

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

На правах рукописи

ДЖАМОЛЗОДА Бехрузи Саъдонхуджа

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНТРАЦИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТОДНЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

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,
д.х.н., профессор, академик АН
Республики Таджикистан
Сафиев Х

Душанбе - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. АНТРАЦИТ – СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ (Анализ литературного обзора).....	8
1.1. Катодные блоки алюминиевых электролизеров	8
1.2. Сырьё для производства катодных блоков.....	11
1.2.1. Каменноугольный пек	11
1.2.2. Антрацит	13
1.2.3. Графит искусственный	17
1.3. Существующие технологии производства катодных блоков	23
1.4. Качественные показатели катодных блоков и их влияние на срок службы алюминиевых электролизеров.....	26
1.5. Футеровочные материалы применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров.....	38
1.6. Постановка задачи.....	52
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАЦИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТОДНЫХ БЛОКОВ	54
2.1. Используемые материалы	54
2.2. Лабораторный выбропресс для прессовки углеграфитовых масс .	55
2.3. Методы исследования.....	58
2.4. Термогравиметрическое исследование антрацита	59
2.5. Рентгенографическое исследование антрацита при термической обработке	66
2.6. Применение ИК спектроскопии для исследования антрацита в процессе термической обработки.....	69
2.7. Основные требования к антрациту месторождения Назарайлок при производстве катодных блоков	73

ГЛАВА 3. ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ БОРТОВЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ	80
3.1. Прокалка сырого антрацита в промышленных условиях.....	80
3.2. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты (наполнителя) на технические характеристики лабораторных образцов бортовых блоков.....	84
3.3. Промышленный способ получения опытной партии бортовых блоков и их технические характеристики	92
3.4. Перспективы использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве катодных блоков алюминиевых электролизеров	95
ГЛАВА 4. ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОДОВЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ.....	98
4.1. О возможности использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве подовых блоков	98
4.2. Получения искусственного графита из отработанных катодных блоков алюминиевых электролизёров	102
4.3. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты на качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
ВЫВОДЫ.....	116
ЛИТЕРАТУРА	118
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания (ГУП «ТАЛКО») каждый год для удовлетворения своей потребности закупает из других стран углеграфитовые катодные блоки (бортовые и подовые) по высокой цене.

Отдаленность ГУП «ТАЛКО» от поставщиков, большие транспортные расходы, не ритмичность поставки приводят к несвоевременному проведению капитального ремонта алюминиевых электролизеров и их пуска в эксплуатацию. Кроме того, ГУП «ТАЛКО» покупает катодные блоки по высокой цене от 1200 до 1400 долл. США за тонну. Доля стоимости капитального ремонта электролизеров, в частности, за счет используемых катодных блоков на себестоимость выпускаемого электролитического алюминия ощутимая. Электролизеры с обожженными анодами ГУП «ТАЛКО» работают при проектной силе тока 160 и 175 кА. На каждый электролизер расходуется в среднем 25 тонн бортовых и подовых углеграфитовых блоков вместе взятых.

Как известно, катодные блоки для электролизеров малой и средней мощности (до 200 кА) изготавливаются из углеграфита, основным компонентом наполнителя является антрацит. Республика Таджикистан богат высококачественным антрацитом известен под названием месторождения Назарайлок и расположен в Раштском районе с общим промышленным и прогнозным запасами более 150 млн. тонн. При ГУП «ТАЛКО» запланировано проектирование и строительство завода по производству катодных блоков в объеме 30 000 тонн в год с использованием антрацита месторождения Назарайлок. Возможность использования данного антрацита в производстве бортовых и подовых блоков электролизеров ГУП «ТАЛКО» является актуальной задачей и её решения своевременной.

Работа выполнена в соответствии с Решением Правительства РТ «О переходе промышленности Республики Таджикистан на местные минеральные ресурсы».

Целью диссертационной работы является разработка физико – химических и технологических основ производства катодных блоков (бортовых и подовых)

применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизёров с использованием антрацита месторождения Назарайлок.

В соответствии с поставленной целью, решены следующие задачи:

- исследованы и выявлены структурные превращения антрацита месторождения Назарайлок при температуре окружающей среды и при нагреве до 1700 °С;

- комплексно изучены физико – химические и физико – механические свойства антрацита месторождения Назарайлок при температуре окружающей среды и при нагреве до 1700 °С и результаты сравнивались с зарубежными аналогами;

- разработаны отдельные требования к антрациту месторождения Назарайлок как сырья для производства бортовых и подовых блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизеров. Определены текстура и анизотропия отражательной способности антрацита до 1700 °С;

- разработана рецептура состава шихты с целью получения бортовых и подовых блоков в лабораторных условиях на основе термообработанного антрацита месторождения Назарайлок;

- на одной из технологических линии производства ГУП «ТалКо» получены опытные партии бортовых блоков и изучались их физико – химические и физико – механические свойства.

Научная новизна работы:

- впервые комплексно определено физико – химические и механические характеристики антрацита месторождения Назарайлока при средних и высоких температурах термообработки (1200 – 1700 °С) с использованием рентгенографии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и выявлены возможные структурные изменения;

- впервые дана оценка антрацита месторождения Назарайлок, как сырья для производства бортовых и подовых блоков алюминиевых электролизеров ГУП «ТалКо»;

- впервые предложен состав шихты, соотношение масс термоантрацита, каменноугольного пека для изготовления лабораторных образцов бортовых и подовых блоков;
- впервые получена «зеленая» масса на лабораторном смесителе, и с помощью пилотного выбропресса получены опытные образцы катодных блоков;
- впервые в производственных условиях ГУП «ТАЛКО» получена опытная партия бортовых блоков отвечающие требованиям технических условий ТУ 1913-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров»;
- установлена устойчивость термообработанного до температуры 1400 °С антрацита месторождения Назарайлок и показан его пригодность для производства электродных изделий.

Практическая значимость работы. На основе исследования структуры и свойств антрацита месторождения Назарайлок (термообработанного до температуры 1700 °С), предложена технологическая схема производства катодных блоков в условиях ГУП «ТАЛКО».

Использование антрацита месторождения Назарайлок в качестве наполнителя в составе шихты, при производстве катодных блоков, снижает себестоимость последней по сравнению с аналогичными блоками, завозимые в ГУП «ТАЛКО» из России, КНР или других стран.

На защиту выносятся:

- результаты сравнительного исследования по определению состава и физико-химических свойств сырого и прокаленного при высоких температурах антрацита месторождения Назарайлок;
- результаты исследования физико – химических и механических свойств лабораторных образцов катодных блоков полученных на пилотном выбропрессе по способу защищенному патентом по заявке № 1701153 от 17. 10. 2017.
- разработанную рецептуру углеграфитовой массы и режим обжига опытных образцов катодных блоков в открытых обжигowych камерах аналогично

производству анодов в ГУП «ТалКо»;

- результаты комплексного исследования физико-химических свойств термообработанного до температуры 1700 °С антрацита месторождения Назарайлок;

- разработанную технологическую схему получения лабораторных образцов подовых блоков, отвечающим требованиям ТУ 19-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров».

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждены и доложены на республиканских и международных научно практических конференциях: Сборник материалов «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производство». Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, 26-27 апреля 2013г; Сборник материалов «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённые 70 –летию образования Института химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистана, г. Душанбе, 23 ноября 2016г; «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Сборник материалов посвященной «Дню химика» и 80-летию профессора Вахобова А.В., институт химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2016г. «Вклад молодых ученых в развитие химической науки». Сборник материалов, посвященные XIV Нумоновскому чтению, институт химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистана, г. Душанбе, 22 ноября 2017 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 статей, в т.ч. 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 4 тезиса докладов и 1 малый патент Республики Таджикистан.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и

экспериментальных исследований, обработке, обобщений и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

Автор принимал непосредственное участие в промышленном способе прокали сырого антрацита во вращающейся печи ГУП «ТалКо».

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 130 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4 глав с выводами и заключениями, содержит 24 рисунков и 32 таблиц, список цитируемой литературы включает 130 наименований.

ГЛАВА 1. АНТРАЦИТ – СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ (Анализ литературного обзора)

1.1. Катодные блоки алюминиевых электролизеров

Таджикский алюминиевый завод (ТАДАЗ) ныне Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТАЛКО») был запущен в эксплуатацию 31 марта 1975 г с проектной мощностью 517 тыс. тонн первичного алюминия в год. Главным проектировщиком являлся ВАМИ (Всесоюзный алюминиево – магниевый институт и после распада СССР-Всероссийский алюминиево – магниевый институт (ВАМИ)).

ГУП «ТАЛКО» оснащен электролизерами типа С-160, С-175М₁, С-175М₂ на проектной силе тока 160 и 175 кА с обожженными анодами. Электролизёры состоят из анодного, катодного узлов, и катодная часть подвергается футеровкой с использованием различных футеровочных материалов (см. рисунок 1.1). Из числа футеровочных материалов важную роль играет катодные углеграфитовые блоки (бортовые и подовые). Следует отметить, что на электролизерах ГУП «ТАЛКО» бортовые блоки изготавливаются на основе углеграфита (без добавки графита), а в подовых блоках добавляют до 30% (по массе) графита. В зарубежных электролизерах содержание графита может доходит до 50% или 70% (по массе).

Катодные блоки должны обладать высокого качества и из практики известно, что от 30 до 40% электролизеров преждевременно отключаются из-за низкого качества подовых блоков [1]. До 2000 г. ГУП «ТАЛКО» закупал катодные блоки из многих стран: России, Украины, Польши, КНР, США и другие. С 2001 по 2013 г. катодные блоки закупали с предприятия ОАО «Укрграфит» (Украина, г. Запорожье), а с 2014 г. по ныне ГУП «ТАЛКО» закупает катодные блоки с КНР.

