отключения её от сети.

Таблица 3.1.

Основные показатели качества углей различного марочного состава

Марки угля	Буквенное обозначение марок	Средние величины показателей для углей, состоящих преимущественно из витринита			Отражательная способность витринита в масляной иммерсии R <sup>0</sup> , %
		выход летучих веществ V <sup>r</sup> , %	содержание углерода C <sup>r</sup> , %	теплота сгорания Q <sup>r</sup> , ккал	
Бурые	Б	41 и более	76 и менее	6900-7500	0,30-0,49
Длиннопламенные	Д	39 и более	76	7500-8000	0,50-0,64
Газовые	Г	36	83	7900-8600	0,64-0,84
Жирные	Ж	36	86	8300-8700	0,85-1,14
Коксовые	К	20	88	8400-8700	1,15-1,74
Отощённо-спекающиеся	ОС	15	89	8450-8780	1,75-2,04
Тощие	Т	12	90	7300-8750	2,05-2,49
Антрациты	А	8 и менее	92 и более	8100-8750	2,50-6,00

Показатели качества антрацита до и после термообработки определялись согласно следующим межгосударственным стандартам: зола [80], удельное электрическое сопротивление (УЭС) (порошок) [81], окисляемость (осыпаемость) - [82], механическая прочность [83], истинная плотность [84], пористость [85], влага [86], выход летучих веществ [87], сера [88], химический состав золы [89], фракционный состав [90] «Топливо твердое. Метод фракционного анализа» Ситовой метод определения гранулометрического состава» [91], реакцию способность определяли согласно [92].

В таблице 3.2. приведены усредненный химический состав и свойства антрацитов различных месторождений [76-78.92]. Как видно из таблицы 3.2, антрацит Назарайлока имеет наименьшее содержание золы (2,3%) и серы (0,19%). Содержание летучих компонентов составляет 9,0% отражательная способность 3,15%, а плотность  $1400 \text{ кг/м}^3$ , что свидетельствует о низкой степени метаморфизма. Донецкие и Горловские антрациты испытывали более высокую степень метаморфизма, о чём свидетельствуют высокая плотность, малый выхода летучих компонентов и высокая отражательная способность.

Таблица 3.2.

Химический состав исходных антрацитов различных месторождений и их свойства

Антрациты	Плотность антрацита, $\text{кг/м}^3$	Летучие, мл/л	Содержание, % (вес)						Отражательная способность, %	Электросопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$
			A*	S	C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	O	N		
Донецк, шахты №№66,67	1660	78	2,9	0,92	92,3	1,87	3,30	0,85	6,10	$1,0\cdot 10^6$
Горловский бассейн (Коливанский фюзенит)	1690	95	3,6	0,22	91,9	1,8	3,70	0,85	4,70	$1,0\cdot 10^7$
Вьетнамский (Ха-ту), контактный метаморфизм, антрацит	1420	280	2,6	0,57	91,0	3,03	2,60	1,00	4,00	
Таджикский антрацит (Назарайлок)	1400	9,0 %	2,3	0,19	91,3	3,5	2,65	1,02	3,85	$3,31\cdot 1^6$
Тощий уголь, фюзонитовый	1410	-	4,8	0,21	88,0	3,40	2,70	2,00	2,00	-

Антрациты, как химическое сырьё, широко используются в народном хозяйстве. Несмотря на высокий уровень добычи антрацитов, в последние годы

ощущается большая напряжённость в поставках сырья, пригодного для производства электродного термоантрацита и углеграфитовых изделий. Данная напряжённость возникла не только вследствие истощения некоторых месторождений в странах СНГ, но и в результате несовершенства существующей технологии и техники производства термоантрацита, отсутствия рационального, научно-обоснованного комплекса лабораторных показателей, позволяющих определять пригодность антрацитов к использованию в электродной, металлургической и других отраслях народного хозяйства.

Сравнительная характеристика показателей качества и свойств антрацитов после термообработки приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3.

Сравнительная характеристика показателей качества и свойств антрацитов после термообработки

Антрациты	Показатели					
	содержание золы, %	содержание серы, %	электро-сопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /м	кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>
Горловский бассейн	4,60	0,60	2850,0	1540	1780	300,0
Донецкий бассейн	3,00	0,50	1770,0	1450	1800	270,0
Ха-Ту	3,60	0,18	1800,0	-	-	-
Назарайлок	3,22	0,20	1200,0	1420	1750	310,0

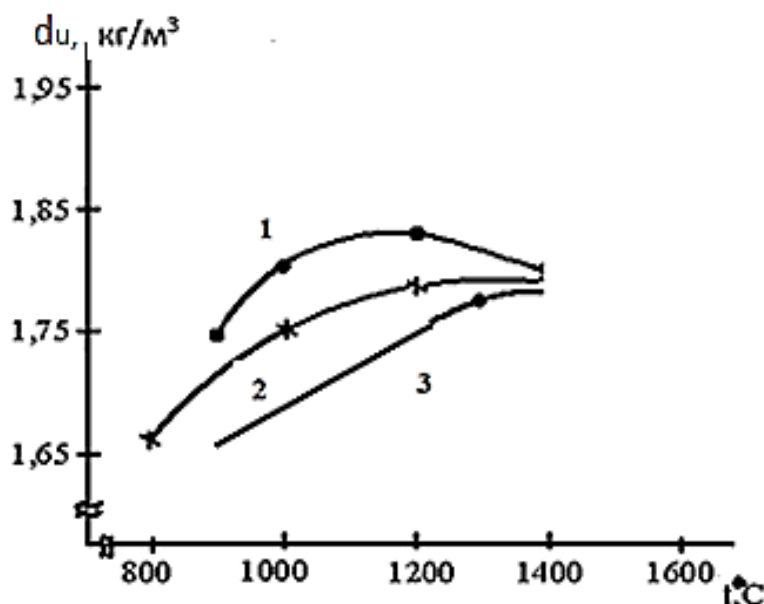
Закономерности влияния зольности, механической прочности, объемного выхода летучих веществ и других качественных показателей антрацитов на качество электродной продукции и углеграфитовых изделий до сих пор отчетливо не выявлены. Не отвечает современным требованиям и классификация антрацитов по этим показателям. Степень метаморфизма антрацитов и изменение их свойств в процессе термообработки можно характеризовать петрографическими, рентгеноструктурными, ИК-спектроскопическими, ЭПР, термографическими данными и др.

Известно, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, особенно у антрацитов Назарайлока и Ха-Ту. Представляет интерес сравнить показатели качества при определенной температуре, например, при температуре 1000<sup>0</sup>С (см. таблица 3.3.).

Как видно из таблицы 3.3. содержание золы, серы, кажущаяся и истинная плотности термообработанных антрацитов Назарайлока меньше по сравнению с антрацитами Горловского и Донецкого бассейнов.

Эти факты свидетельствуют о высоком качестве и низком метаморфизме антрацита Назарайлока. Изготовленные образцы на основе антрацита Украины и России имеют чуть больше кажущуюся и истинную плотности. Это свидетельствует о раннем возрасте антрацитов и, кроме витринита, в вещественном составе органической массы присутствует фюзенит [52].

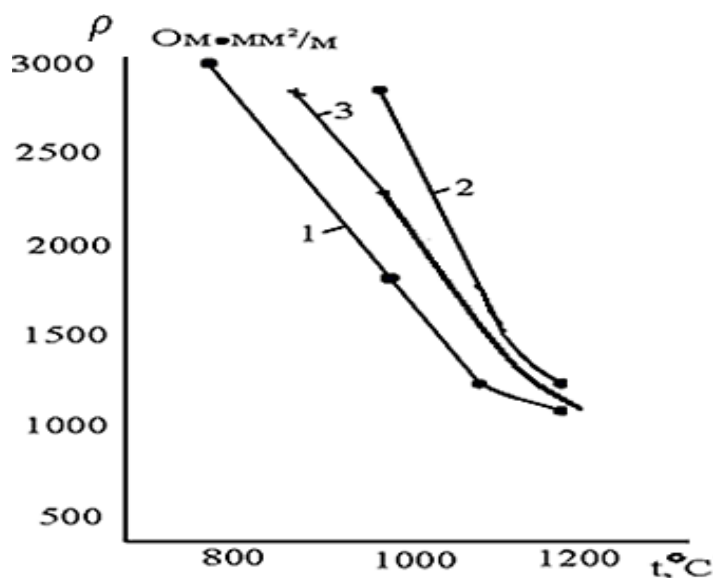
Изменение истинной плотности, удельного электросопротивления, межслоевого расстояния, выхода летучих компонентов, а также микротвёрдости от термообработки для антрацита Назарайлока приведены на рисунках 13-17. На рисунках для сравнения приведены аналогичные показатели других антрацитов.



**Рисунок 13.** Изменение истинной плотности антрацитов в зависимости от температуры обработки: 1 – Донецкого бассейна; 2 - Горловского бассейна; 3 – Назарайлокского бассейна.

С повышением температуры термообработки происходит постепенное увеличение истинной плотности и уменьшение удельного сопротивления исходного материала. С ростом температуры до определённой величины увеличивается межслоевое расстояние и далее с повышением температуры (более 1000<sup>0</sup>С), оно наоборот, уменьшается. Видно, что при нагреве происходит уплотнение органической массы, наибольшая отдача летучих компонентов и снижение пористости. Наиболее благоприятное формирование структуры термоантрацита протекает при 1000-1300<sup>0</sup>С. В этих условиях отмечено лучшее стремление к упорядочению структуры антрацита.

Сравнительная оценка антрацитов различных месторождений при термообработке, например изменение истинной плотности (рисунок 13) и удельного сопротивления (рисунок 14), показывают общность в геологическом развитии, но с разной степенью метаморфизма. Антрацит Донецкого бассейна (рисунок 13, кривая 1) и Горловского бассейна (кривая 2) подвержены более высокому метаморфизму, так как повышение истинной плотности достигается при более высокой температуре, чем у антрацита месторождения Назарайлок (кривая 3).



**Рисунок 14. Изменение удельного электросопротивления антрацитов в зависимости от температуры обработки: 1 – Донецкий бассейн; 2–Горловский бассейн; 3 – Назарайлокский антрацит.**



По данным петрографических исследований, антрацит Донецкого бассейна содержит преимущественно компоненты группы витринита (70-80%), антрациты же Горловского бассейна характеризуются большим содержанием компонентов группы фюзенита (55-60%) [57]. Антрацит Назарайлок принадлежит к группе витринита (~90%) [1] так же, как и антрациты Донецкого бассейна, но с той разницей, что антрацит Назарайлок образован при относительно низком метаморфизме.

Закономерно, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, что неоднократно отмечалось в [27]. В отличие от ранее установленных закономерностей выявлено различие в величине плотности и интенсивности её изменения в температурных интервалах. Антрацит Донецкого бассейна имеет большее значение истинной плотности по сравнению с антрацитами Горловского бассейна и Назарайлока. В интервале температур 1300-1500<sup>0</sup>С отмечено некоторое снижение плотности Донецкого антрацита, аналогичное снижение и у Горловского антрацита, но со смещением в сторону более высоких температур (1500-1700<sup>0</sup>С). Последующее повышение температуры приводит к интенсивному росту плотности антрацитов, при этом по абсолютному значению изменение в больших пределах происходит у антрацита Донецкого бассейна с преимущественным содержанием компонентов группы витринита.

В этом отношении антрацит Назарайлока занимает промежуточное положение между Донецким и Горловским антрацитами, но по максимальным значениям плотности падает при температуре около 1200<sup>0</sup>С (см. рисунок 13). Это свидетельствует о том, что антрацит Назарайлока более витринизирован и менее метаморфизован.

О характере и интенсивности происходящих структурных преобразований в антраците можно судить по величине изменения удельного электрического сопротивления (УЭС). До термообработки антрациты обладают огромной величиной электросопротивления, однако различаются по исходной величине и по интенсивности изменения в приведенных температурных интервалах (см.

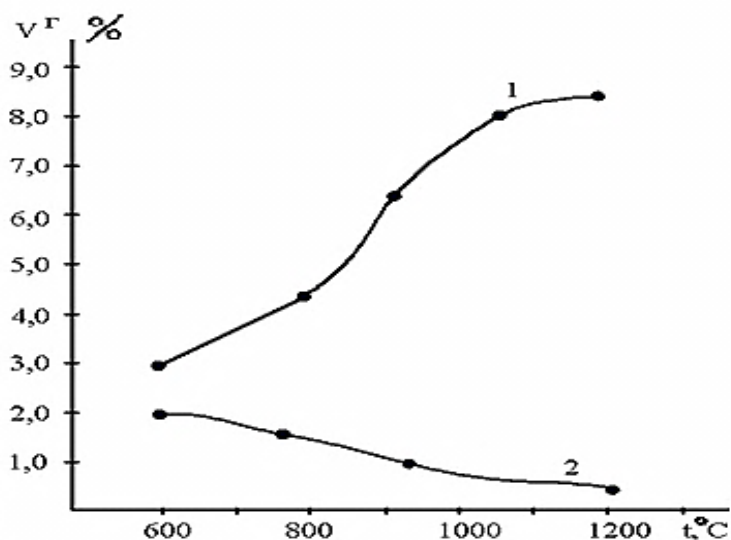
рисунок 14). При термообработке отмечено резкое снижение электрического сопротивления в интервале температур до 1200<sup>0</sup>С. Антрацит Назарайлока занимает промежуточное положение между Донецким и Горловскими антрацитами. Изменение УЭС при температуре выше 1200<sup>0</sup>С не представляет интереса в поставленной задаче, так как обжиг подины алюминиевых электролизёров осуществляется до температуры 1000<sup>0</sup>С, межблочные швы, подины которых набиты ХНПМ.

На рисунке 15 приведены зависимости выхода летучих веществ от температуры прокали антрацита Назарайлоковского (кривая 1) и для сравнения – Горловского бассейна (кривая 2). Интенсивность выделения летучих веществ с антрацита Назарайлока отмечается в интервале температур 800-1000<sup>0</sup>С, а для Горловского антрацита с ростом температуры термообработки, наоборот падает. Выделение летучих компонентов в антраците Назарайлок заканчивается в интервале температур 1000-1100<sup>0</sup>С, а для Горловского при температуре 1200<sup>0</sup>С и выше. Следует отметить, что Горловский антрацит относится к группе фюзенит и более метаморфизирован. Поэтому с ростом температуры выход летучих компонентов падает и обнаруженные являются остаточными. При этой температуре связь между водородом и углем ослабевает, и часть водорода теряется. Для антрацита Назарайлок в интервале температур 800-1100<sup>0</sup>С выделяются несколько компонентов: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, что подтверждается снятыми ИК – спектрами.

Аналогично ведет себя антрацит Российского Донбасса см. [27], где приведен состав летучих компонентов термической деструкции. Динамика газовыделения в антрацитах Назарайлока изучалась термографическим методом (см. пункт 2.3, Глава 2).

К наиболее важным технологическим характеристикам сырья для угольной продукции следует отнести стойкость к воздействию агрессивных газов и к разрушению структуры при внедрении в кристаллическую решётку углерода легких и особенно щелочных металлов [92]. Для характеристики химической

стойкости антрацита определялась его реакционная способность в токе  $\text{CO}_2$  при  $1000^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 15. Зависимость выхода летучих от температуры прокалки.**

1. – Антрацит Назарайлока; 2 – Антрацит Горловского бассейна.

Результаты экспериментов показали, что до термообработки для антрацитов характерна высокая скорость взаимодействия с агрессивными газами, особенно для антрацита Горловского бассейна. Показатели высокой химической стойкости достигаются при термообработке до температур  $1000-1200^\circ\text{C}$  (рисунок 16, кривая 2). Антрациты Назарайлока и Донецкого бассейна имеют другое вещественно–петрографического состава, хотя они оба относятся к витринитам, но антрациты Донецкого бассейна более метаморфизированы. Антрацит Назарайлока в силу низкой метаморфизированности воздействия агрессивных газов начинается при относительно низкой температуре (кривая 3). В этом плане антрацит Донецкого бассейна в какой-то мере похож на антрацит Назарайлока. Отличие составляет наличие включения фюзенита в структуру витринита. В любом случае, данное свойство характеризует для антрацитов всего метаморфизического ряда до  $1000-1400^\circ\text{C}$  и снижение её при более высоких температурах [77].