Срок службы электролизеров по проекту ВАМИ для алюминиевых электролизеров ГУП «ТАЛКО» равнялись 42,5 месяцев при условии нормальной выдержки технологических параметров, капитального ремонта, обжига, пуска и послепускового периода. Анализ отключенных ванн в период 1980 – 2002 г. показал средний срок службы 36 мес. по ГУП «ТАЛКО». Электролизеры

снабженные катодными блоками (подовые) с Польши и Украины имели относительно высокие сроки службы до 50 мес., а с катодными блоками производства КНР, России (Новосибирский электродный завод) до 35 мес., при прочих постоянных условиях.

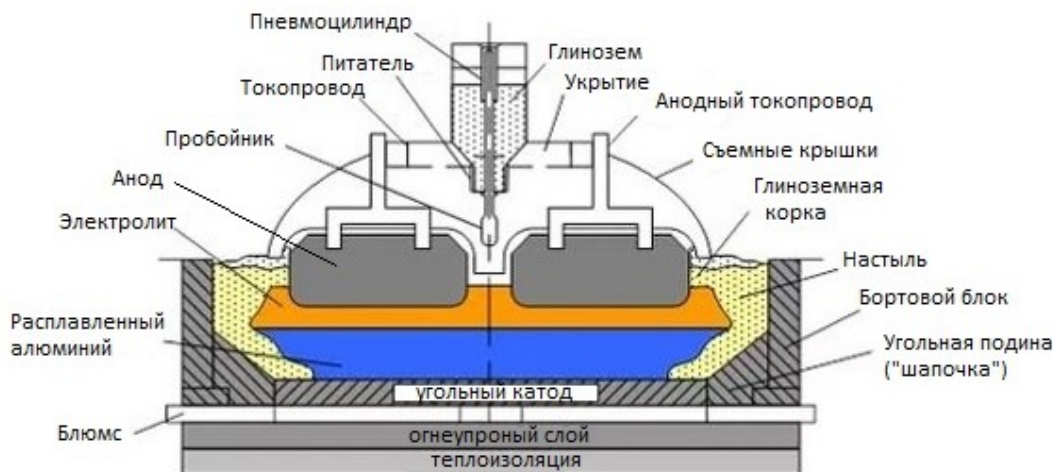


Рисунок 1.1 - Электролизер с обожженными анодами

В настоящее время в алюминиевой промышленности используют высокоамперные электролизеры с обожженными анодами на силу тока 320, 400, 500, 540 и 600 кА. На рисунке 1.2 приведен общий вид катодного устройства современного высокоамперного алюминиевого электролизера в котором используют разные типоразмеры цельных подовых углеграфитовых блоков с двумя пазами (включения парных блюмсов). Например, Китайская компания Shanxi Liangyu Carbon Co, LTD производит и реализует следующих типоразмеров, мм:

515 × 450 (480) × 2000 (4000); 660 × 450 (490) × 2000 (4000);
740 × 450 (530) × 2000 (4000); 560 × 800 × 4350.

Выпускаемые подовые блоки содержат графита: 30, 50, 100% (по массе), и экспортируются во многих странах, таких как Индия (алюминиевая корпорация Vedanta ОАО BALCO, ОАО HINDALCO), Россия (РУСАЛ – Красноярский, Братский, Саяногорский алюминиевые заводы). Кроме того, указанная компания реализует свою продукцию в 12 алюминиевых заводах Китая.

ГУП «ТалКо» закупает с КНР подовые блоки, содержащие до 30% (по массе) графита с другими типоразмерами, мм:

400 × 550 × 1400; 400 × 550 × 2000; 400 × 550 × 1600; 400 × 660 × 2200.

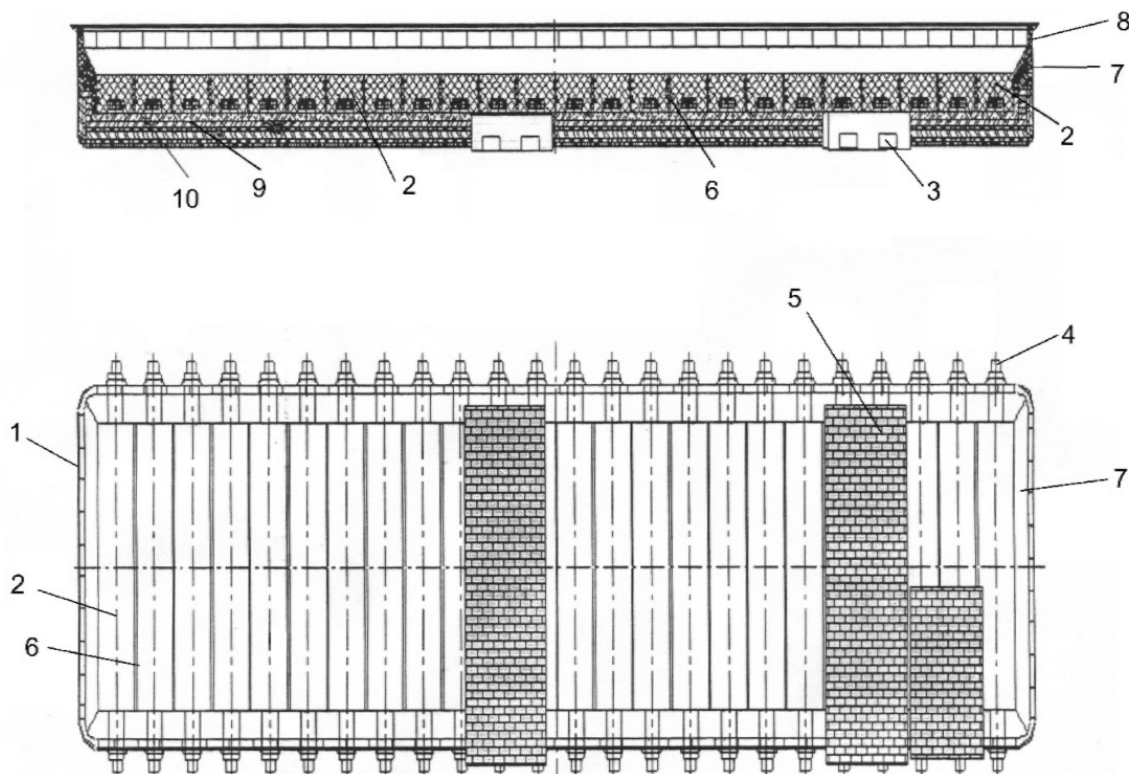


Рисунок 1.2 - Схема катодного устройства современного высокоамперного электролизера:

1- кожух , 2 - подовый блок, 3 - блюмсы, 4 - выход блюмса, 5-цоколь из огнеупорного кирпича, 6 - межблочный шов, 7 - шапочка, 8 - бортовой блок, 9- теплоизоляционный кирпич, 10 – шамотная (глиноземная) засыпка.

Следует отметить, что в электролизерах ГУП «ТалКо» используются углеграфитовые бортовые блоки следующих типоразмеров, мм:

200 × 550 × 650; 115 × 400 × 600. В среднем, расход катодных блоков (бортовые, подовые) на одном электролизере ГУП «ТалКо» составляет 25 тонн.

Как уже отмечалась, со дня пуска алюминиевого завода по сей день, катодные блоки закупаются из других стран. При работе завода на проектную мощность, количество действующих электролизеров будет составлять 960 шт., и каждый месяц, в среднем отключаются и запускаются по 30 электролизеров. Отсюда вытекает, что на пуск 30 электролизеров необходимы 720 тонн бортовых и подовых углеграфитовых блоков. Стоимость одной тонны углеграфитовых блоков с учетом транспортных расходов для ГУП «ТалКо» составляет примерно 1200 долл. США.

На весь производства за год затраты на покупку катодных блоков равняется $1200 \times 720 \times 12 = 10\,368\,000$ долл. США, где число 12 – количество месяцев в году.

Как известно, в состав катодных блоков (подовых) входят антрацит прокаленный, графит искусственный и пек каменноугольный (связующий). Сырой антрацит подвергается газокальцинацией, либо электрокальцинацией. Республика Таджикистан богат залежами антрацита, в огромном количестве, который встречается в Раштском районе и носит название месторождения Назарайлок. Кроме того, встречается природный графит под названиям месторождений «Сангикар», «Хилмони», «Ганджик», «Риддара» и др. Общие запасы их приведены в монографии [2]. Каменноугольный пек является привозным.

Каменноугольный пек в Республике Таджикистан не производится, хотя имеются большие запасы коксующего угля под названиям месторождения «Фон – Ягноб» (Айнинский район). В настоящее время в состав подовых блоков природный графит не используется. Остальные используемые футеровочные материалы для капитального ремонта алюминиевых электролизеров также привозные, кроме огнеупорные кирпичи применяемые при кладке цоколя электролизёра, которые изготавливаются из твердых отходов («бой») образуемые после отключения ванн.

Таким образом, стоимость капитального ремонта одного алюминиевого электролизера ГУП «ТалКо» обходится в среднем 70-80 тыс.долл. США. Исходя из этого, повышение срока службы электролизеров сыграет важную роль в снижении затрат при капитальном ремонте электролизеров, и этим можно снизить себестоимость производимого электролитического алюминия.

1.2. Сырьё для производства катодных блоков

1.2.1. Каменноугольный пек

Как известно, в технологии производства катодных блоков каменноугольный пек сыграет роль связующего. Поэтому, он должен обладать определенными свойствами: температура размягчения, вязкость, смачиваемость, коксуюемость и другие.

Каменноугольный пек образуется в результате перегонки каменного угля (коксующего) без доступа воздуха в коксовых батареях. Республика Таджикистан обладает значительными запасами различных углей от бурых – матовых до высококачественных блестящих антрацитов. По технологическим требованиям для ГУП «ТАЛКо» наиболее подходящими являются угли месторождения Назарайлок (антрациты) и Фон – Ягноб (коксующиеся угли). Все остальные месторождения углей можно использовать как топливо или для производства синтетического газа в газогенераторах.

Общие запасы угольных месторождений Юга Таджикистана составляют по промышленным запасам 206,7 млн. тонн, по Фон – Ягнобу более 260 млн. тонн, антрацит Назарайлока более 150 млн. тонн. Общие прогнозные запасы углей составляют 1055801 тыс. тонн [2].

В Республике Таджикистан отсутствуют коксохимические заводы, поэтому ГУП «ТАЛКо» закупает каменноугольный пек из других стран. Как известно, при ГУП «ТАЛКо» действует производство анодов для алюминиевых электролизеров, в производстве которых также используются каменноугольный пек (в дальнейшем по тексту пек). Пек поступал из России, Казахстана, Туркменистана и Украины. В настоящее время пек поступает исключительно из Туркменистана. Потребность ГУП «ТАЛКо» в пек составляет от 47000 до 48000 т/год (по проекту).

В связи с предстоящим строительстве производство катодных блоков при ГУП «ТАЛКо» (мощностью 30 тыс. тонн/год) потребность в пек возрастает до 60 тыс. тонн/год. Следует отметить, что в производстве анодов и катодных блоков используется два вида пека – среднетемпературного (с температурой размягчения 65 – 75 °С) и высокотемпературного (с температурой размягчения 85 – 90 °С). В ГУП «ТАЛКо» используется среднетемпературный пек.

Состав, структура и свойств пеков, используемые в производстве электродов подробно исследовано авторами [3-20]. При изучении пека использовалась метод группового анализа, заключающийся в разделении его на четыре составляющие:

α_1 – фракция, нерастворима в сильных растворителях (пиридине, хинолине,

антраценовом масле);

α_2 – фракция, растворима в хинолине, пиридине, но не растворима в толуоле, бензоле;

β – фракция, растворима в толуоле, но не растворима в петролейном эфире;

γ – фракция, растворима в петролейном эфире.

Необходимо отметить, что высокое содержание в пеке α_1 – фракции обеспечивает увеличение выхода коксового остатка и способствует повышению механической прочности изделия за счет образованию мелкозернистой изотропной структуры кокса связующего [21-23]. Входящие в состав α_2 – фракции высокомолекулярных веществ способны к плавлению и спеканию, которые дают самого высокого коксового остатка, значительно влияют на вязкость и температуру размягчения пека.

β – фракция улучшает смачивающие и адгезионные свойства связующего;

γ – фракция являясь низкомолекулярную составляющую сыграт роли пластификатора.

Использования пеков в современной технологии производства электродной продукции считается оптимизации содержания связующего в электродной массе, причем оптимальному содержанию связующего, который находится в узком интервале варьирования, соответствуют не только лучшим физико – химическим, но и механическим характеристикам.

В настоящее время уделяется большое внимание новым типам связующим на основе синтетических материалов, имеющих пониженную канцерогенную активность [24-25]. На качество связующего действует Российский стандарт ГОСТ 10200-83, который применяется для производства электродной продукции.

1.2.2. Антрацит

Исходя из степени углефикации и метаморфизма, выделяются следующие марки: буроугольная – Б, длиннопламенная – Д, жирная – Ж, коксовая – К,

отощено – спекающая – ОС, тощая – Т, полуантрацитовая – ПА, и антрацитовая – А.

Угли разных месторождений при одинаковой степени углефикации могут различаться по своим даже и при близком углепетрографическом составе в силу различий, как исходного материала, так и геологогеохимических условий на ранних стадиях формирования. Поэтому степень углефикации определяется физическими, химическими и петрографическими условиями. Таким образом, исходя из состава, степени метаморфизма угольные пласты (месторождения) классифицируются на несколько разновидностей: витреновые (блестящие), клареновые (полублестящие), фюзеновые (матовые) и дюреновые (полуматовые). Встречаются также угли смещенного типа (состава): витренно – фюзеновые, кларено – дюреновые (матовые), ксилено – витреновые (матовые), фюзен – ксиленовые (полуматовые), дюрено – клареновые (полублестящие) и др.

Таджикская Республика богата залежами углей начиная от простых бурых до высокосортных антрацитов, которые можно использовать в производстве различных углеродных изделий, вплоть до получения синтетического газа в газогенераторах.

Месторождение антрацита Назарайлок расположено в южном склоне Зерафшанского хребта, установлены 16 угольных пластов, много линз и прослоев. Промышленную ценность представляет 15 пластов. Мощность угольных пластов колеблется от 0,73 до 37,37 м. К мощным промышленным относятся IV, V, VI, VIII, XI пласты. Макроскопически угли горные, блестящие, однородные, реже полублестящие, полосатые. По вещественному составу относятся к однородным витринитовым типам [2].

По ГОСТ-25543-82 угли всех пластов относятся к антрацитам группы (А). Зольность углей от 2% до 21,5% (пласт IX^а), средняя зольность 8,7% (пласт IV), средняя сернистость от 0,35% (пласт IV), до 0,75% (пласт XII^б), выход летучих веществ 0,75% (пласт IV) до 20,3% (пласт V^а), средняя низшая теплота сгорания углей от 7975 ккал/кг (пласт IV) до 7005 ккал/кг (пласт V^а). Среднее содержание

углерода в углях 88,26-96,26%, водорода 0,84-3,72%, азота 0,56-1,95%, кислорода 0,9-7,42%, фосфора 0,005-0,06%, германия 0,4-6,8г/т. Плотность углей от 1,4072 т/м³ (пласт IV) до 1,5298 т/м³ (пласт VI). Содержание токсичных элементов не превышает допустимых норм. Естественная радиоактивность углей по данным геофизических исследований не превышает 5 мкр/час [2].

Исследовательским институтом (ВУХИН, ЦНИИМ, ВостИО г. Екатеринбург, Гос НИИ-ЭП г. Челябинск), предприятиям «Артемовскгеология», «Узбекским металлургическим заводом», проводившими исследования пригодности использования не окисленных углей в различных технологических производствах доказано, что угли пластов IV, V^A, V, VI, VI^A являются технологическими. Угли пригодны для производства карбюратора, используемого при выплавке спецсталей и синтетического чугуна, пригодны для производства графитизированных огнеупоров, карбида кальция, высококачественной электродной продукции, электрокорунда, сорбентов, водяного газа, пригодны для использования в качестве заменителей кокса (до 30%), чешуйчатого графита [2].

Антрациты России в основном сосредоточены на Западной Сибири, Горловском бассейне (является фюзенитовым) и Ростовской области (витриниты), которые представляют уникальный сырьевой материал. Благодаря особому петрографическому составу эти антрациты имеют особые свойства: низким содержанием минеральных примесей высокой прочности от воздействия температур [26-27].

В целях усреднения, стабилизации и улучшения его свойств на электродных заводах антрацит подвергается прокалке. Различают два вида кальцинации антрацита – газовый и электрический. В странах СНГ распространена газовая кальцинация антрацита во вращающихся трубчатых печах при температуре 1250-1350 °С [28], а в странах дальнего зарубежья распространена электрокальцинация при температуре 1600-1800 °С [26]. Кроме того, в работах [29-31] показана перспективность технологии получения термоантрацита в печах графитации при

температуре порядка 2750 °С в центре керна.

При термической обработке антрацита в зависимости от цели и назначения подбирают температуру прокалики, где протекают сложные молекулярно-структурные превращения, что обуславливает изменение всех свойств антрацита.

Например, для производства набоечной массы, бортовых и подовых блоков кальцинацию антрацита проводят в интервале температур 1100 -1400 °С. При этих температурах происходят термическая деструкция, отщепления радикалов боковых групп, процессы конденсации и структурного уплотнения.

Известно, что конечная температура обработки играет решающую роль в преобразовании структуры антрацита и других сырьевых материалах. Из практики известно, что удельное электросопротивление (УЭС) антрацитов интенсивно снижается в интервале температур 650-950 °С.

Дальнейший подъем температуры характеризуется плавным снижением УЭС. Далее при температурах 1200 – 1700 °С УЭС остается постоянным. Процессы, связанные с карбонизацией и предкристаллизационной стадией, заканчиваются при температурах порядка 1800 °С. При температурах свыше 2000 °С идут процессы графитации антрацита и УЭС заново плавно снижается [26-27].

В таблице 1.1 приведены сравнительные характеристики антрацитов разных месторождений. Показано, что у Назарайлокского антрацита относительно низкая кажущаяся плотность, большой выход летучих и низкая отражательная способность. Аналогичные результаты наблюдаются с антрацитом Ха-Ту (Вьетнам). Рассматриваемые антрациты отличаются низкими содержанием серы и золы.

Таблица 1.1 - Качественные показатели сырых антрацитов различных месторождений [28,32-34]

Показатели	Назарайлок	Вьетнам, Ха-Ту	Донецкий бассейн	Горловский бассейн
1	2	3	4	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,42	1,42	1,71	1,66
Выход летучих веществ, мл/г	290,00	280,00	75,00	117,50

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Содержание золы, %	2,30	2,6	3,40	3,95
Содержание серы, %	0,19	0,57	1,14	0,26
Отражательная способность, %	3,11	4,00	5,95	4,80
Электросопротивление, Ом·мм ² /м	1,5·10 ⁶	-	1,0·10 ⁵	1,0·10 ⁷

В процессе термообработки наблюдается различия в изменении свойств антрацитов. Следует отметить, что по мере увеличения температуры происходит уплотнение углеродных слоев антрацита и рост истинной плотности, особенно у антрацитов Назарайлока и Ха-Ту. В таблице 1.2 приведены показатели качества антрацитов, например при температуре 1000 °С.