За реакционную способность углеродного материала принимали значения дифференциальной удельной скорости взаимодействия углерода карбонизованного остатка угля с двуокисью углерода [62]:

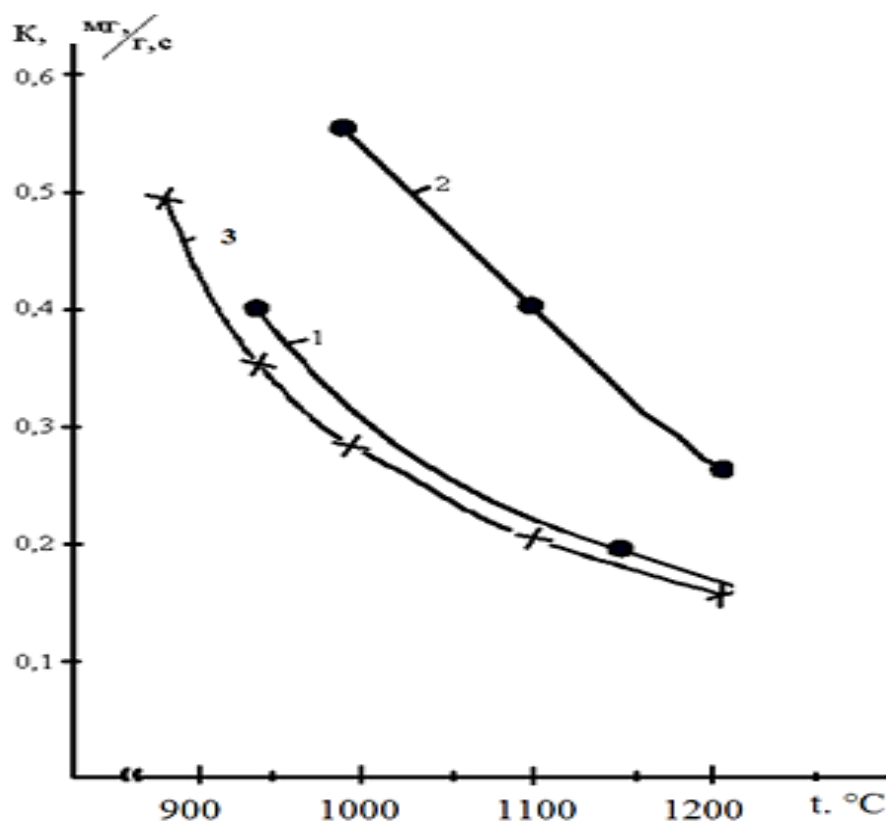
$$K = \frac{\Delta P}{\tau \cdot P},$$

где  $K$  – дифференциальная удельная скорость, реакции мг/г·с;

$P$  – масса беззольного карбонизованного остатка, г;

$\Delta P$  – изменение массы за время  $\tau$ , мг;

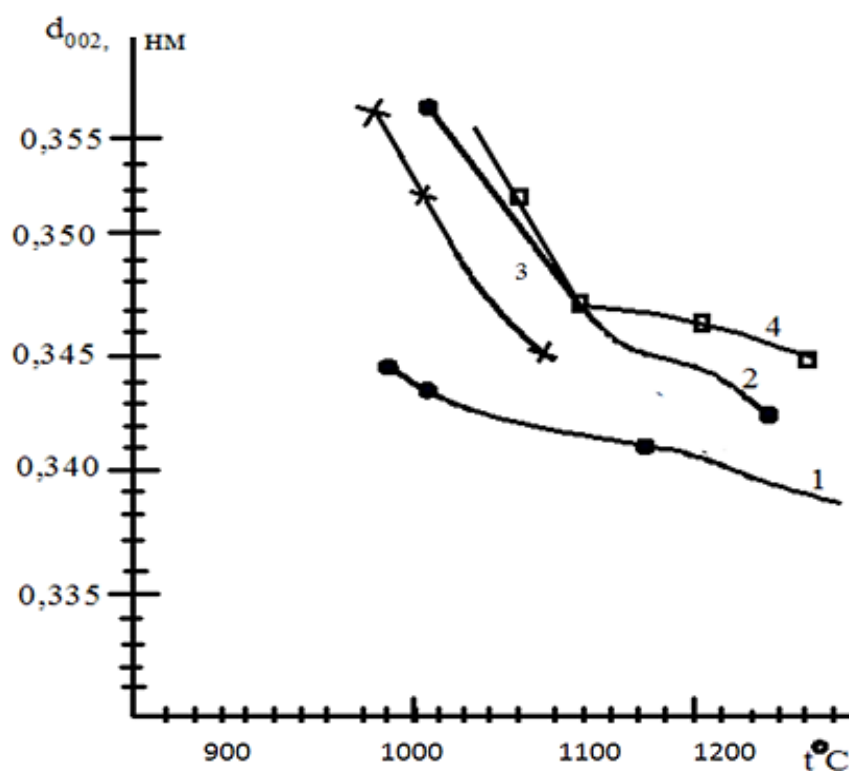
$\tau$  – время взаимодействия углеродного материала с  $\text{CO}_2$ , сек.



**Рисунок 16.** Изменение реакционной способности антрацитов в зависимости от температуры обработки. 1.- Донецкий бассейн; 2.- Горловский бассейн; 3. Назарайлокский бассейн.

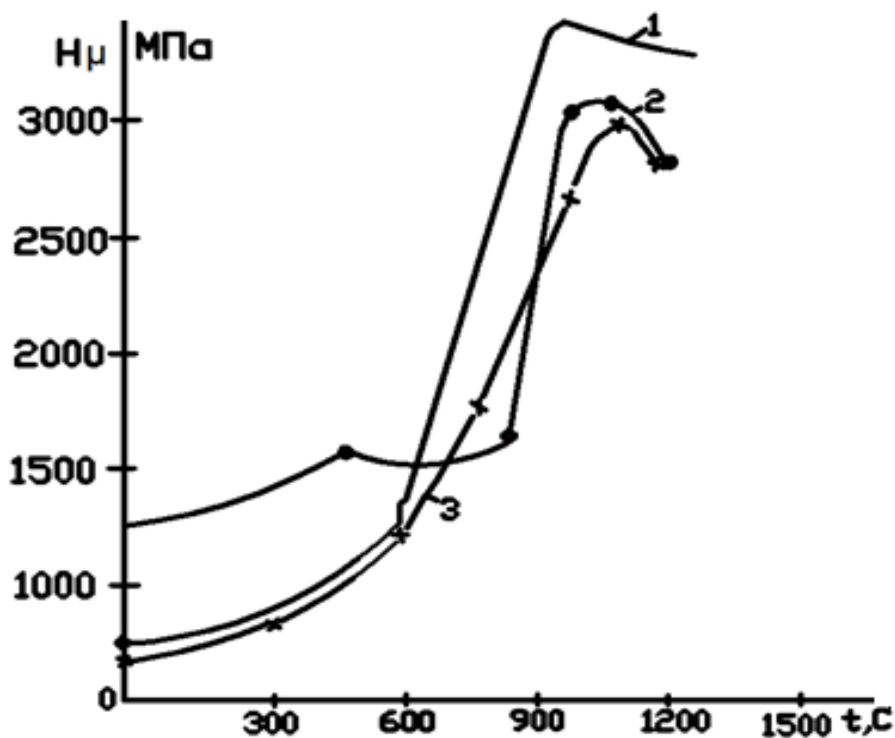
При высокотемпературной обработке происходят существенные структурные преобразования в кристаллической решётке углеродного материала. В значительных пределах уменьшается межплоскостное расстояние между

атомами и возрастает прочность их связи (рисунок 17). Как видно из рисунка, характер изменения межплоскостного расстояния ( $d_{002}$ ) от термообработки для антрацитов Назарайлока и Донецкого бассейна схожие, то есть эти антрациты испытывали почти одинаковый метаморфизм (кривые 2,3), чем антрациты Российского Донбасса. В силу своей высокой метаморфизированности у данного антрацита в интервале температур 1000-1700<sup>0</sup>С почти сохраняется или мало изменяется межплоскостное расстояние, в то время как антрациты Назарайлока и Донецкого бассейна сильно меняют свои межплоскостные расстояния. Антрацит Горловского бассейна сильно изменяется в интервале температур 1000-1300<sup>0</sup>С и далее изменяется (снижается) плавно вплоть до температуры 1600<sup>0</sup>С. Как уже упоминалась, данный антрацит принадлежит к фюзениту и испытывал высокий метаморфизм.



**Рисунок 17.** Зависимость изменения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  антрацитов от температуры термообработки 1. - антрацит Российского Донбасса (ш. им. 60-летия Ленинского комсомола); 2- антрацит Донецкого бассейна 3.-антрацит месторождения Назарайлок участок «Шикорхона» 4.- антрацит горловского бассейна (Россия)

Следует отметить, что структура низкометаморфизованных антрацитов при термической обработке более склонна к изменению. Подтверждением этому может служить, например, изменение микротвёрдости (см. рис.18). С ростом термообработки, микротвёрдость изменяется плавно до температуры 600<sup>0</sup>С и далее увеличивается резко в интервале температур 600-1000<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение температуры снижает микротвёрдость всех рассматриваемых антрацитов. Рассматриваемые антрациты являются витринитами. Антрацит Российского Донбасса (кривая 2) более метаморфизован, поэтому в интервале температур 0-800<sup>0</sup>С он имеет большую микротвёрдость, чем остальные антрациты. Дальнейшее повышение термообработки резко увеличивает микротвёрдость, что связано с увеличением механической прочности и уменьшением межплоскостного расстояния. Это обстоятельство характерно для всех типов антрацитов. Увеличение термообработки свыше 1000<sup>0</sup>С снижает микротвёрдость, что связано с усадочными процессами, происходящими в структуре антрацитов [78].



**Рисунок 18. Зависимость изменение микротвёрдости антрацитов при термообработке: 1.-Донецкий бассейн; 2.- Российский Донбасс (пласт К<sub>5</sub> ш. им. Ленинского Комсомола); 3. – Назарайлокский бассейн**

### 3.3. О свойствах компонентов холодно-набивной подовой массы

Как известно, в состав ХНПМ входят: антрацит, пек и поглотительное масло, которые соответственно используются в качестве наполнителя, связующего и пластификатора. Пек и поглотительное масло являются продуктами дистилляции каменноугольной смолы [94-95]. Объединяя их в определённых соотношениях, получают композиционное связующее.

#### а). Каменноугольный пек

Каменноугольные пеки имеют отличительной особенностью в структуре – составляющие конденсированные ароматические углеводороды. Бензол считается простейшим представителем. Под действием высоких температур, две или несколько бензольные кольца объединяются, и в свою очередь образуют трёх-, пятикольчатую и более составляющих структур. Этот процесс носит название уплотнения химической структуры пека и конденсация.

При коксовании (поликонденсации) этих соединений происходит образование коксовой структуры, подобной кристаллической решетке графита, но с большим количеством дефектов и отклонений от систематического строения. Именно высокомолекулярные ароматические соединения обладают способностью к коксованию, и они являются «высокотемпературным склеивающим или цементирующим веществом».

Пек имеет сложный состав и состоит из следующих соединений:

а) карбоиды ( $\alpha_1$  - фракция) – нерастворимые в хинолине вещества, представляют мелкий чёрный порошок. В их состав входят частички угля и высокомолекулярные ароматические соединения. Карбоиды придают изделиям прочность, повышают электропроводность и уменьшают усадки в процессе обжига.

б) карбены ( $\alpha_2$  - фракция) – вещества, растворимые в хинолине, и нерастворимые в толуоле. Они представляют собой, смесь неопределённых высокомолекулярных соединений с разной степенью уплотнения способны плавиться, и спекаться. В связи с этим карбены являются важнейшей фракцией пека;

в) асфальтены ( $\beta$ -фракция) содержат в своем составе многокольчатые ароматические соединения двухмерного типа. Они обладают хорошими адгезионными свойствами, с чем связана их повышенная способность к спеканию инертных тел. Асфальтены представляют собой темные аморфные порошки и содержат 80-85% С, 0-9% S, 1-9% Н и до 2% N. [75]. Растворимы в толуоле, но не растворимы в петролейном эфире;

г) мальтены ( $\gamma$ -фракция) представляют собой смесь многокольчатых (3~5 колец) ароматических соединений. Они являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и определяют смачивающую способность связующего (пека). Мальтены растворяются в петролейном эфире или изооктане.

Добавление поглотительного масла к пеку образует композиционное каменноугольное связующее и при температуре  $25\pm 5^\circ\text{C}$  сохраняет пластичность подовой массы. Отсюда и название ХНПМ- «холодно-набивная подовая масса». Поэтому набойка швов подины должна производиться при температуре  $25\pm 5^\circ\text{C}$  [95].

#### б). Поглотительное масло

Исходя из вышеизложенного, поглотительное масло по своему качеству должно удовлетворять технологической инструкции ТИ 48-0126-50-06-04 и иметь следующие показатели: объемная доля воды не  $>0,5\%$

отгон до  $230^\circ\text{C}$  не  $> 3\%$

отгон  $230-300^\circ\text{C}$  не  $< 90\%$

массовая доля нафталина не  $> 20\%$

массовая доля фенола не  $>0,8\%$

отсутствие осадка при  $t = + 5^\circ\text{C}$ .

Поглотительное масло также является продуктом перегонки каменноугольной смолы. В ректификационной колонне оно перегоняется после антраценовой фракций, которое содержит также трехъядерные соединения, такие как антрацен, фенонтрен, корбазол и др. После перегонки из поглотительного масла перегоняются нафталин, фенол, пары воды и легкие масла. Последние указанные вещества переходят в поглотительное масло, как примеси. Ценным



компонентом в поглотительном масле является отгон при 230-300° С и служат пластификатором [78].

Поглотительная фракция (отгон от 230 до 270°С) содержит в основном метилированные производный нафталина, а в отгоне в интервале 270-300°С преобладают в основном трехъядерные соединения с пятичленными циклами (аценафтен, флуорен, производные дифенида, бензоиден, дифениленоксид и его производные). Они являются основными ценными компонентами и обеспечивают сцепляемость частиц и пластичность подовой массы.

Поглотительное масло представляет собой многокомпонентную смесь сложного состава, где содержится: нафталин (до 12%),  $\alpha, \beta$  – метилнафталин (соответственно 6 и 8%), аценафтен (14, 5%), флуорен (6%).

Выход поглотительной фракции после перегонки каменноугольной смолы колеблется от 6 до 12%. Основные показатели качества поглотительного масла приведены ниже [96-97]

плотность, кг/м<sup>3</sup> -----1050-1060

начало кипения, °С ----- 235

до температуры, °С отгоняется, %,:

240 °С ----- 5-10

250 °С ----- 30

260 °С -----50

270 °С ----- 65-80

280 °С ----- 80-90

290 °С ----- 90-95

300 °С ----- 95-98

Содержание нафталина,% ----- 8-13

Содержание фенола, % -----2-4

Температура кристаллизации, +5°С и ниже нуля.

Поглотительное масло, освобожденное от фенолов, а иногда и от пиридиновых оснований, обычно применяется для абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа. Определенная часть поглотительного масла

является неизменным компонентом шпалопиточного масла, а также применяется для обработки древесины [97-98].

Недостатком каменноугольного поглотительного масла является его недостаточная стойкость. В процессе длительной работы увеличивается плотность масла, и его вязкость, а также повышается температура его кипения. Обусловлено это рядом причин, важнейшей из которых является растворение в масле смолистых веществ, образующихся в результате полимеризации содержащихся в газе непредельных соединений.

В практике важным свойством поглотительного масла является плотность, которая зависит от температуры. Зависимости плотности поглотительного масла от температуры показали следующие значения (Украинский, г. Запорожье) (см. таблицах 3.4 и 3.5).

Таблица 3.4

Зависимость плотности поглотительного масла от температуры

T, °C	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1075,0	1065,0	1055,0	1045,0	1034,0	1025,0

Далее после трехсуточного интенсивного перемешивания масла в баке получили следующие показатели зависимости  $\rho = f t$  от температуры.