Таблица 1.2 - Показатели качества антрацитов разных месторождений после термообработки при температуре 1000 °С [28, 32-34]

Антрацит	Показатели					
	Зола, %	Сера, %	Прочность при сжатии кг/см ²	Электросопротивление, Ом·мм ² /м	Кажущ. плотность , г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
Горловский бассейн	4,60	0,60	300,00	2850,00	1,54	1,70
Донецкий бассейн	3,00	0,50	270,00	1770,00	1,54	1,80
Ха-Ту	3,60	0,18	-	1800,00	-	-
Назарайлок	3,22	0,20	310,00	1200,00	1,40	1,74

Как видно из таблицы 1.2, содержание серы, золы, истинная и кажущаяся плотности термообработанных антрацитов Назарайлока меньше, чем антрациты Донецкого и Горловского бассейнов.

1.2.3. Графит искусственный

Графит в состав шихты вводится с целью повышения эксплуатационную стойкость производимых катодных блоков, особенно подовых. Природный графит как таково не используется, а используется искусственный графит полученного по

классической технологической схеме, включающий процесс графитации. Тем не менее, представляет интерес распространение, промышленные запасы природного графита и возможности их применения в промышленности.

Графит является полиморфной разновидностью углерода, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. В рудных образованиях он подразделяется на явнокристаллический и скрытокристаллический (аморфный). Явнокристаллические графитовые руды состоят из пластинчатых, чешуйчатых разновидностей графита, скрыто-кристаллические руды сложены мельчайшими, различно ориентированными кристаллами графита, образующими их плотные разновидности.

К важнейшим свойствам графита относятся его применение в различных отраслях промышленности как в мономинеральном виде, так и в композитных сплавах с металлами (карбиды), пластмассами и другими искусственными материалами.

Таким образом, графит, благодаря своим физико-техническим свойствам, имеет широкое применение в различных отраслях промышленности.

Природный графит - серебристо-черный порошок, инертен, жаростоек, хороший теплопроводник, электропроводник, обладает хорошими антистатическими свойствами, смазочными свойствами, устойчив к высокому давлению. Выше перечисленные свойства обуславливают применение графита в металлургии, машиностроении и более 25 различных отраслей народного хозяйства. В зависимости от области применения разработаны ГОСТы и ТУ.

В природе встречаются, как выше отмечалось, две разновидности графита: 1) явнокристаллическая разновидность-называется графитом; 2) аморфная разновидность, которая, по-видимому, образовалась в результате коксования органических веществ – называется шунгитом.

Графит по своему химическому составу сильно отличается чистотой и в больших количествах (до 8-14%) присутствует зола, состоящая из различных неорганических оксидов (FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , P_2O_5 , CuO , MgO и др.), иногда

вода, битум и газы (до 2%). Спектральным анализом, установлен, что в графите встречаются элементы примеси: Mg, Fe, Mn, Al, Ca, Cu, Ni, V и др.

В зависимости от структурного строения, графиты делятся на: явнокристаллические, скрытокристаллические, графитоиды, высокодисперсные графитовые материалы, обычно называемые углями.

Цвет графита на поверхности железно-черный, стально-серый до матово-черной окраски, на глубине цвет его стально-черный, блеск сильно металлический. Петрографические агрегаты графита часто тонкочешуйчатые, реже образуют шестоватые или волокнистые массы. Спайность совершенная, удельный вес 2-2,3 г/см³.

Графит не плавится, при накаливании в струе кислорода сгорает труднее, нежели алмаз. Улетучивается, не плавясь, в пламени вольтовой дуги. Порошок графита в смеси с KNO₃ при нагревании дает вспышку. Графит образуется в условиях восстановительных процессов при высоких температурах.

Встречаются следующие генетические типы месторождения графита; магматический, постмагматический и осадочно-метаморфический. Магматический тип графитовой минерализации связан с гранитоидами разнообразного состава. Источником углерода во многих случаях являются вмещающие углеродсодержащие горные породы (карбонаты, сланцы и др.).

Встречаются месторождения постмагматического или контактово-метаморфического типа на границах или контактах известняков с изверженными магматическими породами, а также отдельные жильные месторождения крупнолистоватого графита (остров Цейлон). Известны и случаи находки графита в пегматитах.

Широкое распространение имеют метаморфические месторождения графита за счет высоких температур и давления регионального метаморфизма в древних архейпротерозойских образованиях (гнейсы), мусковит-биотитовые сланцы, магматиты, аплиты или под влиянием интрузивных образований [2].

Во многих случаях графит образует рассеянную вкрапленность, гнездообразование скопления разнообразной формы, линейно-вытянутые зоны вдоль контактов интрузивных и осадочных пород, а также между пластами различных метаморфических пород. Текстура графита: вкрапленная, плитообразования, массивная, полосчатая, катакластическая.

На кривых нагревания графита экзотермический эффект обнаруживается при температурах 650, 750, 850 °С, характерно для явнокристаллических разновидностей Тасказганского типа (Узбекистан).

На территории Республики Таджикистан присутствуют все генетические типы проявлений графита, но преимущественное значение принадлежит графитовым проявлениям, связанными с региональными метаморфизмами (месторождение Сангикар в Раштском районе, Риддадара, Равмиддара, в Рушанском районе) и контактово-метаморфическими типами проявления или месторождения Багуш-Дара, Наматгут, Шакар-Дара, Даршай, Зумудг, Ямчун, Птуп, Враш и др. на территории Ишкашимского района ГБАО.

Встречаются и магматические типы проявления (Чахкандез-Сохчарвская группа и др.) графита более качественные без вмещающих примесей, но представлены мелкими линзообразными пропластками, зажатыми на контакте магматитов и слюдистых гнейсов и гранитов Сахчарвского комплекса [2].

Месторождение графита Сангикар

Месторождение графита Сангикар расположено на северо-западных отрогах Каратегинского хребта, на левом борту реки Сангикар, в 10 -12км к северо-западу от поселка Навобод.

В геологическом строении месторождения принимают участие метаморфизованные кристаллические сланцы, гнейсы, гранито-гнейсы каратегинской свиты и гранитоиды протерозойского возраста (PRk).

Все породы на территории месторождения графитизированы. Вкрапленность графита отмечается как в мраморах и дайках (до 1-1,3%), так и в гнейсах и гранито-гнейсах (от 2 до 15-16%). Наиболее обогащенным графитом является

кристаллические сланцы, в которых содержание его достигает нескольких десятков процентов. Ширина отдельных графитоносных залежей до 34м (средняя 5,5м). Содержание графита от 2 до 13% (среднее 4,17%). Распределение графита неравномерное. Графит представлен тремя разновидностями: крупночешуйчатый (от 0,2 до 1,8 мм), мелкочешуйчатый и плотнокристаллический. Основная масса сложена явнокристаллическим графитом с примесью скрытокристаллического графита. Крупнокристаллические разновидности встречаются в мигматитах с содержанием до 4,5%, мелкочешуйчатый графит наблюдается в катаклазированных зонах.

Технологические исследования графитосодержащих руд проводились в лаборатории технологии и обогащения руд при Уральском территориальном геологическом управлении в 1967 г.

По технологическим испытаниями 14 сгруппированных проб месторождения Сангикар получены следующие показатели:

- графитосодержащими породами являются биотитовые, вемикулит-биотитовые гнейсы, гранито-гнейсы, граниты, мигматиты и тектонические породы. Помимо графита в руде имеется кварц, плагиоклаз, биотит, полевые шпаты, серицит, мусковит, гидроокислы железа и др. минералы;

- содержание графита в отдельных пробах колеблется от 3% до 8% и более. Исследованиями установлено, что графит соответствует качественным промышленными рудам. Он представлен явнокристаллической (до 7,5%) и скрытокристаллической (до 2%) разновидностями. Явнокристаллический графит встречается в виде чешуйчатой и полнокристаллической текстурой. В некоторых участках наблюдается тесное прорастание графита нерудными минералами;

- в результате флотации графитовой руды по отдельным пробам получены графитовые концентраты до 43,21%;

- полученные концентраты по содержанию золы соответствуют требованиям ГОСТ е на графит тигельный (ГОСТ-4596-75) – золы не более 8,5-11%, элементный (ГОСТ-7478-75);

- золы не более 14%, серебристый для литейных целей (ГОСТ-5279-74) – золы не более 18-25% и литейный Тасказганский – золы не более 60%;

- руды по содержанию и извлечению углерода в концентрат соответствуют промышленным рудам от успешнообогатимых при помощи флотации до труднообогатимых;

- рекомендовано, что руды данного месторождения могут представлять практический интерес и изучение их необходимо продолжить.

Подсчитаны прогнозные ресурсы графита по категории P_2 , на глубину 200 м в количестве 1,42 млн. тонн, что соответствует среднему месторождению.

Проявление графита Хильмони. Данное проявление расположено в районе месторождения Сангикар в юго-восточной части. Проявление состоит из пласто-линзовидных залежей и в виде густой вкрапленности в кристаллических сланцах каратегинской свиты с содержанием от 10 до 85%. Определены прогнозные ресурсы графитовой руды по P_2 в объеме 10 млн. тонн.

Месторождение графита Ганджик. Ганджикское месторождение графита расположено на южных отрогах Каратегинского хребта на правом борту реки Сурхоб. Абсолютные отметки поверхности месторождения 1500-1800 м. В административном отношении месторождение находится на территории Раштского района.

В геологическом строении района принимают участие метаморфические породы каратегинской свиты, магматические образования палеозойского возраста (PRk) и четвертичные отложения. Каратегинская свита представлена гнейсами, кристаллическими сланцами, мраморами, кварцитами и амфиболитами. Мощность свиты 3000 м. Мраморы находятся в средней части свиты. Свита по литологическому принципу расчленена на 3 подсвиты: нижняя, средняя и верхняя. Средняя подсвита, в свою очередь, разделена на пачки. Породы этой пачки наблюдаются в трех участках, разделенных между собой долинами Саёв Нимичи, Мраморный и Ганджак. Эти участки представляют собой части одного линзовидного пласта мраморов, выклинивающегося по простиранию на западе,

погружающегося под порывающие его сланцы и гнейсы на юге.

Таким образом, использование природного графита в качестве наполнителя в состав шихты остается актуальной при производстве подовых блоков и требует своего решения.

1.3. Существующие технологии производства катодных блоков

Бортовые и подовые углеграфитовые блоки алюминиевых электролизеров изготавливаются почти с одинаковой технологией, лишь с той разницей, что в состав шихты предназначенный для производства подовых блоков добавляют искусственный графит. Существенное влияние на качество углеродных изделий оказывает состояние исходных сырьевых материалов.

Принципиальная технологическая схема производства катодных блоков алюминиевых электролизеров приведены на рисунке 1.3 (общепринятые в странах СНГ). При производстве бортовых блоков искусственный графит не добавляется.

Такая же технология используется в некоторых Китайских компаниях, например, Shanxi Liangyu Carbon Co/ LTD; ТОО Синьцзянской торгово-промышленной корпорацией «САН-БАО».

Основные принципы технологического процесса изготовления катодных блоков таковы: наполнитель (твердые углеродистые материалы с различной степенью дисперсности) смешиваются со связующим (пеком), после чего, смесь прессуется в прессформах. Далее, «Зеленые» блоки подвергаются обжигу, и при этом связующее коксует, образует жесткий каркас. Геометрические размеры блоков обеспечиваются механической обработкой, после чего они готовы к использованию.

В соответствии с рецептурой производства блоков осуществляется подготовка сортовых фракций антрацита, которая включает в себя переделы дробления, измельчения и отсева. При дроблении и измельчении происходит разрушение материала, прежде всего на отдельные структурные элементы с низкой прочностью. Свойства частиц антрацитов различных размеров подробно

исследованы [31]. Все свойства углеродных материалов в значительной мере закладываются в правильном подборе гранулометрического состава, который придает важную роль в размере частиц (гранул). В технологическом цикле измельчения и отсева уделяют большое внимание, ибо подбору рецептуры будет сложным [35-36]. При смешивании материала со связующим происходит распределение частиц между собой и со связующим, в итоге образует «зеленую» массу. В процессе их смешивания, на поверхности частиц наполнителя происходит адсорбция высокомолекулярных соединений (ВМС), а также составные части связующего [37].

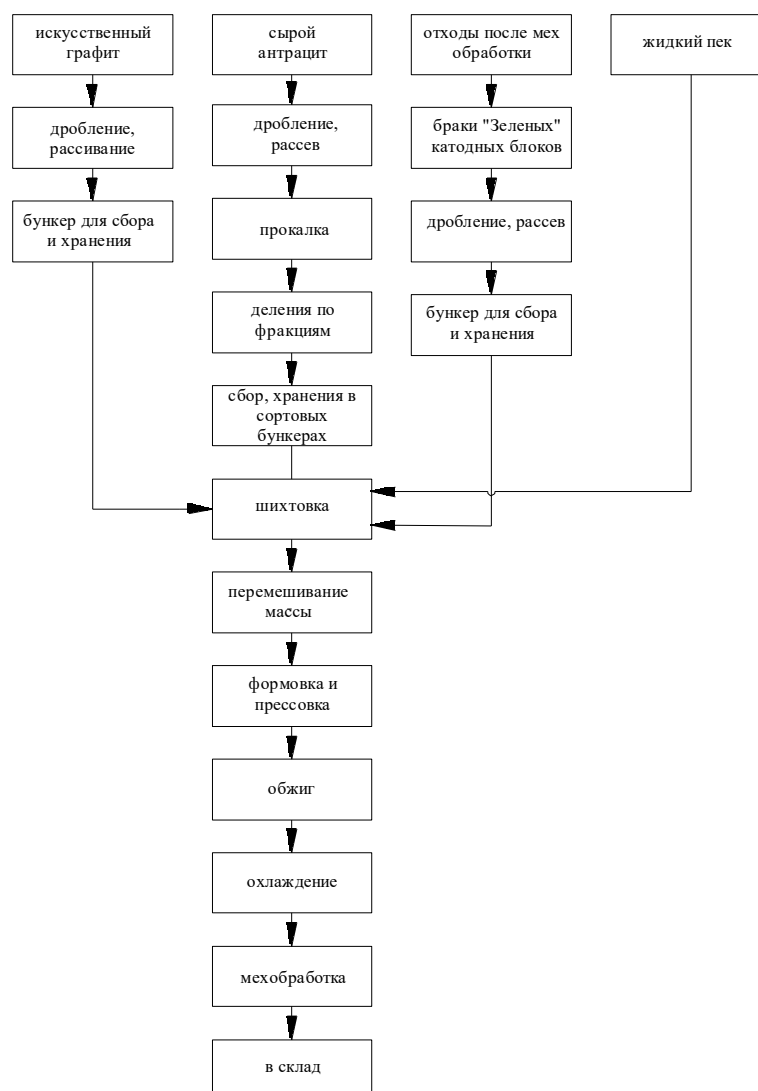


Рисунок 1.3 - Принципиальная технологическая схема производства катодных блоков (бортовых и подовых).

Процессы смешивания и прессования формируют структурно-механические свойства электродных изделий, что зависит от метода прессования. Как известно, прессования «зеленой» массы осуществляют выбропрессованием или подовые блоки получают экструзией. Независимо от метода прессования в объеме заготовок происходят сложные деформационные процессы. Зависимость физико-механических свойств катодных блоков зависит от состава шихты и связующего, который носит экстремальный характер и область оптимальных значений этих параметров располагаются в узких пределах [36-40].

Качество получаемых углеродных материалов зависят от степени уплотнения, развитие текстуры и конечные свойства блоков, связанные с плотностью, однородностью в объеме изделия определяются обжигом. Операция обжига заключается в превращений связующего (пека) в кокс, и этим обеспечивается монолитность электродных изделий. Обжиг обычно производится в открытых (закрытых) многокамерных печах при температуре 1200-1250 °С согласно графика обжига. Продолжительность нагрева, обжига и охлаждения, блоков обычно продолжается 500-550 часов.

К наиболее значительным изменениям структуры при указанных температурах и продолжительности обжига могут быть отнесены:

- формирование физико-химических связей между частицами углерода (шихты) и связующего (пековым коксом);
- образование агломератов и агрегатов из компонентов шихты и связующего;
- формирование структуры пор и контактной поверхности.

В результате трансформации порождаются качественно новые физико-механические и электрические свойства.

Основные процессы протекающие при обжига:

- удаления влаги, CO₂, легкие и тяжелые масла адсорбированные углеродными частицами и связующими, и частично находящиеся с ними в состоянии химической связи;
- пирогенетические процессы разложения неароматических углеводородов

при температуре 400-700 °С, и реакции синтеза – циклизации осколков с образованием ароматических соединений при 800 – 900 °С.

Основными задачами при обжиге считается обеспечение максимального выхода коксового остатка из пека (связующего) и получения электродных изделий бездефектной структуры. На стадии обжига закладываются основные физико-механические свойства катодных блоков [41-43].

Вместе с тем и отечественные, и зарубежные исследователи отмечают, что при использовании материалов высокотемпературной обработки наиболее частой производственной проблемой являются внутренние макро-и микродефекты структуры, повышенный брак по деформациям [44]. По классификационным признакам эти виды дефектов обусловлены недостаточным или избыточным содержанием пека в массе (“сухая” или “жирная” масса). Эти вопросы относятся к числу наиболее сложных в теории и практике смесильного передела. Расчетные методы определения содержания связующего в композиции пек-наполнитель достаточно условны, и в условиях использования в рецептуре широкого спектра фракции по размерам не оправдали себя. Отсутствуют контрольные параметры пластичности массы в технологии смесильного передела. Использование в рецептуре новых материалов происходит без учета изменения при этом вязкопластических свойств масс. Эти проблемы также требуют своего решения.

1.4. Качественные показатели катодных блоков и их влияние на срок службы алюминиевых электролизеров

Подина электролизера является не только днищем ванны над которой находится расплав электролита и алюминия, но также служит катодом, а также должна хорошо проводить электрический ток. Верхний слой подины выполняется из подовых углеродных блоков. Сплошные блоки имеют длину от 3,0 до 3,7 м. Ширина блока может меняться от 300 до 700 мм, высота от 400 до 550 мм.

В электролизёрах ГУП «ТалКо» используют угольные бортовые блоки, а подовые блоки выполнены из углеграфитового материала разного типоразмеров и кладут на цоколь ванны в шахматном порядке (см. глава 1, пункт 1.1).

Подовые блоки считаются важной частью катодного устройства электролизера, определяющим срок его службы. Имеющиеся микротрещины могут раскрываться в пусковом периоде и досрочно привести к выходу из строя электролизера. Поэтому качеству подовых блоков уделяется особое внимание. К высокому качеству также предъявляется бортовые блоки, которые испытывают большие удары при обработке продольных сторон электролизеров со стороны обрабатывающей техники. Прежде всего эти блоки должны иметь высокую механическую прочность, низкую пористость, иметь большое электросопротивление, стойкость к действию криолит-глиноземного расплава, а также иметь низкий коэффициент натриевого расширения.

После пуска в эксплуатацию алюминиевых электролизеров с обожжёнными анодами на силу тока 400, 500, 540, 600 кА (КНР), проблемы материаловедения углеграфитовых катодных блоков приобретает актуальный характер. Как известно, в сверхмощных электролизерах бортовые блоки изготавливаются из карбидкремниевых материалов, а подовые блоки из углеграфитового с добавкой графита. Следует отметить, что подовые блоки в большей степени испытывают тепловую и механическую нагрузку относительно бортовых блоков. Нельзя забывать, что подовые блоки ещё сыграют роль катода и они должны хорошо проводить электрический ток, т.е. иметь самую низкую УЭС. Поэтому, подовые блоки должны иметь высокие технические характеристики, ибо срок службы алюминиевых электролизеров не достигают желаемого.