Таблица 3.5

Зависимость плотности поглотительного масла от температуры

T, °C	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0
$\rho$ кг/м <sup>3</sup>	1052,0	1048,0	1040,0	1033,0	1025,0	1020,0

Измерения плотности поглотительного масла свидетельствуют о наличии большого содержания осадко-примесей. При нагревании и перемешивании осадки растворяются и создают однородную жидкость темного цвета. Антраценовая фракция (1) при отгоне (300°C) содержит до 15% от общего содержания антраценовых фракций каменноугольных смол (15-22%).

### 3.4. Методика получения композиционного каменноугольного связующего

Как уже известно, в состав связующего входят каменноугольный пек марки В и поглотительное масло. Отношение каменноугольного пека (1) к поглотительному маслу (2) в связующем должно быть:

1.  $53 \pm 2\%$

2.  $47 \pm 2\%$

Каменноугольный пек марки В должен удовлетворять требованиям ГОСТ 102000-83

Температура размягчения -----от 85 до 90<sup>0</sup>С

Температура перед сливом из термоцистерн -----не менее 180<sup>0</sup>С

Содержание летучих веществ-----от 53 до 57%

Плотность при 25 градусах-----от 1290 до 1320 кг/м<sup>3</sup>

Нерастворимые в толуоле -----не менее 31%

Нерастворимые в хинолине-----не более 12%

Содержание золы -----не более 0,3%

Массовая доля воды в твердом пеке -----не более 4%

Масло поглотительное должна соответствовать требованиям ТУ-107-148-87.

Массовая доля воды----- 0,5%

Массовая доля нафталина-----12%

Массовая доля фенолов -----0,8%

Осадок при температуре +5<sup>0</sup>С-----отсутствует

Фракционный состав:

объемная доля отгона -до 230<sup>0</sup>С -----5%

от 230 до 300<sup>0</sup>С-----не менее 90%

Краткое описание установки (см. рисунок 19)

Лабораторная установка для получения подовой холоднонабивной массы состоит из:

1 - рамы;

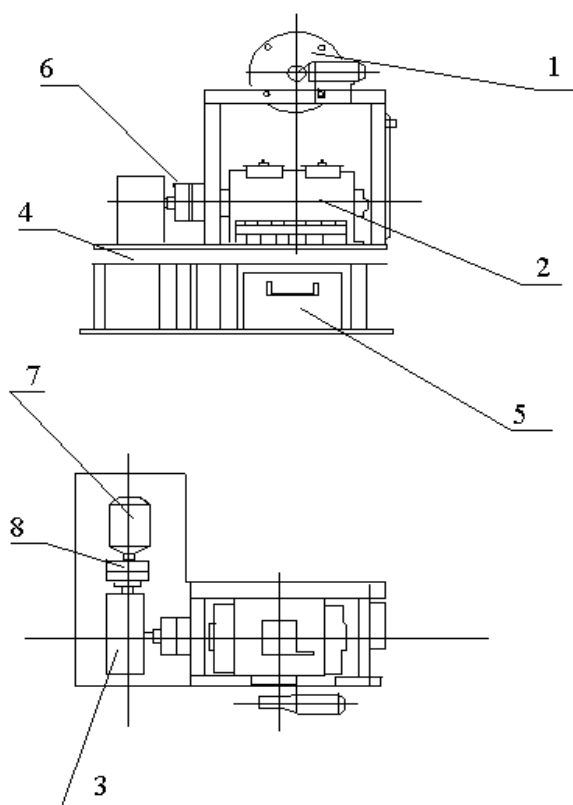
2 - верхнего смесительного барабана с приводом;

3 - . нижнего смесительного барабана с приводом, состоящим из:

- а) двигателя;
- б) редуктора;
- в) двух муфт;

4 - управляющей электроаппаратуры

1. Рама представляет собой Г-образный стол, на который крепится все оборудование.
2. Верхний смесительный барабан служит для получения связующего к подовой массе.



**Рисунок 19. Схема лабораторной установки:** 1 - верхний смеситель (связующего); 2 - нижний смеситель; 3-редуктор; 4-рама; 5 - ящик; 6 - укрытие муфт; 7 - двигатель; 8 - муфта.

Связующее состоит из каменноугольного пека и поглотительного масла. Связующее получают перемешиванием при температуре 160-180 градусов в течение 40 минут. Общее содержание связующего подбирается

экспериментально в зависимости от общего количества требуемой массы.

Требования к связующему:

условная вязкость при 50 °С -----10...20 с.

коксовый остаток ----- не менее 34%

Соотношение пека к маслу в связующем:

каменноугольный пек -----53 ± 2%

поглотительного масла----- 47 ± 2%

Для данной лабораторной установки соотношение пека к маслу подбирают для изготовления подовой массы в количестве 10 кг

Нижний смесительный барабан предназначен для смешивания шихты со связующим. Шихта состоит из прокаленного термоантрацита. Термоантрацит после дробления и помола классифицируется на следующие фракции:

от 5 до 15 мм

от 1 до 5 мм

от 0,5 до 1мм

от 0,5 и менее

Гран состав мелкой фракции:

+ 0,074 мм 17 – 21%

- 0,074 мм 60 – 66%

Способ приготовления подовой массы заключается в том, что в нижний барабан засыпается шихта из бункера и перемешивается при конечной температуре 60 градусов в течение 15 минут, после чего туда при работающем смесителе добавляется связующее. Поддержание необходимой температуры в обоих барабанах контролируется логометрами автоматически.

### **3.5. Методика получения холодноабивной подовой массы**

1. За час до начала работы необходимо включить приточно-вытяжную вентиляцию и проверить ее на вытяжку.

2. Включить щит и подать напряжение на лабораторную установку.

3. Осуществить включение ТЭНов верхнего смесителя. Дождаться разогрева смесителя до 180°C и провести заливку каменноугольного пека и поглотительного масла, нагретых заранее до 180 градусов, а затем включить механизм перемешивания. Проверить герметичность крышки и при необходимости её подтянуть. После заливки поставить таймер отсчета времени на ноль и начать медленное перемешивание связующего в течение 40 минут.

4. После 10 минут перемешивания в верхнем смесителе включить ТЭНы нижнего смесителя и в бак смесителя равномерно засыпать шихту термоантрацита через две горловины. После засыпки закрыть крышку и включить механизм перемешивания нижнего смесителя. Шихту перемешивают в течение 15 минут после засыпки до конечной температуры нагрева нижнего смесителя 60-80 градусов.

5. После перемешивания связующего верхний смеситель необходимо отключить, охладить сжатым воздухом до 80 градусов, после чего надо открыть кран, соединяющий верхний и нижний смеситель, для слива связующего в нижний смеситель и дальнейшего перемешивания связующего с термоантрацитом. Перемешивание связующего и термоантрацита после слива связующего производят при конечной температуре 80 градусов в течение 45 минут.

6. Убедившись в окончании перемешивания массы и истечении времени перемешивания, выключить привод, ТЭНы и открыть шарнирный затвор смесителя. При открытии шарнирного затвора необходимо поставить под него заранее приготовленный ящик. Для полного высыпания получившейся подовой массы необходимо включить привод нижнего смесителя на 1 минуту, после чего отключить привод.

7. Получившуюся подовую массу в дальнейшем используют для лабораторного анализа согласно технологической инструкции.

8. Время перемешивания связующего, а также связующего с термоантрацитом можно менять при необходимости, если по каким-либо

причинам качество смеси не соответствует требованиям технологической инструкции.

### 3.6. Подбор рецептуры, изучение физико-химических и физико-механических свойств полученных ХНПМ

#### 1. Назначение и технические данные пилотной установки

Лабораторная установка АС-7.06.00.000 СБ предназначена для отработки оптимального состава и технологии получения холоднонабивной массы, зависящих от различных факторов, и исключения вероятного получения на производстве значительного количества бракованной продукции. Установка рассчитана на изготовление 10 кг подовой массы с учетом взятия проб во время подготовки связующего, а также с учетом выгорания компонентов. Технические характеристики лабораторной установки приведены в таблице 3.6

Таблица 3.6

#### Технические характеристики используемого оборудования

Тип двигателя	Об/мин	Мощность, кВт	Масса, кг
4АМ90L6УЗ	1000	1,5	28,7

Тип редуктора	Передаточное число U	КПД, $\eta$ %	Масса, кг
Редуктор 2Ч80-31,5-2-11-1-УЗ	31,5	70	19,3

#### 2. Характеристика сырья для получения подовой массы

Холоднонабивная подовая антрацитовая масса получается смешиванием прокаленного антрацита и связующего. Прокаленный антрацит должен удовлетворять требованиям ТУ48-4804-17-90 по ГОСТ 4794-75:

влажность после сушки, не более ----- 0,5 %

содержание золы, не более ----- 6,0 %

истинная плотность, не менее ----- 1740 кг/см<sup>3</sup>

содержание серы, не более ----- 1,0 %

Связующее должно удовлетворять следующим требованиям:

Условная вязкость при 50 °С ----- 10-20 с  
(или динамическая вязкость при 30 °С) ----- 350-1500 МПа  
Коксовый остаток не менее ----- 34 %

Стойкость углеродистой футеровки определяется качеством углеродистых блоков и набойки межблочных швов. Как показала практика промышленной эксплуатации, наиболее слабым звеном в углеродистой подине является межблочный шов: по причине разрушения его отключаются до 30% электролизёров. До недавнего времени в СНГ антрацитовая подовая масса перед набивкой в швы разогревалась до 160-190<sup>0</sup>С. В процессе набивки подина электролизёра постепенно остывает; охлаждается и масса, теряя свою пластичность. Качество набивки при этом снижается. Исключить влияние этих факторов можно используя массы, не требующие разогрева.

Применение холоднабивных масс нашло широкое распространение в зарубежной практике, но и у нас в Таджикистане в ГУП ТАлКо. До 2003 г. ГУП ТАлКо производило ХНПМ на основе антрацита Донецкого бассейна Украины. Предлагаемый раздел посвящен получению и изучению свойств подовой массы полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок Республики Таджикистан с целью достижения её пластичности при температуре набивки  $25 \pm 10^{\circ}\text{C}$ .

При проведении лабораторных и опытно-промышленных исследований авторы использовали для изготовления ХНПМ компаундированное каменноугольное связующее с различными реологическими характеристиками и подовая масса готовилась согласно технологической инструкции ТИ 48-0128-50-60-40 «Приготовление массы холоднабивной».

С целью подбора оптимального состава ХНПМ с улучшенными качественными показателями изучались зависимость предела прочности на сжатие ( $\sigma$ , кгс/см<sup>2</sup>), уплотняемость ( $У$ , сек), пористость ( $П$ ,%), кажущуюся плотность ( $дк$ , кг/м<sup>3</sup>) от содержания пека в связующем а также от содержания



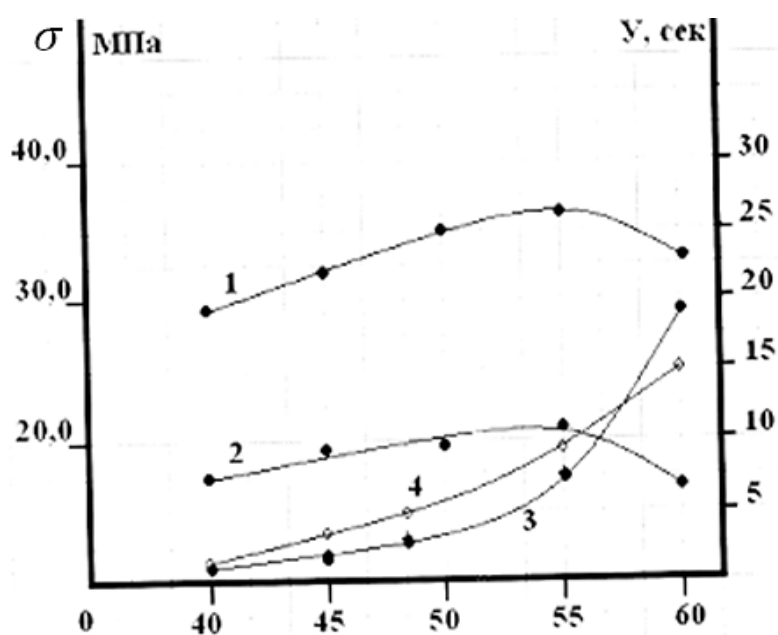
самого связующего в шихте. Шихта (наполнитель) имела следующий гранулометрический состав, %:

(-12+5)мм -15, (-5+1)мм-34, (-1+0,15)мм-20, (-0,15+0,074)мм-31. Для сравнения приведены качественные показатели ХНПМ полученного из антрацита Донецкой области (Украина).

На рисунках 20, 21 приведены зависимости  $\sigma$ ,  $У$ ,  $П$ ,  $d_k$  от содержания пека в связующем. Как видно из рис. 20, с увеличением содержания пека до определённой величины  $\sigma$  увеличивается, достигая максимума при содержании пека в связующем 55% (по массе) а затем падает (кривые 1,2). Необходимо отметить, что значение  $\sigma$  по абсолютной величине для Назарайлоковского антрацита больше по сравнению с украинским антрацитом (кривая 2). Что касается уплотняемости, то с увеличением содержания пека она увеличивается (кривые 3,4). Большое содержание пека в составе связующего приводит к увеличению «жирности» и вязкости и для трамбовки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров требуется больше времени, что является нежелательным. Увеличение содержания пека уменьшает пористость (рисунок 21, кривые 1,2) и увеличивает кажущуюся плотность полученной массы. Следует отметить, что оба антрацита ведут себя аналогично. Наилучшие показатели соответствуют содержанию пека в количестве 55% (по массе), а остальное (45%) составляет поглотительное масло.

На рисунках 22, 23 приведены зависимости  $\sigma$ ,  $У$ ,  $П$ ,  $d_k$  холоднонабивной подовой массы от содержания связующего в составе шихты. Как видно из рисунка 22, с увеличением содержания связующего  $\sigma$  увеличивается и достигает максимума (кривая 1) при концентрации 12,5% (по массе). Дальнейшее увеличение содержания связующего приводит к уменьшению  $\sigma$ . Для украинского антрацита (кривая 3) явного максимума  $\sigma$  не наблюдается. Что касается уплотняемости ( $У$ ), то с ростом концентрации связующего уплотняемость ХНПМ увеличивается почти одинаково (кривые 2,4) при применении обоих антрацитов. При содержании связующего в количестве 12,5% (по массе) предел прочности ХНПМ равняется 34 МПа (340 кгс/см<sup>2</sup>), а уплотняемость-6 сек (антрацит

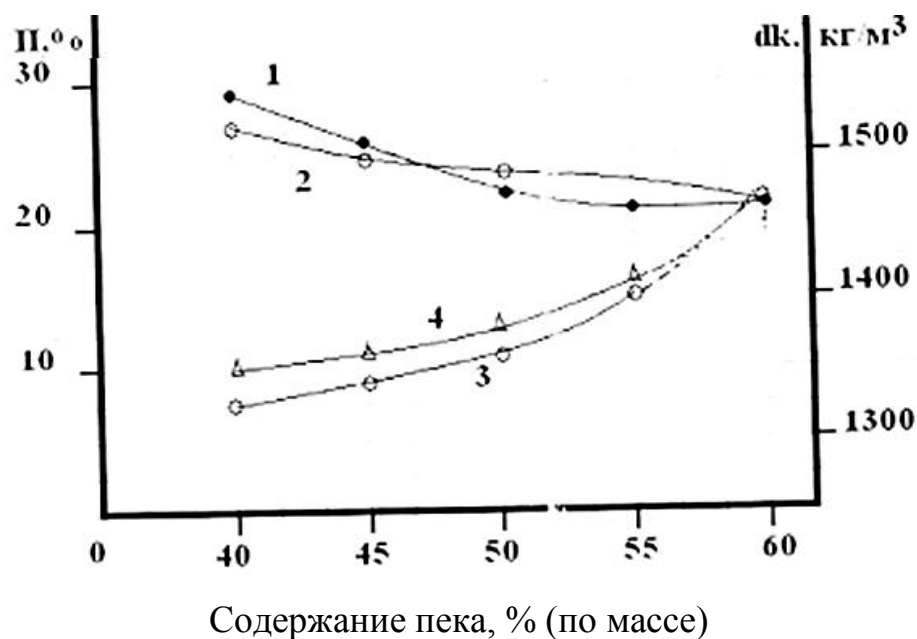
Назарайлока). Для украинского антрацита эти показатели соответствуют величинам 17,5 МПа (175 кгс/см<sup>2</sup>) и 8,5 сек. Увеличение концентрации связующего уменьшает пористость ХНПМ (рисунок 23, кривые 1,2), а кажущаяся плотность, наоборот, увеличивается (кривые 3 ,4) для обоих антрацитов. ХНПМ, полученная на основе антрацита Назарайлок имеет меньшую пористость по сравнению с украинским, и при концентрации связующего 12,5% (по массе) данные показатели соответственно равняются 22,0 и 25,0%. Кажущаяся плотность с увеличением содержания связующего увеличивается почти одинаково у обоих антрацитов.



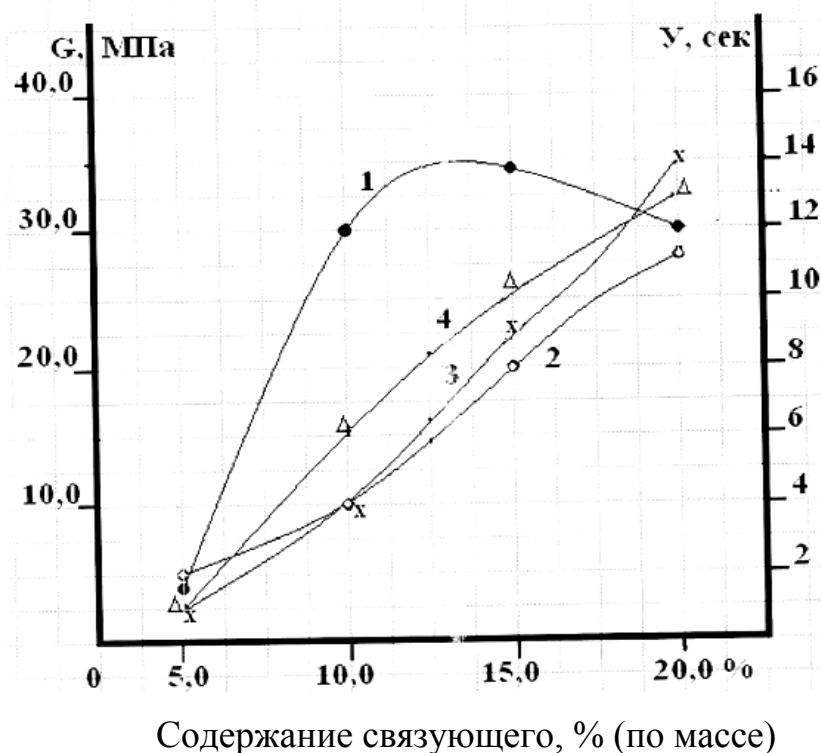
Содержание пека, % (по массе)

**Рисунок 20. Зависимость механической прочности ( $\sigma$ ), уплотняемости ( $У$ ) ХНПМ от содержания пека в связующем: 1 –  $\sigma$  (Назарайлок); 2 –  $\sigma$  (Запорожье); 3- $У$  (Запорожье); 4- $У$  (Назарайлок).**

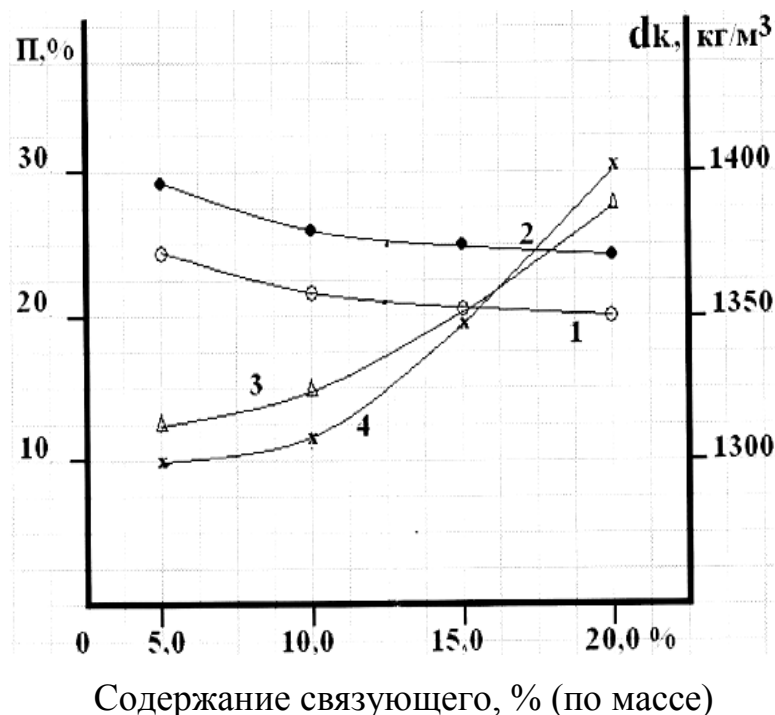
Приведённые физико-механические показатели ХНПМ являются основными параметрами, определяющими пригодность полученной массы для набойки межблочных швов. Главным показателем является предел прочности, и по нему подбираются другие показатели при заданной концентрации связующего.



**Рисунок 21.** Зависимость пористости ( $\Pi$ ) и кажущейся плотности ( $d_k$ ) ХНПМ от содержания пека в связующем: 1-  $\Pi$  (Назарайлок); 2 –  $\Pi$  (Запорожец); 3- $d_k$  (Запорожец); 4- $d_k$  (Назарайлок).



**Рисунок 22.** Зависимость предела прочности ХНПМ на сжатие ( $G$ ) и уплотняемость ( $У$ ) от количества связующего: 1,2 - предел прочности массы на сжатие и уплотняемость на основе антрацита Назарайлок; 3,4 - то же самое соответственно на основе антрацита Украины.



**Рисунок 23.** Зависимость пористости (П) и кажущейся плотности (dk) ХНПМ от количества связующего: 1,4 - пористость и кажущаяся плотность массы на основе антрацита Назарайлока; 2,3 - то же самое соответственно на основе антрацита Украины.

Таким образом, на основе проведённых исследований для приготовления связующего можно брать пека и поглотительного масла в соотношениях (53-55:47-45)% (по массе). Для приготовления ХНПМ к шихте необходимо вводить связующего в количестве 12-13% (по массе).

Далее на основе оптимизации количества вводимого связующего подбиралась рецептура сухой шихты (наполнителя) согласно ТИ 48-0126-50-60 - 04. Номера рецептуры и показатели качества полученной ХНПМ приведены в таблице 3.7. Как видно из таблицы 3.7, наиболее лучшие показатели качества ХНПМ имеют рецептуры 3 и 4. Номера рецептов соответствуют различному содержанию фракционного состава в состав сухой шихты, а содержание связующего поддерживалось в пределах 12,5% (по массе).

Качественные показатели образцов ХНПМ

Показатели качества	Номер рецепта					
	1	2	3	4	5	6
Механическая прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	200	250	368	321	260	220
Объемная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1300	1330	1390	1400	1380	1360
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1700	1730	1760	1750	1750	1740
Уплотняемость, сек	1.0	2.0	3.0	6.0	10.0	15.0
Пористость (общая), %	26.0	24.0	20.5	21.5	24.0	25.0
Объёмное изменение, %	0,92	1,52	1,68	2,45	3,00	2,64
Зольность, %	3.6	3.5	3.2	3.3	3.4	3,5
Усадка, %	- *	0.08	0.10	0.12	0.16	0.18
Коэффициент стойкости (Kс)	4.0	5.2	6.0	6.5	5.2	4.8
<i>*Быстро рассыпается при сжатии</i>						

Для сравнения в таблицы 3.8 приведены качественные показатели ХНПМ зарубежных стран. Для Донецкого антрацита эксперименты проводились аналогично антрациту Назарайлокского месторождения.

Качественные показатели ХНПМ определялись по Межгосударственным стандартам СНГ, например уплотняемость – МВИ 055-55-11, кажущаяся плотность необожжённого образца и объемного расширения при обжиге МВИ 055-038-10, истинная плотность МВИ 055-021-09, пористость МВИ 055-55-11, мехпрочность на сжатие МВИ 055-026-09, угар - расчетным путём, зольность по ГОСТу 11022-95.

Для ХНПМ имеют важные значения угар, уплотняемость и коэффициент стойкости (Kс). Угары ХНПМ, изготовленной на основе антрацитов Таджикистана и Украины, незначительные (см. таблица 3.8), равняются соответственно 0,12 и 0,11%, а уплотняемость в среднем составляет 4-6 сек, что соответствует ТУ-48-013-6-92 (требования ГУП ТАЛКО).

## Качественные показатели ХНПМ разных производителей

Марка массы, страна	Показатели качества												
	Кажущаяся плотность массы, кг/м <sup>3</sup>		Механическая прочность при сжатии, МПа	Пористость, %		Объемное расширение при обжиге, %	Удельное электрическое сопротивление, мкОм м	Потеря массы при обжиге, %	КТР*, X10 <sup>-6</sup> , 1/°C	Кoeff. стойкости (Kc), %	Уплотняе мость, сек	Угар, %	Содер жание зола, %
	необож женной	обож женной		общая	откры тая								
КрАз (Россия) <sup>1</sup>	1540 1500	1410 1340	22.5 15.0	22.5 25.0	18.0 20.0	1.5 1.40	74.0 80.0	3.5 9.6	3.4 3.3	-	-	-	8,0 5,0
Carbone Savoie (Франция)	1510	1360	12.0	26.0	20	1.2	60.0	10.7	3.9	-	-	-	4,5
Elkeem Carbon (Норвегия)	1600	1420	17.0	-	20.0	0.15	70.0	10.0	4.0	-	-	-	5,0
F-12SGL Carbon Group	1630	1350	5.0	-	36.0	-	-	11.0	-	-	-	-	0,5
ХНПМ (Таджикистан)	1520	1400	36.8	21.5	17.0	1,45	75.0	8.8	7,9*	5.5	6,0	0,12	3,3
ХНПМ (антрацит Донецка)	1600	1440	31.6	24.0	19.0	1.40	72.0	8.6	6,5*	6.0	4,0	0,11	3,8
ЧССР (МПХ)	-	1490	21.8	23.9	-	-	-	-	-	4.7	-	-	1,5
Япония (TP-ГРО)	-	1400	8.7	32.8	-	-	-	-	-	22.0	-	-	1,3
ФРГ	-	1390	11.2	24.7	-	-	-	-	-	5.8	-	-	6,0

\* - коэффициенты термического расширения (КТР) измерялись в интервале температур 20 -500°С  
1 - нижняя строка соответствует электрокальцинированному антрациту.

Коэффициенты стойкости, определяемые в криолит-глиноземном расплаве, также соизмеримы с другими производителями ХНПМ, исключением составляет значение  $K_c$  ХНПМ японской марки TP-IR (таблица 3.8). Масса марки TP-IR имеет низкие значения мехпрочности, что, очевидно, обусловлено превышением срока ее хранения. Эксплуатационная стойкость, оцененная по  $K_c$  в криолит-глиноземном расплаве, очень высока для японской массы. Это достигнуто, вероятно, использованием в ее составе в качестве наполнителя электрокальцинированного антрацита ( $УЭС\ 600\ Ом\cdot мм^2/м$ ) и искусственного графита.

В связи с тем, что в производстве углеродной продукции применяются различные сырьевые материалы, необходимо правильно сочетать основные принципы выбора дебета сухой шихты со свойствами наполнителя.

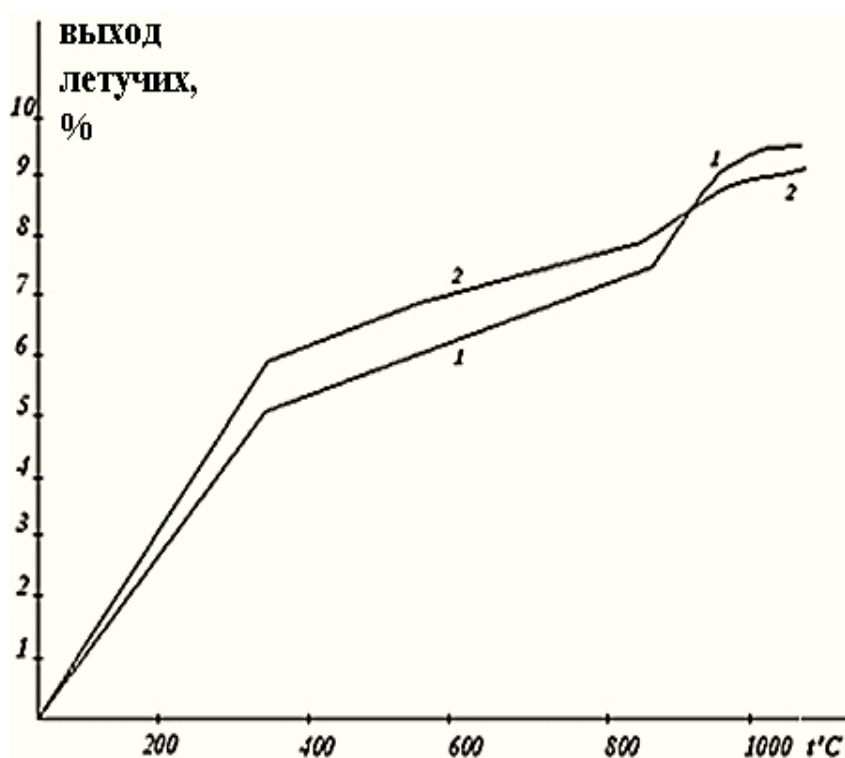
Например, рецептура ХНПМ Красноярского алюминиевого завода (КрАЗ) рассчитана на применение в качестве наполнителя термоантрацита (ТА) или электрокальцинированного антрацита (ЭКА) одинакового грансостава [3]. При этом могут быть получены ХНПМ с одинаковой уплотняемостью и расширяющейся структурой при обжиге, но с разным уровнем физико-механических свойств (таблица 1.2, Глава 1).

Как видно из таблицы 1.2, механическая прочность ЭКА ниже по сравнению с термоантрацита (ТА). Это обусловлено, по-видимому, неоднородностью наполнителя, состоящего из двух компонентов - графитированного и термоантрацита. Механическая прочность массы, изготовленной из ТА месторождения Назарайлока, гораздо выше по сравнению с ТА КрАза. По-видимому, это связано с использованием сухой шихты состоящая из 4-ех фракций наполнителя. В КрАзе используется сухая шихта, состоящая из 3-ех фракций наполнителя. Использование 4-ех фракций обеспечивает, по-видимому, более плотно-упакованную структуру массы. Этот видно и по величине общей пористости.

На рисунке 24 приведена зависимость выхода летучих веществ от температуры обжига образцов ХНПМ. Кривая 1 соответствует Назарайлокскому

антрациту, а кривая (2) Донецкому антрациту. Как видно из кривых, максимальный выход летучих веществ наблюдаются при температуре 900°C и практически заканчивается при температуре 1000°C. Это свидетельствует о том, что обжиг подины алюминиевых электролизёров набитой ХНПМ должен заканчиваться при температуре 900 - 950°C. Максимальная температура в центре подины электролизёра при завершении обжига должна быть в пределах 950°C.

Таким образом, на примере ХНПМ, полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок, сформулированы основные технологические закономерности и показано, что ее использование позволяет не только получить ХНПМ с заданными качественными характеристиками, но и регулировать структуру уплотненного и обожженного материала, добиваясь расширения при обжиге и постоянства объема при эксплуатации, а также получить массу с достаточной пластичностью (уменьшенной уплотняемостью - не более 10 сек.).



**Рисунок 24.** Зависимость выхода летучих веществ ХНПМ от температуры обжига: 1 - на основе антрацита месторождения Назарайлок; 2 - на основе антрацита месторождения Донецкого бассейна.



Срок службы алюминиевых электролизёров в основном определяется конструкцией катодного узла, качеством капитального ремонта, эксплуатационной стойкостью угольных футеровочных материалов, технологическими условиями обжига и пуска на электролиз.

Стойкость углеродистой футеровки определяется качеством углеродных блоков и межблочных швов, особенно качеством подовой массы. Наличие циркуляции жидкого алюминия в шахте электролизёра приводит к разрушению подины (особенно между блочными швами) ванны, что приводит к течи расплава.