Таким образом, подовые блоки должны иметь: высокие прочностные свойства, определенные кажущаяся (d_k) и истинной плотности (d_u), теплопроводностью, пористостью, низкого УЭС и золы.

В 2018 году при ГУП «ГалКо» запланировано строительство электролизной серии для производства электролитического алюминия. Серия будет снабжена электролизерами с обожжёнными анодами на силу тока 540 кА. Поэтому снабжение таких электролизеров высококачественными подовыми блоками приобретает актуальный характер. На фоне выказанного возникает

необходимость создание научных основ конструирования углеродных катодных материалов с повышенной стойкостью в среде криолит-глиноземного расплава. Все это возможно на основе моделирование процессов деформаций и напряжений возникающих в катодных блоках при обжиге, пуске и эксплуатации ванн.

Таким образом, эксплуатационная стойкость катодных блоков определяется уровнем их физико-механических и химических свойств [45]. Далее рассмотрим основные характеристики катодных блоков.

Удельное электросопротивление (УЭС), играет важную роль в экономии электроэнергии. В действующих электролизерах ГУП «ТалКо» падение напряжения в подине составляет 350-400 мВ, а по проекту должно равняется 300-320 мВ. Падение напряжения в подовых блоках можно вычислить по уравнению [49]:

$$\Delta U = \Delta R \cdot I \left(2,5 + 0,92 \cdot H - 1,1 \cdot h + \frac{132}{b} \right), \quad (1)$$

где R – удельное электросопротивление блока, Ом·мм²/м; I – плотность тока, А/см²; H – высота блока, см; b , h – ширина и высота паза, см.

В таблицах 1.3, 1.4, 1.5. приводятся, соответственно, данные по показателям качества, зависимость УЭС и теплопроводность (λ) от температуры, а также УЭС материалов подового блока от времени электролиза [46-48]. УЭС специально измеряют зондами по ГОСТ 23776-79 [50], и на вырезанных образцах, затем определяя на них плотность, пористость по международному стандарту ISO 11713-2000 [51].

Тест Раппопорта или натриевое расширение относится к линейному расширению материала подового блока в результате внедрения атомов натрия в решетку углеродного материала при электролизе (рисунок 1.4).

Известно, что относительное удлинение (тест Раппопорта) может достигать до 1% для блоков разных модификаций и блоков с содержанием графита 30%, что составляет, например, для 3,5-метрового блока 3,5 см. В результате расширении возникают десбалансированные механические напряжения и микрорастрескивания, а также изгиб блока. В странах СНГ и России относительное удлинение

катодных блоков определяют по ТУ 1913-109-021-2003 [50], а на западе по ISO/WD 15379-1,2 [51, 52].

Таблица 1.3 - Свойства подовых блоков разных производителей [46-47]

I-газокальцинированный +30% графита; II- электрокальцинированный +30% графита; III-электрокальцинированный +50% графита; ГБ-графитизированный блок

Показатель качества	Термоантрацит			100% графит	ГБ
	I	II	III		
Плотность истинная, г/см ³	1,94-	1,94-	2,01-	2,09-	2,21-
	1,97	2,0	2,03	2,16	2,24
Плотность кажущаяся, г/см ³	1,59-	1,54-	1,56-	1,59-	1,62-
	1,62	1,63	1,63	1,64	1,63
Пористость открытая, %	14-19	15-19	16-20	18-22	21-23
Пористость общая, %	18-22	20-23	20-23	24-25	26-28
УЭС* при 20 °С, Ом·мм ² /м, не более	56/43	30/40	25/32	18/25	11/13
УЭС* при 1000 °С, Ом·мм ² /м, не более	-	22/30	18/26	16/20	10/12
Теплопроводность* при 20 °С, Вт/(м·К), не менее	8/6	14/10	19/14	30/22	125/100
Теплопроводность* при 1000 °С, Вт/(м·К), не менее	-	13/12	14/13	22/18	50/40
Предел прочности при сжатии*, МПа	24/22	28/28	27/27	26/25	20/26
Предел прочности при изгибе*, МПа	9/6	12/9	12/9	12/9	13/10
Модуль упругости*, ГПа, не более	11/8	10/7	9/7	8/6	7/5
Удлинение при электролизе (тест Раппопорта), % не более	0,7-0,9	0,4	0,35	0,25	0,1
ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ ,(20-520 °С), не более	2,1/2,8	2,9/3,5	3/3,5	2,9/3,4	2,9/3
Зольность, % не более	3	2	1,6	1,2	0,9

* В направлении прессования/перпендикулярно направлению прессования

Таблица 1.4 - Зависимость электросопротивления (УЭС) и теплопроводности (λ) материала подовых блоков от температуры [47-48]

Материал, характеристика	Температура					
	0	200	400	600	800	1000
Термоантрацит +30% графита УЭС, Ом·мм ² /м	43	41	39	37	36	36
λ , Вт/(м·К)	6	7	8	8	8	8
100% графит, УЭС, Ом·мм ² /м	20	18	18	18	18	18
λ , Вт/(м·К)	30	29	27	24	23	22
Графитизированный блок УЭС, Ом·мм ² /м	10	10	10	10	10	10
λ , Вт/(м·К)	125	90	75	60	55	50

Таблица 1.5 - Зависимость электросопротивления (Ом·мм²/м) материалов подовых блоков от времени электролиза [46]

Материал	Время, мин						
	0	20	40	60	80	100	120
Термоантрацит +30% графита	35	31	27	25	25	25	25
100% графит	22	20	19	18	18	18	18
Графитированный блок	10	10	10	10	10	10	10

В оба варианта используется образец подового блока, тигель и печь. В тигель заливают электролит и алюминий и придерживают температуру в районе 960-970 °С. В образец подают отрицательный потенциал, и осуществляют электролиз. С момента электролиза фиксируется изменение линейных размеров. Изучая зависимость натриевого расширения от времени электролиза строится график (см. рисунок 1.4). Как видно из рисунка 1.4 относительное удлинение от времени

электролиза линейно возрастает, далее стабилизируется и примерно проходя 70-80 мин с начала электролиза приобретает постоянное значение.

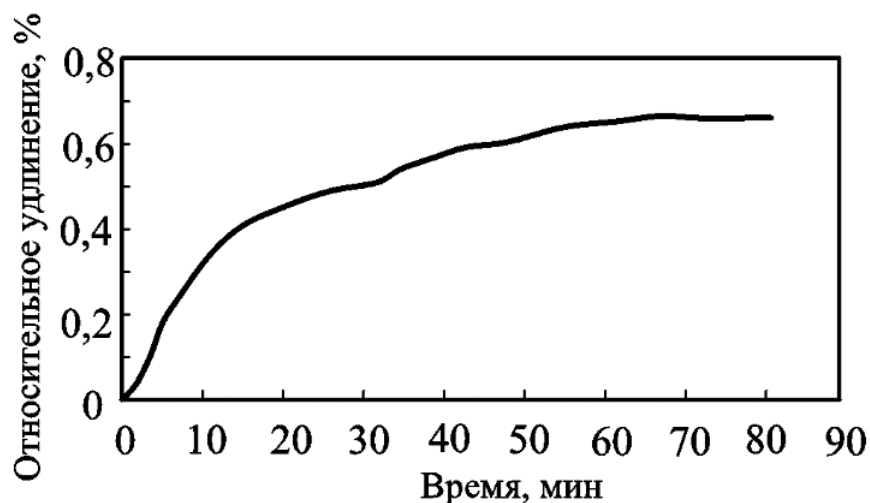


Рисунок 1.4 - Зависимость относительного удлинения образца подового блока с добавкой 30% графита при наложении электрического тока (электролиза)

К механическим характеристикам катодных блоков можно отнести определение модуля упругости Юнга, прочности при изгибе и сжатие и регламентируются нормативными документами [53-57]. Модуль упругости определяется механически (по изгибу образца) и резонансным ультразвуковым методом, который производится по ТУ1913-109-021-2003 и по стандарту DIN 51915-97 [58].

Другой важной характеристикой катодных блоков является теплопроводность. Необходимо четко различать между коэффициентом термического линейного расширения (КТЛР) и удельной теплопроводностью (λ). Обычно, КТЛР образцов катодных блоков приводятся в интервале 20-520 °С, а λ при определенной температуре (293 К). Действительно λ мало зависит от температуры, а КТЛР зависит от температуры. Следует отметить, что материал который используется в производстве катодных блоков имеет анизотропные свойства. Сила, которая предлагается к такому материалу может распространяться не равномерно в пространстве. В связи с этим целесообразно вести понятие коэффициент объемного термического расширения. Для этого необходима КТЛР умножить на 3, т.е. КТЛР \times 3. По этой величине можно судить о возникновении и распространении трещин в

катодных блоках. Что касается коэффициента теплопроводности, она очень важна не только для составления теплового баланса электролизера, но и предполагать о скорости образования настывлей и формировании рабочего пространства в шахте алюминиевого электролизера.

Теплопроводность углеграфитовых материалов определяют по ТУ 1913-109-021-2003 или по стандарту, как в направлении прессования так и в двух взаимно – перпендикулярных направлениях. КТЛР определяют по ТУ 1913-109-021-2003 или по стандарту DIN 51909-98 [59].

Другой важной характеристикой катодных блоков считается пористость, которая бывает общей и открытой пористости. Пористость материала должна быть минимальной и их распределение однородной по всему объему электрода. Подобные требования минимизирует вероятность проникновению электролита внутрь катодных блоков и далее в подину.

На многих заводах производятся блоки с размерами пор от 5 до 100 мкм (рисунок 1.5). Высокий уровень технологии позволяет добиться размеры пор от 15 до 100 мкм в катодных блоках. Поры с размерами 1-10 мкм присуще самой природой углеграфитовых материалов. В связи с этим представляется возможным в перспективе ограничить размер пор в материале углеграфитовых подовых блоков до 10-15 мкм, а значение газопроницаемости -0,3-0,4 мкм². Если кажущаяся плотность показывает степень уплотнения углеграфитового материала, а истинная плотность характеризует степень прокали антрацита. По этому признаку некоторые производители выбраковывают блоки после прессования и обжига, и не подвергают блоки механической обработки. Также не отбирают пробы и не подвергают анализы на предмет пригодности полученных блоков в производство.

Истинную плотность определяют по стандартам [61-62], а кажущейся плотности и пористости по ТУ 1913-109-021-2003 и стандартам [62-65].

Газопроницаемость и распределение пор по размерам определяют методом ртутной порометрии.

Зольность указывает на количество неограниченных примесей в углеродном

материале (в основном это оксиды натрия, калия, кальция, алюминия и железа), которые влияют на электросопротивление и теплопроводность. Зольность подовых и бортовых блоков определяют по ТУ1913-109-021-2003 и стандартам [66,67].

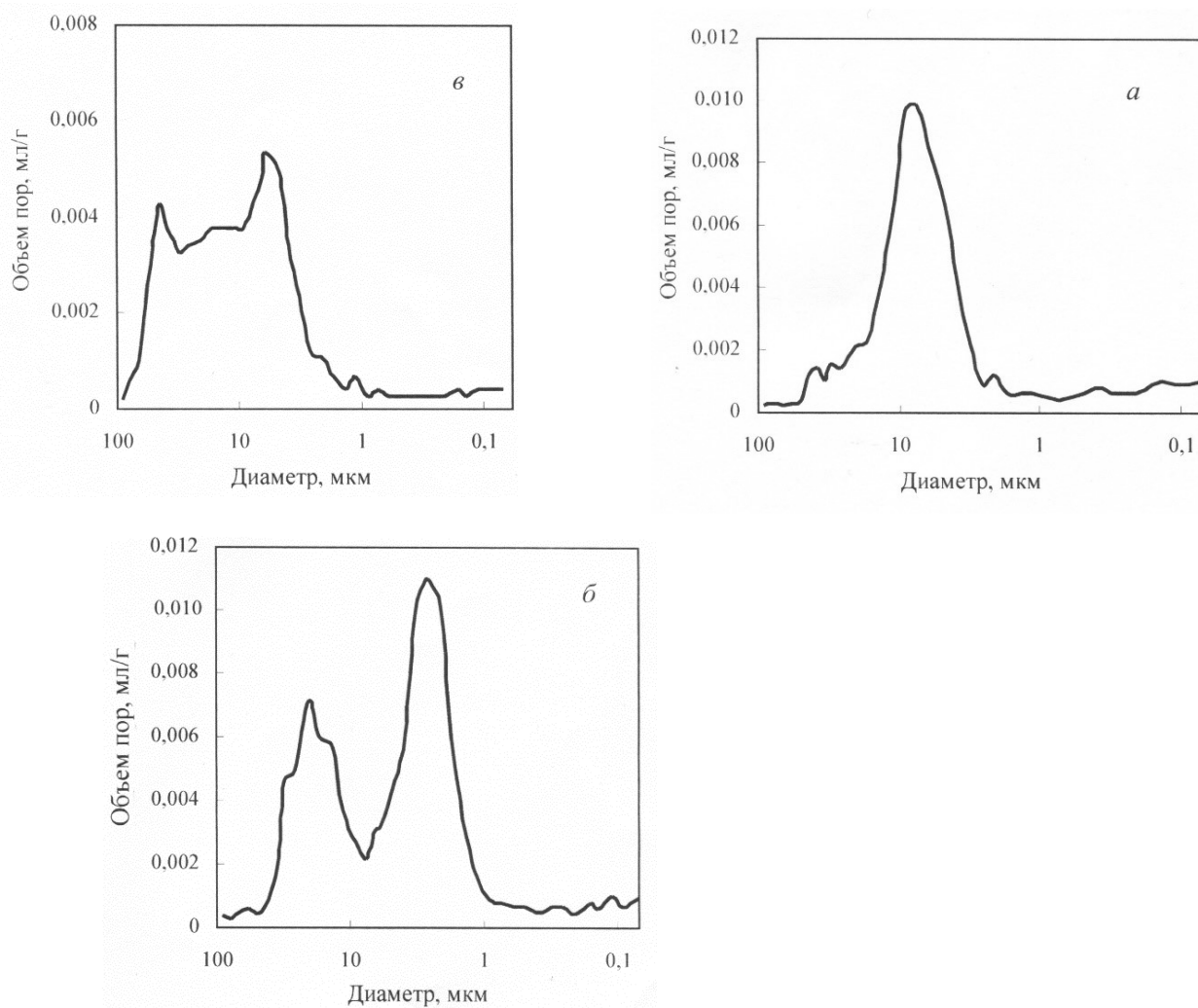


Рисунок 1.5 - Распределения пор по размерам в углеграфитовых подовых блоках, а - одномодальное; б - бимодальное ; в – хаотическое.

Методом определения растрескивания образцов подовых блоков в парах натрия разработан в норвежской лаборатории «SINTEF». Метод заключается в вакуумировании и последующем заполнении аргоном сосуда с исследуемыми образцами и металлическим натрием. Сосуд размещается в печи таким образом, что образцы отделены от ванночки с расплавом натрия прокладкой. Температуру поднимают до 800 °С, при этом давление паров натрия составляет около 70 кПа,

образцы выдерживают в течение 4 часов с последующим охлаждением. Анализ заключается в визуальном осмотре и определении количества и величины появившихся в образцах трещин.

Дефекты подовых блоков

При производстве катодных блоков несмотря на выдержку всех технологических параметров в теле подовых блоков образуются микротрещины, неоднородностей, различные включения, внутренних полостей, которые могут привести к разрушению целостности катода, и эти обстоятельства снижают срока службы алюминиевых электролизеров.

Вышеуказанные дефекты в подовых блоках образуются в процессе формовки или обжига. Существуют несколько методов неразрушающего контроля: ультразвуковая диагностика, рентгеновского облучения, компьютерная томография, электроимпульсионный резонанс. Но, на практике использование этих методов являются дорогими или малоэффективными. Существует самый простой метод неразрушающего контроля-удар молотком по блоку и по звучанию определяют наличие крупноразмерных дефектов. По последнему методу выбраковки блоков с дефектами высока. Этот метод требует от исполнителя высокой квалификации.

Следует отметить, что Западные компании главным образом уделяют соблюдения технологии производства блоков: гомогенизации шихты, прессовкой «зеленой» массы, однородности микроструктуры, качества обжига и прочие. Главным опасным технологическим дефектом подовых блоков являются наличие концентраторов напряжений выходящие на поверхность. Внутренние полости заполняются электролитом. В рыхлых участках значение пористости может увеличиваться до 2 раза, а размер пор может доходит до несколько десятков микрометра.

Из возможных включений входящие в структуру катодных блоков опасными считаются аргилит и кальцит попадающего из-за некачественного обогащения

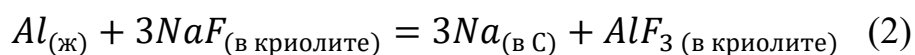
исходного сырья. Эти включения разъедаются электролитом и на его месте образуется полость произвольной формы, которая заполняется электролитом.

Взаимодействие катодных блоков с электролитом блумсами и кожухом

В результате капиллярного течения электролита по проницаемым порам подовых блоков попадания фтористых солей натрия до огнеупорный слой футеровки электролизера составляет 15-21 % (графитовых – до 28%), газопроницаемость материала равняется от 0,15 до 0,65 мм². Проницаемость (P_p) зависит от вязкости расплава (жидкости). Например, P_p 0,4 мкм² соответствует скорости проникновения 3,2 см/ч для жидкости с вязкостью 0,1 Па·сек [47]. На самом деле, расплав фтористых солей достигает нижней поверхности подового блока примерно за 0,5 месяца.

Площадь подины электролизеров ГУП «ТАЛКО» в среднем составляют 40 м² и в период пуска в результате насыщения фтористыми солями расход криолита и фтористого алюминия составляют примерно 20т.

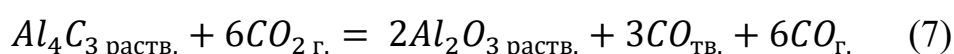
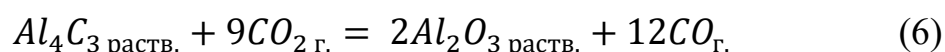
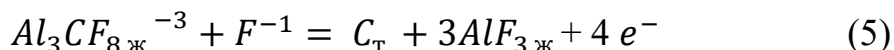
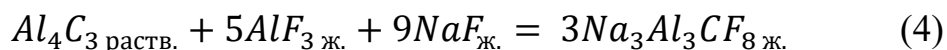
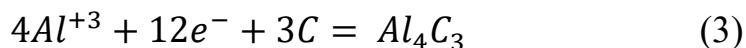
При взаимодействии фтористых солей с жидким алюминием, натрий диффундирует в решетку углеродного материала по реакции:



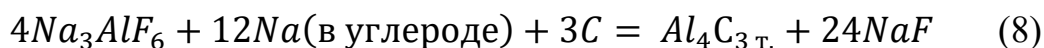
Основным механизмом внедрения и дальнейшего перемещения натрия через материал подового блока считается диффузия по углеродной решетке [68,69]. Хотя описан и механизм переноса натрия в виде пара [70]. Самая высокая скорость внедрения натрия в углеродном материале наблюдается у газокальцинированных блоков с добавками графита, самая низкая у графитированных подовых блоков. В литературе [71,72] приводятся следующие значения коэффициента диффузии натрия в материале подового блока с 30% графита: $4 \cdot 10^{-8}$ м²/сек для первых трех дней после пуска и $5 \cdot 10^{-9}$ м²/сек спустя три дня после пуска. Скорость проникновения натрия в углеродный материал также сильно зависит от криолитового отношения и плотности тока.