Прокалка сырого антрацита осуществлялась в барабанной прокалочной печи при температуре 1000-1100°C. Прокаленный антрацит в основном имел сферическую форму с частицами разного размера со следующим грансоставом, %:  $\emptyset$  12 – 5 мм – 49,65;  $\emptyset$  5 – 1 мм – 32;  $\emptyset$  1 – 0 мм – 18,35 ; Состав сухой шихты, а также связующие менялись в широких пределах.

Углеродная масса приготавливалась в специальной лабораторной установке согласно пункту 3.3., Глава 3. Приготовленная масса прессовалась при нагрузке 400 кгс/ см<sup>2</sup> в глухой матрице. Опытные образцы имели высоту 40 и диаметр 60 мм. Далее образцы обжигались в печи сопротивления при температуре 1000°C согласно технологии обжига. Затем растачивались таблетки размером 20x20 мм и определялись коэффициенты линейного и объёмного расширения, а также коэффициент теплопроводности при различных температурах. Найденные величины приведены в таблице 3.9. Как видно из таблицы 3.9, приведённые параметры соизмеримы с аналогичными показателями подовых блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизёров. Однако коэффициент линейного (или объёмного) расширения ХНПМ почти в два раза больше чем у подовых блоков. Это обстоятельство играет важную роль при обжиге подины ванны в том плане, что полученная подовая масса является почти безусадочной. Другими словами, после обжига подовая масса от боковых стенок подовых блоков не отслаивается и этим обеспечивается монолитность подины электролизёра в целом.

**Примечание:** Уплотняемость характеризует время, затраченное на трамбовку ХНПМ перфоратором межблочных швов подины электролизёра.

Физические характеристики холодноабивной подовой массы [99]

Параметр	Ед. изм	Величина								
		20	50	100	150	200	250	300	350	400
Температура	°С									
Коэф. линейного расширения, $\alpha t \cdot 10^{-6}$	1/°С	7,90	8,03	8,45	8,93	9,40	9,87	10,34	10,76	11,23
Коэф. объемного расширения, $\nu t \cdot 10^{-6}$	1/°С	23,70	24,10	25,32	26,79	28,2	29,61	31,02	32,28	33,69
Коэф. теплопроводности, $\lambda$	Вт/мк	64,0	60,0	56,0	52,0	49,0	46,0	44,0	42,0	40,0

**Примечание:** количество связующего в составе шихты составляла 12,5% (по массе). При этом состав шихты антрацита равнялся, % (-15+12)мм-15; (-5+1)мм-34; (-1+0,15) мм-20; (0,15+0,074) мм-31.

Теплопроводность ХНПМ больше, чем теплопроводность подовых блоков. Это обстоятельство, по-видимому, связано с разной технологией их производства: во-первых, подовые блоки обжигаются при температуре 1200-1250<sup>0</sup>С, и, во-вторых, в состав подовых блоков входит графит. Таким образом, подовые блоки имеют совершенно иную структуру, чем ХНПМ. В состав ХНПМ (шихты) входит только антрацит. В любом случае ХНПМ сильно не отражается на тепловой баланс электролизёра при работе, так как общая площадь занимаемой подовой массой при теплообмене составляет почти 6,6% от общей площади подины электролизёра.

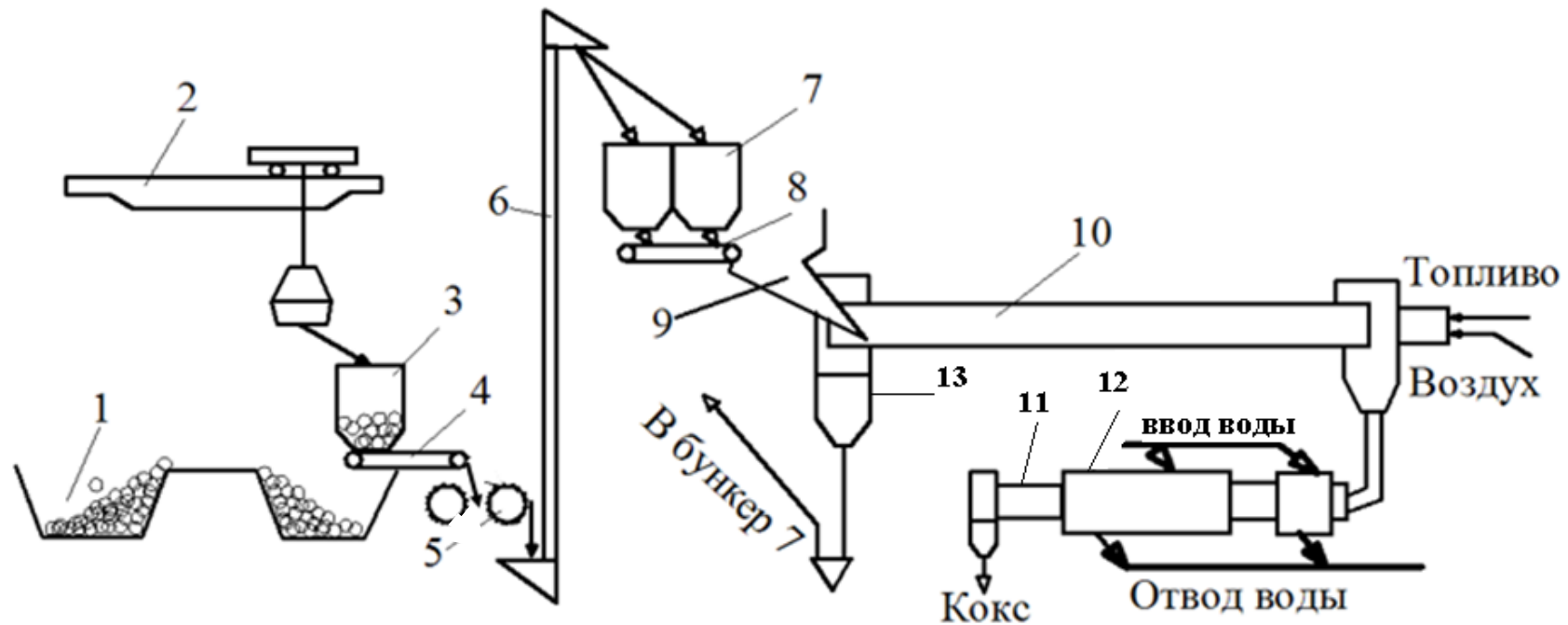
## Глава 4. ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ

### 4.1. Прокалка антрацита в промышленной прокалочной печи

Для того чтобы получить подовую массу промышленным способом, прежде всего необходимо в промышленных прокалочных печах осуществлять прокалку антрацита. Прокалка антрацита Назарайлока производилась в прокалочной печи, используемой в Государственном унитарном предприятии «Гаджикская алюминиевая компания» (ГУП ТАЛКО) с привлечением опытных прокальщиков.

Аппаратурно-технологическая схема прокалочного отделения и схематическая диаграмма зон прокаливания углеродного материала, а также температурные профили газового потока (1) и слоя антрацита (2) по длине печи приведены на рис. 25, 26. Приведённая типовая схема на рисунке 25 широко используется для прокали любого углеродного сырья, например антрацита, нефтяных коксов, каменноугольных пеков [94,100-103].

Сырой антрацит из Назарайлока поступал на склад (1) (см. рисунок 25) прокалочного участка смесильно-прессового цеха (СПЦ) производства анодов (ПА) ГУП ТАЛКО на машинах (самосвалах) и разгружался в специальные приемники – бетонированные траншеи. Для перемешивания антрацита внутри склада, а также для загрузки в приёмные бункера на складе установлены грейферные краны (2). Из приемного бункера (3) антрацит пластинчатым питателем (4) подается на валковую зубчатую дробилку (5) для предварительного дробления, где куски антрацита уменьшаются от 100-350 мм до 60-70 мм. Элеватором (6) дроблённый антрацит подается в расходные бункера (7), откуда питателем (8) через загрузочную течку (9) в «холодный» конец вращающейся печи (10). Прокалённый антрацит через перегрузочную водоохлаждаемую течку поступает в холодильник барабанного типа (11), из которого охлажденный антрацит, проходя дозатор, транспортерами и элеваторами подается в размольное отделение.



**Рисунок 25.** Аппаратурно-технологическая схема прокалочного отделения: 1. Склад кокса (антрацита), 2-грейферный кран, 3 - приёмный бункер, 4-питатель, 5 - зубчатая дробилка, 6 - элеватор, 7 - расходные бункера, 8 - питатель, 9 - загрузочная течка, 10 - вращающаяся печь, 11 - холодильник вращающийся, 12 - водяная рубашка, 13 - отходящие газы в котел утилизатор

Производительность прокалочной печи определяется формулой:

$$Q = \frac{v\mu E\pi D^2}{4},$$

где  $Q$  – производительность, т/ч;  $v$  - скорость движения антрацита в печи, м/ч;  $\mu$  – насыпной вес антрацита, т/м<sup>3</sup>;  $E$  - коэффициент заполнения;  $D$  - диаметр барабана печи, м.

Скорость движения материала в печи определяется по уравнению [94]

$$v = 105Rntg2\alpha,$$

где  $R$  - внутренний радиус печи, м;  $n$  - число оборотов барабана мин<sup>-1</sup>;  
 $\alpha$  - угол наклона барабана, град.

Время пребывания материала  $\tau$ , час, в печи определяется по формуле:

$$\tau = \frac{K_t L}{v},$$

где  $K_t$  – коэффициент трения, в среднем равный -1,3;  $L$  – рабочая длина печи, м.

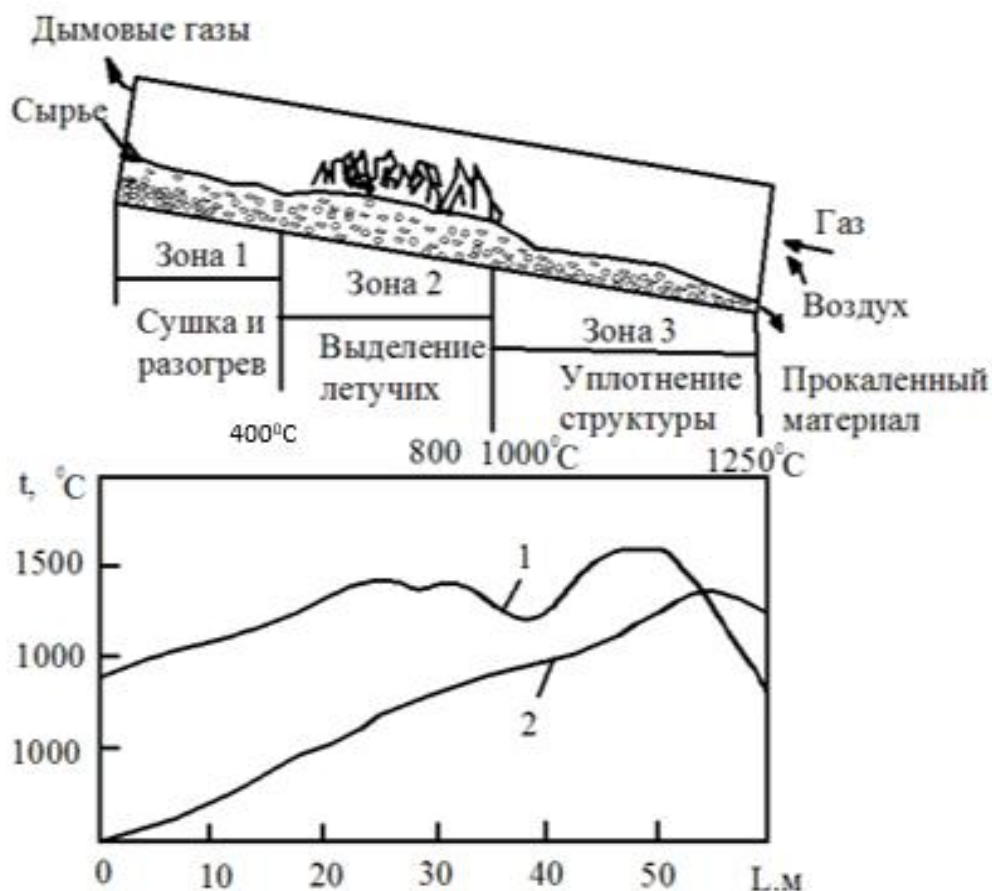
При постоянстве  $D$ ,  $n$ ,  $\alpha$ ,  $K_t$  и  $L$  производительность печи будет зависеть от насыпного веса антрацита и от коэффициента заполнения печи ( $E$ ).

Для каждого типа печей подбирают оптимальную величину заполнения барабана, чтобы исследуемый материал при продвижении в зоне прокаливания подвергался максимальному облучению от горящего факела и контактировал с раскаленными газами.

Для печи длиной 40 м и более при прокаливании антрацита или нефтяного кокса можно условно выделить три характерные зоны термических превращений материала [104] (см. рисунок 26).

Как видно из рисунка 26 первая зона соответствует сушке и разогрева материала. В процессе кальцинации нефтяных коксов (антрацитов) данная зона занимает 0,25-0,50 частей барабана кальцинатора со стороны холодного конца, а при нагреве пековых коксов около – половины объема печи, так как от сгорания летучих компонентов приход тепла крайне мал. Данный участок позволяет максимально использовать тепло топочных газов. По мере передвижения

антрацита (кокса) по этому участку влажность его уменьшается от исходный (1-10%) до нулевой.

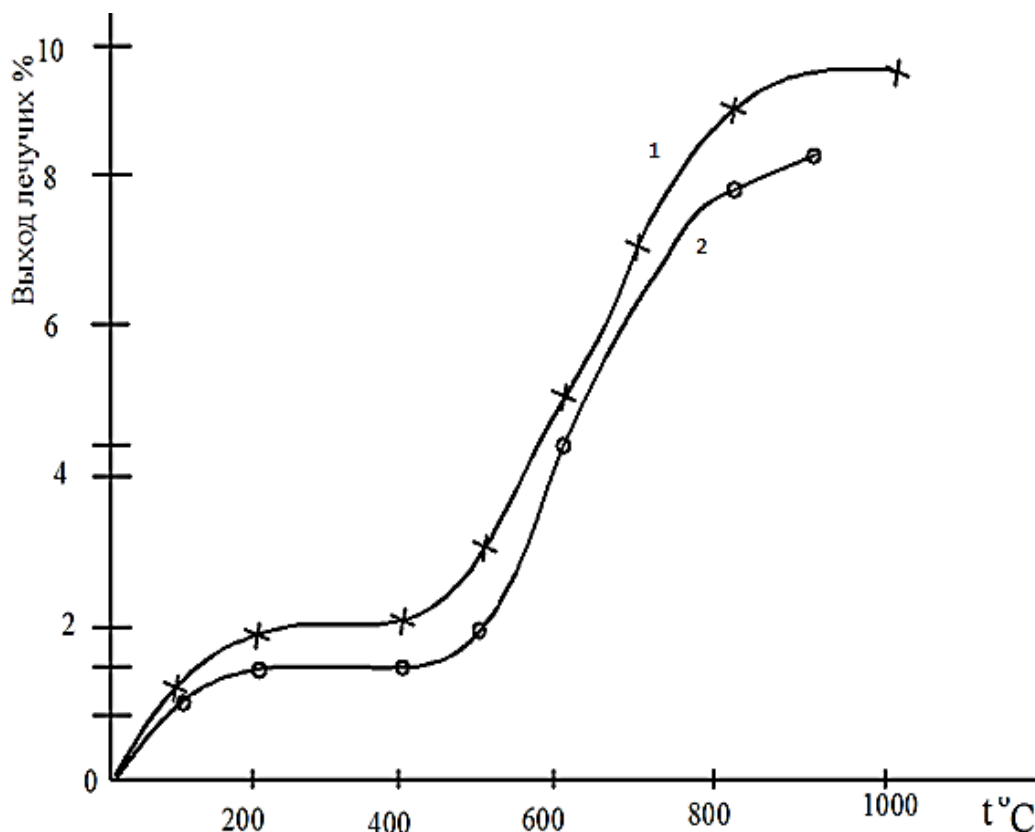


**Рисунок 26. Схематическая диаграмма зон прокаливания углеродного сырья и температурные профили газовой потока 1 и слоя материала 2 по длине печи.**

Вторая – зона выделения из антрацита летучих веществ. Эта зона имеет значительную длину при прокаливании. Как видно из рисунка 26, вторая зона ограничена температурами 400-1000°C. Скорость выделения летучих веществ в этой зоне хорошо иллюстрируется кривыми на рисунке 27.

Скорость выделения летучих веществ характеризуется сложной зависимостью от температуры - наблюдается ряд максимумов скоростей [107]. Первый максимум – при 100-200°C обусловлен испарением влаги, которая попадает в сырой кокс (антрацит), второй - испарением и дококсованием адсорбированных продуктов при 470-500°C. При дальнейшем нагревании

материала (от 500-550 до 1000<sup>0</sup>С) основными компонентами газов является СН<sub>4</sub> и водород (обнаружены также Н<sub>2</sub>С, СО<sub>2</sub>, СО); максимумы скоростей их выделения наблюдаются соответственно при температуре около 610-750<sup>0</sup>С. В дальнейшем выделение летучих веществ постепенно снижается и при 1000<sup>0</sup>С в основном завершается.



**Рисунок 27. Кривые зависимости выхода летучих веществ от температуры: 1 - антрацит Назарайлока; 2- антрацит - Ха-Ту.**

Зона уплотнения структуры или собственно прокалка – это область максимальных температур. Выделение из антрацита летучих веществ завершается, а в самом материале заканчиваются все основные физико-химические превращения и объемная усадка. Следует отметить, что наибольшая усадка соответствует максимуму выделения летучих веществ [105-106].

При исследовании использованный сырой антрацит был взят с пласта №4 в количестве 200 т и имел следующий гранулометрический и химический состав, % (по массе):

$$\emptyset > 100 \text{ мм} - 10,6; \quad \emptyset (150 - 100) \text{ мм} - 11,7; \quad \emptyset (25 - 50) \text{ мм} - 12,1;$$

$\emptyset$  (13 – 25) мм – 17,2;  $\emptyset$  (1 – 13) мм – 38,7;  $\emptyset < 1,0$  мм – 9,7%.

Зольность -2,3; S-0,19; C-91,5; H-3,5; N-1,02 летучих -9,0; объемная плотность -1400 кг/м<sup>3</sup>.

Прокалка сырого антрацита осуществлялась в прокалочной печи при разных скоростях вращения: 0,70; 1,06; 1,4; 2,10 об/мин. Прокалочная печь имела длину 45 м и диаметром 3 м. уголь наклона составлял 1,5<sup>0</sup>. После прокалки антрацит в основном имел сферическую форму с частицами разного размера, но не более 20 мм, со следующим грансоставом, %:  $\emptyset$  (12-5) мм-49,65;  $\emptyset$  (5-1) мм-32,0;  $\emptyset$  (1-0)мм -18,35.

Следует отметить, что сырой антрацит, попадая в зону высоких температур, разбивается на мелкие частицы. В процессе прокалки температура горячей зоны печи поднималась выше 1300<sup>0</sup>С. Далее посредством регулирования газа температура поддерживалась в пределах 1200-1250<sup>0</sup>С.

В таблице 4.1 приведен химический состав, удельное электросопротивление (УЭС) и истинная плотность прокалённого антрацита в зависимости от скорости вращения печи. Загрузка антрацита в печь составляла 5,5-6,0 т/час. Из таблицы 4.1 видно, что после прокалки антрацит - диэлектрик превращается в токопроводящий материал. Его УЭС в среднем составляло 1216 Ом·мм<sup>2</sup>/м. Так же отмечалось резкое уменьшение содержания летучих компонентов и повышение истинной плотности. При прокалке несколько возрастает содержание золы и уменьшается содержание серы. Последние обстоятельства характерны для всех видов антрацитов.

При заданной загрузке наилучшие показатели качества прокаленного антрацита обеспечиваются при скорости вращения печи 1,06 об/мин и температуре 1300<sup>0</sup>С. На практике держать температуру в печи 1300<sup>0</sup>С и более приводит к быстрому разрушению футеровки. При этом срок службы уменьшается. Целесообразно для получения ХНПМ температуру прокалки антрацита в промышленной печи держать в пределах 1000-1100<sup>0</sup>С.



Скорости вращения печи в пределах 2,1 об/мин не обеспечивают должного качества; антрацит не успевает прокалиться до конца, и его первичная структура остаётся незавершённой.

Таблица 4.1

Зависимость показателей качества антрацита месторождения Назарайлок от режима работы прокалочной печи

Скорость вращения печи, об/мин	Температура горячей зоны печи, °С	Температура отходящих газов, °С	УЭС, Ом мм <sup>2</sup> /м	Зола, %	Летучие, %	Сера, %	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>
1,06	1280-1310	770-780	1150,0	4,50	1,56	0,16	1740
1,40	1250-1290	760-780	1200,0	3,52	2,24	0,18	1720
2,1	1250-1300	770-780	1350,0	3,22	2,56	0,27	1700
В среднем:			1237	3,71	2,10	0,195	1727
По ТИ 48-0126-50-37-01			не >1300,0	не >6,00	не нормируется	не >1,00	не <1749

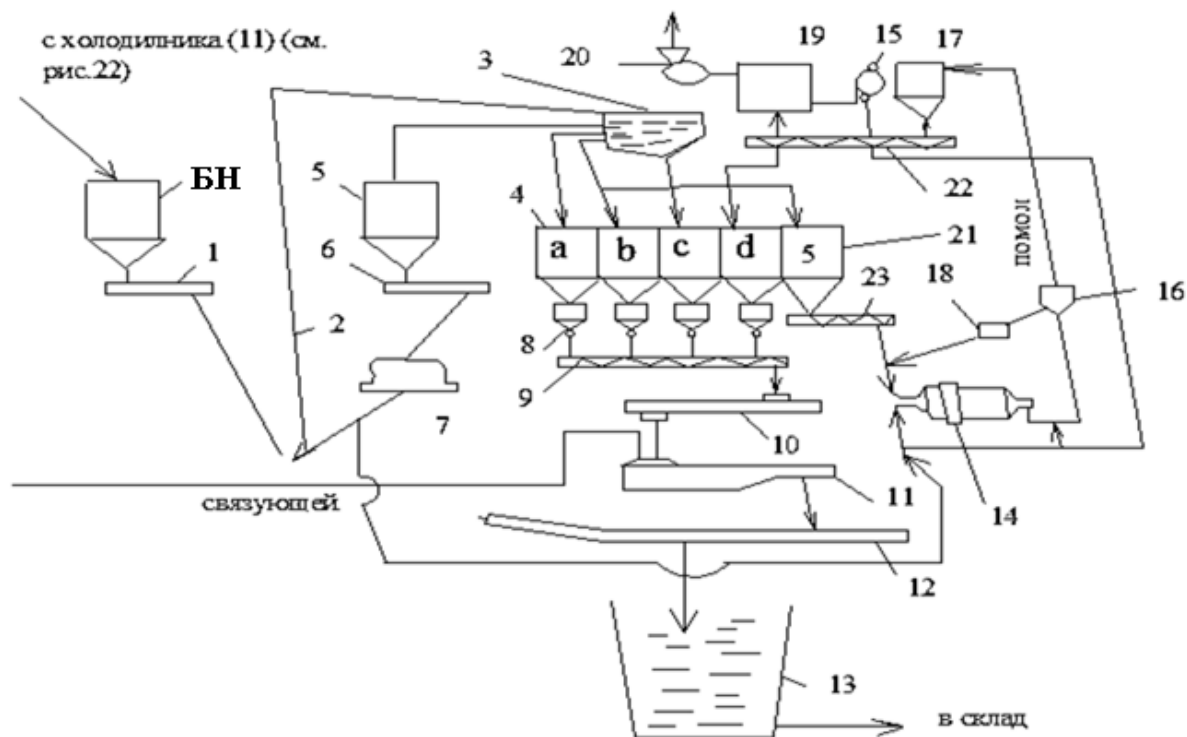
#### 4.2. Технология промышленного способа производства холоднонабивной подовой массы и её качественные показатели

Ранее в ГУП ТАЛКО холоднонабивную подовую массу (ХНПМ) получали из антрацита Украины (г. Запорожье) [97], а с 2003 г. на основе этой технологии производилась ХНПМ, используя антрацит месторождения Назарайлок, согласно технологической инструкции ТИ 48-0126-50-06-04 «Приготовление массы антрацитовой подовой холодно - набивной». Для этой цели использовалось оборудование и технологические линии, предназначенные для производства анодов (ПА).

Предварительно прокалённый антрацит после охлаждения в холодильнике (11) (см. рисунок 25) поступает в размольно-смесительное отделение (СПЦ) (см. рис.28) прямо в приемный бункер или бункер - накопитель (БН). Далее материал с помощью шенка-дозатора (1) поступает на элеватор (2) и оттуда антрацит попадает в грохот (3). После грохочения материал поступает в сортовые бункеры (4) по фракциям; (-12+5); (-5+1); (1+0,15); (-0,15+0,074) мм. Частицы размером более 12 мм с грохота поступают в бункер (5), и далее посредством шнек-дозатора (6) антрацит измельчается валковой дробилкой (7) и поступает на элеватор (2).

С сортовых бункеров (4), антрацит через дозаторы (8) поступает в шнек предварительного смешивания и нагрева (9) до температуры 60-70<sup>0</sup>С. Образовавшаяся шихта нагревается до температуры 160-170<sup>0</sup>С в шнек-смесителе (10) в течение 10-15 мин и поступает в смеситель «БУСС» (11). Одновременно в смеситель «БУСС» подается предварительно нагретое до температуры 160-170<sup>0</sup>С связующее (пек+поглолительное масло). Рабочее колесо смесителя «БУСС» совершает вращательно-поступательное движение и общее время перемешивания составляет от 8,0 до 10 мин. Перемешивание осуществляется 2 - ступенчато. Температура в смесителе «БУСС» во время 1-ой ступени поддерживается в пределах 100-120<sup>0</sup>С. Подовая масса, образовавшаяся после смесителя «БУСС», поступает во вторую ступень смесителя «БУСС», где температура поддерживается в пределах 70-80<sup>0</sup>С. Затем масса попадает в шнековый питатель (12) и далее загружается в специальные контейнеры (13). Контейнеры вывозятся в склад для хранения и отбора проб с целью определения физико-химических и физико-механических свойств на предмет пригодности их в качестве набоечного материала. После чего контейнер с ХНПМ направляется в цех капитального ремонта электролизёров.

Для получения качественной ХНПМ важную роль играет самая мелкая фракция (шаровой помол) с размерами частиц <0,074 мм, которую получают в шаровой мельнице. Представляет интерес рассмотреть схему, по которой в СПЦ ГУП ТАЛКо получают шаровой помол ( рисунок 28).



**Рисунок 28. Транспортно-технологическая схема отделения производства ХНПМ:** БН – бункер накопитель, 1-шnek дозатор, 2-элеватор, 3-грохот, 4-сортовые бункеры, 5-бункеры, 6-шnek-питатель, 7-валковая дробилка, 8-дозаторы сортовых бункеров, 9-шnek предварительного нагрева, 10-шnek-питатель разогрева шихты, 11- смеситель «БУСС», 12-шnek выгрузки подовой массы, 13- контейнер, 14-шаровая мельница, 15 и 20 вентиляторы, 16-сеператор, 17-циклон, 18-измеритель потока, 19-фильтр, 21- отдельный бункер, 22-23 питатели-шнековые.

Для приготовления тонкого помола (-0,15+0,074) используют материал из бункера (5) (см. рисунок 27), набранный с самой верхней части грохота (3). Шаровая мельница (14) измельчает частицы до фракции +0,074мм и менее -0,074 мм. Измельчённый до пылевой фракции антрацит захватывается воздушным потоком, создаваемым вентилятором (15), и направляется в сепаратор (16) с целью разделения крупных частиц от помола. Крупные частицы заново возвращаются на измельчение в шаровую мельницу через измеритель потока (18), а мелкие частицы направляются в сортовой бункер (-0,15+0,074) мм.

Помол проходит через циклон (17), далее самые мелкие частицы, удерживаясь на фильтре (19), после встряхивания возвращаются в сортовой бункер шарового помола. Очищенный воздух вентилятором (20) выбрасывается в атмосферу.

Как известно, в процессе подготовки шихтового материала выделяется много пыли. Поэтому предусмотрена система аспирации, посредством которой вся пыль отсасывается и направляется в отдельный бункер (21) (см. рис. 28) и питатели (22), (23). С помощью этих питателей угольная пыль возвращается в сортовой бункер (-0,15+0,074)мм.

На наш взгляд, так же представляет интерес кратко рассмотреть технологию изготовления связующего. Общий вид этой схемы приведён на рис. 29, из которого видно, что этот процесс состоит из участков пекоподготовки и поглотительного масла [102].



**Рисунок 29. Технологическая схема подготовки связующего**

Расчетное количество компонентов приведено в Приложениях.

Цистерну с пеком предварительно электрически нагревают до температуры  $90^{\circ}\text{C}$ , который затем перекачивается в прямку. После дополнительного нагрева паром ( $100-120^{\circ}\text{C}$ ) жидкий пек насосами перекачивают в баки – хранилища. В баках–хранилищах пек насосами циркулируют и нагревают паром до  $170-180^{\circ}\text{C}$ . После чего сильно жидкотекучий пек в расчётном количестве с помощью насосов подается в емкость-смеситель и одновременно в эту же емкость направляется расчетное количество поглотительного масла с температурой  $90-100^{\circ}\text{C}$ . Далее в емкости-смесители оба компонента тщательно перемешиваются насосом при температуре  $170-180^{\circ}\text{C}$ . После чего разогретое связующее насосом подается в смеситель «БУСС».

Прокалка сырого антрацита осуществляется при скорости вращения печи  $1,06$  об/мин; температура прокаливания равнялась в среднем  $1000-1100^{\circ}\text{C}$ ; производительность печи составляла  $9-10$  т/час. Прокалённый антрацит выходил из холодильника с температурой  $50-55^{\circ}\text{C}$ . Из этого прокаленного антрацита и заранее приготовленного связующего получали ХНПМ.

#### **4.3. Расчет дебета сухой шихты и динамика показателей качества ХНПМ полученного промышленным способом [107]**

Рецептура полученного ХНПМ на пилотной установке была изложена в главе 3, разделе 3.5. Оптимальный состав шихты и количество добавляемого связующего были следующие: % (по массе)  $(-12+5)\text{мм}-14\pm 2\%$ ;  $(-5+1)\text{мм}-34\pm 2\%$ ;  $(-1+0,15)\text{мм}-19\pm 2\%$ ;  $(-0,15+0,074)\text{мм}-32\pm 1\%$ , в том числе  $< 0,074$  мм –  $23\pm 0,00\%$

Содержания связующего  $(12-13)\%$ , состояло из:

пека –  $(53\pm 2)\%$ ; поглотительного масла –  $(47\pm 2)\%$ .

Температура смешивания пека и поглотительного масла в пределах  $- 160-180^{\circ}\text{C}$ . Температура в смесителе «БУСС» при перемешивании шихты со связующим  $170\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Температура ХНПМ в контейнере при заполнении  $- 70-80^{\circ}\text{C}$ .

Дебет сухой шихты рассчитывали согласно методик [108-109], а контроль работы дозаторов по фракциям производился согласно [110].

Расчет дебита сухой шихты в процессе производства ХНПМ приведен в таблице 4.2. Было получено 200 т ХНПМ, которую разместили в контейнерах ёмкостью по 2,5 т каждый. Контроль качества ХНПМ производился в каждом контейнере. Результаты расчетов приведены в таблице 4.3.

Как видно из таблицы 4.3, ХНПМ в некоторых контейнерах по качеству, особенно по уплотняемости и механической прочности, не соответствует нормам принятым согласно ТИ-48-0126-50-06-04 и [110,111] «Физико-механические показатели качества подовой массы».

Испытание проводились согласно ТУ-48-0132-06-62 [112]. Масса должна быть однородной по своему составу загрязнения и посторонние примеси не допускается.

Отклонение параметров качества от принятых норм связаны с точностью работы дозаторов оборудования, системы автоматического контроля в производственных условиях, а также от целостности сеток грохота, обеспечивающих чистоту фракции при подготовке шихты. Немаловажную роль играет количество добавляемого связующего. Подача материала определённой дозой по фракциям с сортовых бункеров для приготовления шихты, а также расход связующего осуществлялись с помощью программатора WI-930 (контроллера), производимого компанией «KUMERA» (Финляндия и США). Погрешность дозировки составляла 0,50%.

Из приготовленных ХНПМ, соответствующих по качеству согласно ТУ-48-0136-06-92, были набиты межблочные швы подины, а также накатаны «подушки» 300 электролизёров.

Расчет дебета сухой шихты для регулирования составов фракции

Размер ячеек, мм	Чистота фракций, %								Заданный дебет шихты, %				Полученный дебет шихты, %
	96,5		89,8		69		50		12±3	35±2	13±4	40±3	
	г	%	г	%	г	%	г	%					
12-10	110	35,4	25	9,4					11.6	3.3			14.9
4,7	190	61,1											
1,65	11	35	180	67.4	3.0	1.0			0.4	23.6	0.1		34.4
0,83										7.9	2.4		
0,3										0.2	6.4	1.2	17.3
0,15											2.4	6.8	
0,074											1.0	8.0	33.4
-0,074											0.4	24.0	
Z													

Таблица 4.3

Динамика производства и анализ ХНПМ, полученной на основе антрацита Назарайлока

№ контейнера	Мех. прочность, кгс/см <sup>2</sup> не < 230	Пористость, 20-25%	Уплотняемость, 1- 10	Угар, не > 8%	Объемное изменение, 0,5-3,5%	Зола Не > 6,0%	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup> не < 1350	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup> не < 1750
1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	259	22,2	5				1400	1800
216	274	21,3	12				1400	1780
172	220	20,0	6				1440	1800
71	201	24,0	7				1390	1830
56	232	21,9	4	10,10	2,07	12,63	1390	1780
28	288	21,8	3				1400	1790
234	254	23,5	10				1370	1790
51	258	22,7	11				1390	1800
156	271	21,2	6				1410	1790
76	255	21,8	5	7,30	1,47	7,41	1400	1790
122	250	21,2	4				1410	1790
152	213	26,7	18				1340	1830
55	250	24,1	8				1380	1820



Продолжение таблицы 4.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
21	176	25,9	9				1400	1890
105	268	22,9	10	5,99	3,19	9,53	1380	1790
222	234	23,2	11				1360	1770
209	230	23,2	8				1390	1810
202	245	22,9	7				1380	1790
18	248	24,0	4				1390	1840
63	240	22,1	15	8,62	1,89	10,20	1410	1810
119	259	23,2	10				1390	1810
123	230	24,6	6				1380	1836
31	268	24,6	9				1410	1870
217	279	24,4	12				1360	1800
340	252	23,9	8	8,00	0,72	10,45	1370	1800
158	298	24,4	7				1360	1800
175	276	23,6	6				1360	1780
191	275	23,4	8				1370	1790
15	302	22,5	12				1410	1820
143	290	22,8	7	8,70	2,60	10,10	1390	1800

Продолжение таблицы 4.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
82	245	23,2	10				1350	1760
181	212	24,3	8				1370	1810
91	242	22,7	6				1360	1760
230	238	22,1	10				1410	1810
212	243	21,8	5	6,50	0,43	13,86	1400	1790
148	230	22,0	9				1420	1820
96	209	23,8	8				1380	1810
218	246	22,6	4				1370	1770
78	215	23,9	14				1370	1800
19	251	22,5	3	6,80	1,96	9,38	1380	1780
204	198	24,3	2				1370	1810
97	155	24,6	10				1350	1790
238	151	24,3	5				1370	1810
1	175	25,0	6				1350	1800
203	255	22,1	8	9,79	2,27	8,83	1410	1810
178	181	23,7	20				1420	1860
227	281	22,8	7				1390	1800
149	245	22,4	10				1420	1830
76	248	22,3	9				1430	1840
110	153	23,5	20				1430	1870

#### **4.4. Технологические параметры и технико-экономические показатели электролизёров подина которых набито ХНПМ, полученной на основе антрацита месторождение Назарайлок**

Электролизёры подбирались в процессе капитального ремонта. Обычно капитальный ремонт ванн завершается набойкой межблочных швов подины электролизёра холоднонабивной массой. Набойка осуществляется перфоратором по слоям при давлении сжатого воздуха не ниже 0,5Мпа (5,0 кгс/см<sup>2</sup>). Следует отметить, что подина состоит из отдельных углеграфитовых блоков разной длины зависимости от размера шахты электролизёра. Подовые блоки тоже изготавливаются из антрацита, но в качестве связующего добавляется только пек каменноугольного. В состав шихты подовых блоков добавляют графит из расчета 30-50% (по массе).

Высота и ширина каждого блока соответственно составляют (400x550) мм.

Капитальный ремонт ванн осуществлялся в цехе капитального ремонта электролизёров (ЦКРЭ) ГУП ТалКо. После капитального ремонта, катодное устройства электролизёра транспортируется в электролизный корпус и закрепляется на своем месте (гнезде). После чего, перфоратором набивается последний слой ХНПМ. Таким образом, образуется единая плоскость рабочей поверхности подины (катода электролизёра).

Перед началом обжига подины, поверхность последней засыпается слоем (2,5-3,0) см семечкой (пересыпочный коксовый материал) с величиной зерна (1-3) мм [112]. Этот прием создает определенное сопротивление прохождению тока при обжиге, чтобы подина нагревалась равномерно. В процесс обжига набитая ХНПМ коксуется и с подовыми блоками связываясь создадут монолитность. В итоге подина, будет проводить хорошо электрический ток с одной стороны, а с другой стороны химически стойкой по отношению криолитглинозёмного расплава.

В таблице 4.4 приведены технологические и ТЭП опытных электролизёров, подина которых набито ХНПМ полученного на основе антрацита месторождения Назарайлок.

Таблица 4.4

Технологические и ТЭП электролизёров, подина которых набита ХНПМ  
полученного на основе антрацита Назарайлок

Номер ванны	Срок службы ванны, мес.	Сила тока, кА	Напряже ние на ванне, В	Перепад напряже ния в подине, В	Вых од по току, %	Уровни, см		Производительность в сутки, кг
						Металла.	Электрлита.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
101	10,7	173,0	4,20	0,350	86,54	34,0	16,0	1206,7
111	4,2		4,18	0,345	89,71	35,0	16,5	1250,9
108	6,6		4,15	0,342	87,56	33,5	16,8	1220,9
202	3,6	173,0	4,18	0,340	88,63	34,2	16,3	1235,8
211	11,3		4,21	0,350	87,92	33,8	17,6	1225,7
294	6,4		4,20	0,346	86,48	34,0	17,0	1205,8
398	3,5	172,8	4,21	0,350	85,15	33,5	18,8	1185,9
323	4,6		4,22	0,352	86,00	34,5	16,5	1197,8
311	2,4		4,20	0,355	85,65	33,6	17,2	1193,0
404	6,4	172,8	4,18	0,348	90,15	34,0	16,5	1253,5
427	3,2		4,15	0,345	89,25	33,5	17,0	1243,0
482	12,0		4,21	0,351	88,55	34,0	18,7	1233,3
592	7,1	158,0	4,20	0,350	88,00	33,5	17,2	1120,7
518	5,1		4,16	0,348	86,05	33,8	18,9	1095,2
517	6,7		4,22	0,340	87,15	34,0	16,0	1109,2
609	7,1	158,0	4,17	0,346	88,83	34,2	16,3	1148,0
611	5,1		4,25	0,352	90,15	34,5	16,5	1147,4
683	6,7		4,19	0,348	87,56	34,7	17,8	1114,3
790	3,0	157,8	4,22	0,350	89,40	32,8	17,5	1137,0
792	6,9		4,25	0,345	87,45	33,2	16,4	1111,6
716	4,3		4,15	0,340	88,25	34,7	16,5	1122,4
811	3,4	157,8	4,25	0,348	90,05	35,2	15,0	1144,7
828	7,6		4,20	0,360	87,10	34,5	16,2	1107,8
842	8,2		4,18	0,354	88,22	34,0	16,5	1121,8
996	3,5	168,0	4,22	0,352	86,91	33,6	18,8	1176,7
915	6,9		4,20	0,350	89,50	34,0	16,0	1211,9
923	4,6		4,15	0,348	87,30	35,0	16,2	1182,1
1006	3,5	168,0	4,18	0,350	87,8	34,5	18,0	1188,8
1019	7,0		4,21	0,352	88,2	33,8	17,2	1194,3
1022	7,5		4,16	0,360	87,8	35,0	16,5	1188,8

Как видно из таблицы 4.4, все параметры соответствуют нормам, принятым в технологических инструкциях по обжигу, пуску и эксплуатации алюминиевых электролизёров с обожжёнными анодами, работающими на проектные силы тока 160 и 175 кА. [113-114]

Следует отметить, что в таблице 4.4 приведены реальные токи, при которых работали электролизёры. Что касается перепадов напряжения в подине ванн, то по норме оно должно быть не более 350 мВ, а на самом деле, для некоторых электролизёров превышают от 2 до 10 мВ. Приведенная разница (2-10 мВ) связана с точностью замера и лежит в пределах допуска  $\pm 10,0$  мВ.

Для электролизёров типа С-160 и С-175 проектом предусмотрен средний выход по току 89,0%, однако в некоторых опытных ваннах выход по току чуть ниже по сравнению с проектными данными. Это обстоятельство связано ещё с несформированной формой рабочего пространства в шахте электролизёра, с одной стороны, а с другой стороны, криолитовые отношения (КО) превышали значение 2,9, тогда как по проекту предусмотрены  $КО = 2,6-2,8$ .

## Выводы

1. На основе проведения химического и спектрального анализа антрацитов и их золы месторождения Назарайлок можно утверждать, что участки «Шикорхона» и «Кафтархона» в структурном отношении идентичны (пласты №№ 4, 6). Показано, что в состав золы антрацитов входят макропримеси  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и микропримеси  $Sr$ ,  $Pb$ ,  $As$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$  и др.
2. Термографическим, рентгенографическим, ЭПР и ИК - спектроскопическими методами изучены предел температуры выхода летучих веществ из состава антрацита, уплотнение межслоевых расстояний, возрастание локализации  $\pi$  – электронов, а также молекулярная структура антрацита пригодного для производства холодноабивной подовой массы. Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ), термообработанного антрацита ( $1000^\circ C$ ) уменьшился с 0,357 до 0,347 нм, концентрация парамагнитных центров увеличивался с  $3,7 \cdot 10^{15}$  до  $1,0 \cdot 10^{18}$  спин/мг. В исходном антраците обнаружены полосы поглощения интенсивностью ( $\nu \cdot cm^{-1}$ ); ароматических  $C=C$ -групп (1500-1600),  $C-H$  связей (3300-3400) в алкильных  $CH_2$ -и  $CH_3$  группах, а при термообработке в структуре антрацита происходят существенные изменения, расщепление  $CH_x$  и  $CH$  групп, сопровождающийся потерей водорода.
3. Изучена кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита и определена кажущаяся энергия активация процесса, что составляет  $\sim 29,0$  кДж/моль
4. В промышленной барабанной печи кальцинацию сырого антрацита необходимо проводить при температуре  $1000-1100^\circ C$ , со скоростью вращения печи 1,06 об/мин, с углом наклона печи  $1,5^\circ$ ; загрузку проводить в количестве 5-6 т/час.
5. Для получения ХНПМ заданного свойства оптимальным составом шихты должно быть, % (по массе):  $(-12+5)mm-14 \pm 2$ ;  $(-5+1)mm-34 \pm 2$ ;  $(-1+0,15)mm-$

19±2; (-0,15+0,074)мм-32±1, в том числе менее 0,074мм-23,0%. Содержание связующего необходимо держать в пределах 12-13% (по массе).

6. В промышленном действующем оборудовании ГУП ТалКо получена ХНПМ отвечающим требованиям технологической инструкции ТИ 48-0128-50-60-04; этой массой были набиты межблочные швы 19 электролизёров. Технологические параметры опытных электролизёров соответствовали рядовым.
7. Экономический эффект от внедрения антрацита Назарайлок в ГУП «ТалКо» при капитальном ремонте с одного электролизёра составлял 14783 сомони (акт внедрения прилагается в диссертации).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ёров, З.Ё. Минерально-сырьевая база химико-металлургической промышленности Таджикистан / З.Ё. Ёров, Ш.О. Кабиров, А. Муродиён, Н.М. Сироджев. -Душанбе. Изд-во «Мега Басым», Стамбул, Турция,-2012.-413 с.
2. Мельцер, В.З. Городские хозяйства и экология/ М.: 1996. №3.-с.25
3. Передерий, М.А. Антрацит как сырьё для получения сорбционных материалов для различных направлений использования / М.А. Передерий, Ю.И. Кураков, В.С. Самофалов // 2-я международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология».-М.:2003.-с.170.
4. Самофалов, В.С. Антрацитовые фильтранты / В.С. Самофалов, М.А., Передерий, Ю.И. Кураков // Изв. вузов. Сев. Кавк. регион. Естеств. науки.- М.:2004. №1-с.92-102.
5. Передерий М.А.//ХТТ.-2005. №1.-с.76
6. Муродиён, А. «О возможности использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве холодно-набивной подовой массы алюминиевых электролизеров» / А. Муродиён, Н.М. Сироджев, Б.С. Азизов, П. Муродиён // Материалы Респуб. Научно-практ. Конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им. акад. М.С, Осими, г. Душанбе, - 2009. с.156-159.
7. Егоров, А.И. Петрографические типы антрацитов среднего карбона Восточного Донбасса / А.И. Егоров, М.Н. Егоров. // Ученые записки Ростовского университета, 1959, вып. 8.-с.24-29.
8. Сарбеева, М.К. Отражательная способность микрокомпонентов углей метаморфического ряда / М.К. Сарбеева, Н.М. Крылова. // В кн.: Вопросы метаморфизма углей и генезиса вмещающих пород. – Л.: Наука, 1968.-с.87-106.
9. Вырович, Г.П. К вопросу связи петрографических типов антрацитов Донецкого бассейна с генетическими типами углей. // Химия твердого топлива.-1967. №6. С. 46-50.



10. Вольнова, Л.С., Определение генетического типа антрацитов по показателю анизотропии отражения витринита / Л.С. Вольнова, Г.П. Вырвич, И.В. Еремин, В.П. Иванов, А.С.Малолетнев // Химия твердого топлива.-1980-.№3. –с.7-12.
11. Маценко, Г.П. Петрографическая характеристика генетических типов донецких антрацитов, применяемых для производства электродных термоантрацитов. В кн.: Пути совершенствования технологии электроугольного производства. Тез. доклад. всесоюзн. научно-тех. сов.-М.: Информэлектро, -1982.-с.24-25.
12. Геология месторождение угля и горючих сланцев СССР.-М.: Изд. литература по геохимии и охране недр, 1963.-1210с.
13. ГОСТ 12113-77. Угли бурые, каменные, антрациты и твердые рассеяние органические вещества. Метод определения показателей отражения. –М.: Изд-во стандартов, 1979.-20с.
14. Татевский, В.М. химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах.-М.: Изд-во МГУ, 1953.-319с.
15. Манина, Т.С. Получение и исследование высокопористых углеродных сорбентов на основе естественно окисленных углей Кузбасса. Дисс. на соискание уч. ст. к.х.н., Камерово, 2013.
16. Броновец Т.М., Шуляковская Л.С., Тейхман А.Л., Еремин И.В.//ХТТ.-2005.№1.-С. 4.
17. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.М. Клушин // М.: Metallurgy. -2000.-352 с.
18. Активные угли. Каталог. Черкассы. Изд. НИИТЭХИМ. 1990.23с.
19. Передерий М.А. Сорбционные материалы на основе ископаемых углей.//ХТТ.-2000. №1.-С.35.
20. Вергазова Г.Д., Баранцев А.Г., Савинов В.И.// Цветные металлы.-2001.№3.
21. Вергазова Г.Д.// Цветные металлы. 2001. №9-10. С.62-65.
22. Третьякова Е.П. и др. // ХТТ. 1988. №6-С.121-127.
23. Дынкин, М.Е. Причины прорывов металла из алюминиевых электролизёров в период пуска и пути их устранения // М.Е. Дынкин, В.Я. Никитин, А.Е. Баженов и др. - Цветная металлургия, №21, 1981, с. 22-25.

24. Горбанева, Л.Е. О свойствах холодно-набивной подовой массы для алюминиевых электролизёров / Л.Е. Горбанева, Э.М. Бабенко, В.В. Ситникова // Сб. науч. трудов, производство электродной продукции НИИ Графит, М.: - 1984. с.52-56.
25. Бочкарева, К.И., Осташевская Н.С. Исследование вещественно-петрографического свойства антрацитов Горловского бассейна / в кн.; исследование каменных углей Сибири. Новосибирск, «Наука» Сиб. отд., 1974.
26. Горбанева, Л.В. Исследование по разработке требований к антрацитам как сырьё для электродных изделий / Л.В. Горбанева, В.Н. Бекасова, Н.Ф. Кондрашенкова // сб. научн. трудов, производства углеродных материалов НИИ графит, М.: 1980, с.54-61.
27. Кураков, Ю.И. Диссертация на соискание уч. ст. докт. техн. наук, М.: 2005, - 260с.
28. Осташевская, Н.С. Изменение свойств антрацитов Горловского бассейна при термической обработке / Н.С. Осташевская, Е.Н. Лоскутова, К.И. Бочкарева // Совершенствование технологии и улучшение качества продукции. Тр. ГОСНИИЭП, вып. 7, Челябинск, -1957, -с.146-152.
29. Посыльный, В.Я., Антрациты восточного Донбасса / В.Я. Посыльный, В.В. Шип-Стафурич // Ростов –на-Дону: Ростовское кн.изд, 1971-70с.
30. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. –М.: изд. литературы по геологии и охране недр, 1963.-1210с.
31. Веселовский, В.С. Истинные горючие ископаемые. -М.: Госгеолтехизтад, 1951, -335 с.
32. Болдырев, А.К. Рентгенометрическое исследование шунгита, антрацита и каменного угля / А.К. Болдырев, А.К. Болдырев, Г.А. Ковалев // Записки Ленингр. горного института. Вып. 2.-1937, №10.-С.21.
33. Седлеский, И.Л. Рентгенография углей//Сов. Геология.-1936, №6-с.12.
34. Кумпан, А.С. О кристаллической фазе в углях//ДАН новая серия. Том XI. №8, 1945. с.64
35. Biscoc J. Warren B. Journ Appl. Phys., 1942.v13.p 364.

36. Ван Кревлен, Д.В. Наука об угле / Д.В. Ван Кревлен, Ж. Шуер // Наука об угле.-М.: Геогортехиздат. 1960. -303с.
37. Techmyller M. und R Die stoffische und structurally metamorphose der kohle. Sonderabdruck aus der Geol. Rundschau. B. 42. №2. 1954. –s.37.
38. Посильный, В.Я. Основные направления нетопливного использования антрацитов. –В кн.: Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное рациональное использование в народном хозяйстве: тез. докл. 12-го Всесоюзного угольного совещания.-Ростов-на –Дону, 1981. ч.1. – С.288-289.
39. Кн.: геолого-углехимическая карта Донецкого бассейна. Справочник по качественной характеристики антрацитовых шахтепластов. М.; Углетехиздат, вып. 12, 1952.-148с.
40. Аммосов, И.И. Промышленно-генетическая классификация углей СССР / И.И., Аммосов, Б.Г. Бабашкин и др. // Основы классификации.-М.: Наука, 1964-176с.
41. Вальц, И.Е. Основные принципы вещественно-петрографической классификации углей / И.Е. Вальц, А.И. Гинзбург, Н.М. Крылова // Химия твердого топлива. -1968, №3.-С.9-29.
42. Тимофеев, П.П. Принципы построения генетической классификации гумусовых углей / П.П. Тимофеев, Л.И. Боголюбова, В.С. Яблоков // Изв. АН СССР, сер. Геология, 1962. №2. –С88-95.
43. Еремин И.В. Пути расширения сырьевых ресурсов антрацитов, пригодных для электродного производства / И.В. Еремин, В.П. Иванов // Химия твердого топлива.-1975.№2-с.3-12.
44. Посыльный, В.Я. Антрациты Восточного Донбасса Ростов-на-Дону / В.Я. Посыльный В.В. Шип-Стафурин // Ростовиздат, 1971. 71с
45. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе.- М.: Аспект Пресс, 1997.-718с
46. Селезнев, А.Н. Углеродистое сырьё для электродной промышленности. -М.: Профиздат, 2000.-256с

47. Фиалков, А.С. Межмолекулярное взаимодействие в композиции саже – каменноугольный пек / А.С. Фиалков, Л.С. Тянь // Докл. АН СССР, 1973.т.208, №9,10.-с.912.
48. Селезнев А.Н. Проблемы сырьевой базы электродной промышленности / А.Н. Селезнев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков // ХТТ.-1999.№4.-с.64-68.
49. Селезнев, А.Н. Электродное производства сегодня / А.Н. Селезнев, Н.Н. Шипков // Цветные металлы.-1996, №12.-с.48-49
50. Тимофеев, П.П. К вопросу о связи генетических типов углей с обстановками осадконакопления // Известия АН СССР, серия геологическая, 1952. №5.-С.60-74.
51. Посыльный, В.Я. Влияние генетических особенностей на физические свойства антрацитов. // Материалы по геологии и разведке углей Донбасса.-М.: Недра, 1969.-С 40-48.
52. Гюлмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюлмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун // М.: МГГУ, 2003.-556
53. Артемов А.В. Изменение молекулярной структуры и свойств антрацитов в процессе регионального метаморфизма / А.В. Артемов, Т.Ф. Пересунко // ХТТ, №3, 1975. –с.35-41.
54. Бакульская, Т.И. Высокмолекулярное соединение / Т.И. Бакульская, Ю.Т. Кряжов // №8, 1783, 197с
55. ISO 9001, ISO14001.
56. Акрамов М.Б. Сборка универсальной установки для определения теплофизических свойств веществ / М.Б. Акрамов, Т. Джураев, Ф. Мирзоев, Ф.К. Рахимов // Материалы 6-ой международной научно-практ. Конф. «Перспективы развития науки и образования». Часть 2. г. Душанбе 16-17 ноября 2012, ТТУ им. М.С.Осими с.105-108
57. Бочкарева, К.И., Исследование вещественно - петрографического свойства антрацитов горловского бассейна / К.И. Бочкарева, Н.С. Осташевская // –в кн.: исследования каменных углей Сибири, Новосибирск, «Наука», СО. 1974.

58. Ёров, З.Ё, Сопоставительная характеристика антрацита угольного месторождения Назарайлок и иных антрацитов некоторых зарубежных стран / З.Ё.Ёров, А. Муродиён, Н.М. Сироджев, М.М. Вохидов // материалы республиканской конференции «Геология и геоэкономические проблемы использования горючих полезных Таджикистана». – Душанбе, ТНУ, 2001, с.121-124
59. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Государственное научно-техн. изд-во литературы по геологии и охраны недр, М.:1957.
60. Гиллер, Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. Том 2, изд-во «Недра», М.: 1966.-с 95-153.
61. Вохидов М.М., Муродиён А., Азизов Б.С., Муродиён П., Сафаров А.Г. ДАН РТ, 2012, т.55, №4,с.322-326.
62. Верц Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Верц, Дж. Болтон // М.: Мир, 1975. -548с
63. Альтшуллер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс / С.А. Альтшуллер В.М. Козырев // -М.: «Наука», 1972. 672с.
64. Юсупов И.Х., Бабаджанов П.Х., Марупов Р.-ДАН РТ, 2003, Т 46, №10, -С.5-12.
65. Вохидов М.М., Муродиён А., Юсупов И.Х., Сафров А.Г., Азизов Б.С., Сафиев Х // Доклады АН Республики Таджикистан, 2014, т.57, №3, с.225-229.
66. Тютюнников, Ю.Б. О природе сигналов ЭПР каменных углей / Ю.Б. Тютюнников, И.О. Ромадонов, Д.Г. Синцерова // Химия твердого топлива.-1973, №1, с.140-141
67. Жданов В.С. О природе электронного поглощения углей / В.С. Жданов, В.К. Попов, Н.Д. Русянова, С.Н. Пластун // Химия твердого топлива.-1983, №3.с.59-65
68. Русянова Н.Д. Углехимия.-М.: Наука, 2003.-316с
69. Артемов А.В., Пересунко Т.Ф.//Химия твердого топлива.-1975, №3.-С.25
70. Тотевский, В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности их физико-химические свойства.-М.: Изд-во МГУ, 193.319с
71. Вохидов М.М., Муродиён А и др.-ДАН РТ, 2014 т.57,№3.-с.225-229

72. Патент №ТТ703, 02. 07. 2015 «Способ комплексной переработки глинозём и углеродсодержащего минерального сырья Раштской долины». Кабиров Ш.О., Сафиев Х., Муродиён А, Азизов Б.С. и др.
73. Казицина ,Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс спектроскопии в органической химии // Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская // учеб. Пособые для вузов.-М.: высш. Школа, 1971. 264с.
74. Справочник химика. Том 21. Химия и Химическая технология, Госхимиздат, М-Л, 1968.-с 180
75. Вергазова, Г.Д., Баранцев А.Г., Савинов В.И. – Цветные металлы, 2001 №3, с. 60-62.
76. Вергазова, Г.Д. –Цветные металлы, 2001, №9-10, с.62-65.
77. Кудрявцев В.Н., Нестеров В.Н., Ольшаницкий Л.Г. и др. // Уголь,1988, №3, с.4.
78. Горбанева, Л.В. Исследование по разработке требований к антрацитам как сырье для электродных изделий. Производства углеродных материалов / Л.В. Горбанева В.Н. Баскова, Н.Ф. Кондрашенкова // НИИ Графит, сб. научных трудов, М.: 1980 с. 54-60.
79. Атманский , А.И. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменение их свойств при высокотемпературной обработке / А.И Атманский , Н.Ф.Кондрашенкова, В.Т. Казанцева и др. // В кн.: Совершенствования технологии и улучшение качества электродной продукции, вып. 7, ГОСНИИЕП, 1974.-с.133-141.
80. ГОСТ 11022-95
81. ГОСТ 4668-75
82. МВИ 055-022-09
83. МВИ 055-025-09
84. МВИ 055-021-09
85. МВИ 055-55-01
86. ГОСТ 27314-91
87. ГОСТ 6382-91

88. ГОСТ 8606-93
89. ГОСТ 10538-87
90. ГОСТ 4790-80
91. ГОСТ 2093-82
92. Ватанабе, Т. Изучение пеков, применяемых в производстве непрерывных сомобжигающихся анодов. Материалы международного симпозиума по металлургии алюминия, М.:1966.
93. Бочкарева, К.И. Исследование вещественно-петрографического свойства антрацитов Горловского бассейна / К.И. Бочкарева, Н.С. Осташевская // В кн.: Исследование каменных углей Сибири. Новосибирск, Изд-во «Наука», Сиб. отд, 1974.
94. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизёров. Изд-во дом «Руда и металлы», М.: 2001.-671с.
95. Краткая химическая энциклопедия. Т.3, М.: 1961
96. Горбанева, Л.В. О свойствах холодно-набивной подовой массы для алюминиевых электролизёров / Л.В. Горбанева, Э.М. Бабенко, В.В. Ситникова // Сб. научных трудов, производства электродной продукции, НИИ Графит, М.: 1984 -с.52-56.
97. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Я.Ш. Обуховский и др // М.: Металлургия, 1974, с.389-417.
98. Колодин, Э.А. Производства обожжённых анодов алюминиевых электролизёров / Э.А. Колодин, В.А. Фредлин, Р.В. Свобода // –М.: Металлургия, 1980
99. Муродиён, А. Физические характеристики холодно-набивной подовой массы изготовленной на основе антрацита месторождения Назарайлок / А. Муродиён, М.М. Вохидов, Б.С. Азизов, П. Муродиён // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии. -Душанбе, ТТУ, 2011, с.23-24.

100. Ходоров, Е.И. Печи цементной промышленности. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1968.
101. Чалых, Е.Ф. Прокалочные печи электродной промышленности. –М.: Цветметинформация, 1963.
102. Чепел, В.М. Сжигание газов в топках котлов и печей и обслуживание газового хозяйства предприятий / В.М. Чепел, И.А. Шур // Л.: Недра, 1980
103. Чалых, Е.Ф. Оборудование электродных заводов . –М.: Metallurgy, 1990.
104. Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А.Б. Сомов, В.В. Ключников и др // - М.: Metallurgy, 1985.
105. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. –М.: Химия, 1973.
106. Вохидов М.М. Муродиён А., Сафаров А.Г., Сафиев Х.С. ДАН, №7, 2014.-с. 322-328
107. Чалых, Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов.-М.: металлургиздат,1956.
108. ТИ-80-01-2000 «Производство зеленных анодов», ОАО Саяногорский алюминиевый завод, 2000г.
109. ТИ 48-6126-50-03-2004 «Производство зеленных анодов», ГУП ТАЛКО, - 2004г.
110. ТУ 48-0132-06-92
111. ТУ 48-12-57-89.
112. ТУ-48-0132-06-62
113. Минцис, М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сирозутдинов // Новосибирск, 2001-368с.
114. Муродиён, А. Влияние коксовой пересылки на качество обжига алюминиевых электролизов с обожженными анодами / А. Муродиён, В.Б. Шарифзода, М.Д. Додхудоев, Н.М. Сироджев, А.Г. Сафаров // Доклады АН РТ. Т. XLV № 11–12, Душанбе, 2002 г.



## ПРИЛОЖЕНИЕ



Утверждаю  
Управляющий директор  
ГУП ТАЛКО



А. Ходжаев  
« 2 » 05

### Акт внедрения

Мы нижеподписавшиеся, директор Государственного Учреждения НИИ «Металлургия» ГУП ТАЛКО, академик АН РТ Сафиев Х.С., зам. управляющего директора – главный инженер ГУП ТАЛКО Муродиён А., ст. преподаватель кафедры электроснабжения Таджикского технического университета им. ак. М.Осими, Вохидов М.М., начальник смесильно - прессового цеха производства анодов ГУП ТАЛКО Акбаев Т.Ж., начальник планово-экономического отдела ГУП ТАЛКО Фармонов М.С., начальник цеха капремонта электролизеров и футеровки металлургических оборудования ГУП ТАЛКО Зиёдуллоев Н.И. составили настоящий акт о том, что антрацит месторождения Назарайлок (участки «Кафтархона» и «Шикорхона») вполне пригоден для производства холодно набивной подовой массы(ХНПМ). Полученная масса испытана и внедрена для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров ГУП ТАЛКО.

Экономический эффект от использования ХНПМ на капитальный ремонт одного электролизера составляет 14783(четырнацать тысяча семьсот восемьдесят три) сомони.

Сафиев Х.С.

Муродиён А.

Вохидов М.М.

Акбаев Т.Ж.

Фармонов М.С.

Зиёдуллоев Н.И.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН

ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ TJ 802

на изобретение

*СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХОЛОДНОАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ*

Патентообладатель ГУ "НИИМ" ГУП "ТАЛКО"

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Кабиров Ш.О., Асрори М., Сафиев Х., Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А.,  
Вохидов М.М., Мухамедиев Н.П., Эрзолов Б.Б., Рахимов И.Д.

Приоритет изобретения 06.05.2016

Дата подачи заявки 06.05.2016

Заявка № 1601037

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Республики Таджикистан

28 октября 2016

Малый  
патент действителен с 6 мая 2016

г. по 6 мая 2026



*[Handwritten signature]*



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) **802**  
(51) **МПК C25 C 3/00;**  
**C25 C 3/08**

## (12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601037

(22) 06.05.2016

(46) Бюл. 122, 2016

(71) ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО»

(72) Кабиров Ш.О. (TJ); Асрори М.(TJ);

Сафиев Х. (TJ); Азизов Б.С. (TJ);

Мирпочаев Х.А.(TJ); Вохидов М.М. (TJ);

Мухамедиев Н.П. (TJ); Эрзолов Б.Б.(TJ);

Рахимов И.Д.(TJ).

(73) ) ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО»

(54) **Способ получения холоднонабивной подо-  
вой массы.**

(56)1. Патент на изобретение RU 2347856 Способ получения холоднонабивной подовой массы.

(57) Изобретение относится к цветной металлургии, а именно к производству углеродных материалов для футеровки подин алюминиевых электролизеров.

Сущность способа заключается в шихтовании полидисперсного углеродного наполнителя и его смешивании при нагревании с жидким связующим и пластификатором.