Эрозионно-химический механизм износа подовых блоков

Химическое взаимодействия углеграфитовых материалов с расплавом криолита и алюминия, термодинамически возможно во всем интервале температур и протскает по реакциям [47]:



Согласно [73] образование $Al_4C_3_{\text{т.}}$ по реакции (3) можно записать следующим образом:



Согласно [73] чем ниже степень графитации, тем вероятнее прохождение реакции (8). В лабораторных условиях износ был больше на антрацитовых образцах. То есть механизм разрушения поверхности подовых блоков из-за механических напряжений вследствие образования карбида алюминия в порах вполне реален.

На стойкость подовых блоков к износу не только сказывается степень графитации, также сильно влияет равномерное токораспределение по всей площади катода, особенно вблизи углов и торцов, где скорость циркуляции жидкого металла максимальна.

Из практики работы электролизеров ГУП «ТалКо» на токовой нагрузке 160 и 175 кА из-за неравномерного токораспределения по стояком по краям торцов между подовыми блоками (вблизи стояка) наблюдались сильный износ. Для предотвращения износа (или уменьшения его) необходимо увеличивать электросопротивление катодных блоков по краям. Срок службы электролизеров с графитовыми катодными блоками на 15-20% меньше по сравнению с антрацитовыми блоками с добавками графита. Износ подовых блоков изготовленных из графита может составлять 2-3 см в год [74].

Авторы [75] придерживаются мнения о создании в процессе графитации градиентной структуры по длине блока переменного электросопротивления. Другой подход заключается в специальной пропитке пеком с последующим обжигом или в пропитке заготовок фенолформальдегидной смолой с добавками оксидов титана или циркония [76]. Эти добавки должны увеличивать твердость и износостойкость за счет образования карбидов титана и циркония.

Однако, для бортовых блоков электролизеров УЭС, содержание графита, модуль упругости Юнга не предусматриваются. Эти показатели являются не значимы, более того бортовые блоки не должны проводить ток (или проводят слабо) поэтому в состав шихты в странах СНГ для производства бортовых блоков графит не добавляется. Следует отметить, что в некоторых заводах КНР в бортовые блоки добавляют до 10% графита. В таблице 1.6 приведены качественные показатели углеграфитовых бортовых блоков (предприятие ОАО «Укрграфит»).

Таблица 1.6 -Технические характеристики бортовых блоков ОАО «Укрграфит» [77]

Показатель качества	Ед. измерения	Величина
Объемная плотность	г/см ³	1,55-1,62
Истинная плотность	г/см ³	1,89-1,92
Пористость общая	%	17-20
Пористость открытая	%	14-16
Прочность на сжатие	МПа	30-50
Относительное удлинение	%	0,6-0,8
Содержание зольных примесей	%	2,5-4,0
Коэффициент термического расширения $\times 10^{-6}$ (20-520 °С)	1/°С	2,5-3,5
Коэффициент теплопроводности при 293 К	Вт/м · К	9-12

1.5. Футеровочные материалы применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров

Для капитального ремонта электролизеров, кроме углеграфитовых блоков (бортовых и подовых) используют шамотные засыпки, теплоизоляционные материалы, огнеупорные кирпичи, подушка из углеграфитового материала или глинозема или шамотного боя, гипса и др. В качестве теплоизоляционного материала используют силикатные плиты или легковесные кирпичи, а в месте огнеупорных кирпичей могут применять сухую барьерную смесь (СБС). В сверхмощных электролизерах, более 300 кА в качестве бортовых блоков используют карбидкремниевые плиты [77].

Катодное устройство электролизеров ГУП «ТАЛКо» считаются средней по мощности и состоят из огнеупорного цоколя, углеграфитовой подины и угольной боковой футеровки. Конструкция электролизера определяется энергетическими расчетами и тепловым балансом, выполненными с помощью специальных программ на базе программного пакета «ANSYS». Углеграфитовые катодные блоки подбираются согласно методики тестирования заложенным М.Б. Рапопортом [78]. Основой тестирования составляет натриевое расширение, т.е. сопротивляемость подовых блоков к проникновению натрия в кристаллическую решетку углеграфита, ибо натрий внедряясь из криолита (электролита) в узлах углеграфитовой решетки далее создает определенную напряжению и приводит к трещинообразованию подовых блоков. Это явление снижает срок службы алюминиевых электролизеров.

В таблице 1.7 приведены основные характеристики футеровочных материалов, применяемые при капитальном ремонте катодного устройства алюминиевых электролизеров, на примере китайского производства (стандарты КНР) [79].

Используемые футеровочные материалы для капитального ремонта электролизеров стран СНГ, а также в ГУП «ТАЛКо» по своим физико-химическим и физико-механическим свойствам несколько отличаются от футеровочных

материалов применяемых в КНР. Используемые в алюминиевых электролизерах стран СНГ и ГУП «ТалКо» катодные блоки изготавливают из различных углеродных материалов и классифицируют следующим образом [80-81].

1. Антрацитовые блоки изготавливают из антрацита с небольшими добавками графита и обжигают при температуре 1200 °С.
2. Графитированные блоки изготавливают из графитизируемых материалов, подвергают термообработке до 3000 °С, в результате чего образуется графитообразный материал.
3. Графитизированные блоки изготавливают из графитизируемых материалов и прокаливают до 2300 °С.
4. Полуграфитовые блоки состоят из графитизированного наполнителя, но коксовое связующее обожжено до 1200 °С.

Таблица 1.7 - Основные характеристики футеровочных материалов (КНР)

Показатель	Ед. изм	Значения	Потребность на 1 электролизер, т	Примечание
1	2	3	4	5
I. Катодные блоки:				
а) Подовые (угольные)			29	Электролизер типа G-320 (320кА)
Истинная плотность	г/см ³	> 1,9		
Объемная плотность	г/см ³	> 1,54		
Содержание графита	%	30		
Прочность на сжатие	МПа	> 24		
Содержание золы	%	< 5		
Коэффициент натриевого расширения (тест Раппопорта)	%	< 0,6		
Удельное сопротивление (УЭС)	Ом·мм ² /м	< 40		
б) Бортовые карбидкремниевые			4,9	Химический состав, %: Si ₃ N ₄ ≥ 20 SiC ≥ 72 Fe ≤ 0,70
Объемная плотность	г/см ³	≥ 2,65		
Кажущаяся пористость	%	≤ 16		
Прочность на сжатие в холодном состоянии	МПа	≥ 40		
Прочность на сжатие при высокой температуре	МПа	≥ 45		
Твёрдость	МПа	≥ 150		

1	2	3	4	5
Коэффициент теплопроводности	Вт/м ⁰ ·К	≥ 1.6		
II. Подовая масса:				
а) для набойки швов между блоками (марки BSTH)			2.27	
Содержание летучих	%	8-12		
Содержание золы	%	< 7		
Содержание углерода	%	> 83		
Насыпная плотность	г/см ³	> 1,42		
Сопротивление сжатию	МПа	> 18		
Удельные электросопротивление	Ом·мм ² /м	< 73·10 ⁻⁴		
Истинная плотность	г/см ³	> 1,86		
б) для набойки периферийных швов подины электролизера (марка BSZH)			4,66	
Содержание летучих	%	7-11		
Содержание золы	%	< 7		
Содержание углерода	%	> 84		
Насыпная плотность	г/см ³	> 1,44		
Истинная плотность	г/см ³	> 1,87		
Сопротивление сжатию	МПа	> 17		
Удельное электросопротивление	Ом·мм ² /м	< 73·10 ⁻⁴		
в) Угольная поста для заделки блюмсов (марка BSGH)			1,8	
Содержание летучих	%	9-13		
Содержание золы	%	< 4		
Содержание углерода	%	> 84		
Насыпная плотность	г/см ³	> 1,44		
Истинная плотность	г/см ³	> 1,87		
Сопротивление сжатию	МПа	> 25		
Удельное электросопротивление	Ом·мм ² /м	< 73·10 ⁻⁴		
г) Бортовые угольные блоки (угловые и подгоночные) размер: (280×570×120) мм (200×570×120) мм (570×(306+207)/2×120) мм			31,6 кг 22,1 кг 28,1 кг	
Истинная плотность	г/см ³	> 1,9		

1	2	3	4	5
Объемная плотность	г/см ³	> 1,54		
Прочность на сжатие	МПа	> 24		
Содержание графита	%	30		
Содержание золы	%	< 5		
Удельное электросопротивление	Ом·мм ² /м	< 40		
Коэффициент натриевого расширения	%	< 0,6		
III. Теплоизоляционные плиты из силиката кальция: в том числе ,			9,97	
а) (500×500×100)мм	кг		5,75	
б) (250×250×85)мм	кг		1,22	
в) (500×307×85)мм	кг		3,0	
Объемный вес	г/см ³	0,23		
Предел прочности на изгиб	МПа	≥ 0,5		
Прочность на разрушение при охлаждение	МПа	0,8-1,0		
Линейная усадка (1000 °С, 3 часа)	%	≤ 1,5		
Теплопроводность	Вт/м · °К	0,056+0,0011 · t		
Рабочая температура	°С	1000		
IV. Теплоизоляционные кирпичи:				
а) Высокопрочный теплоизоляционный (230×114×65)мм	т		4,81	
Линейное расширение при температуре 1000 °С (12 часа)	%	± 1,0		
Прочность на разрушение при охлаждение	МПа	≥ 2,0		
Коэффициент теплопроводности	Вт/м · °К	≤ 0,17		
Объемная плотность	г/см ³	0,6-0,8		
Применяемая температура	°С	> 1000		
б) Низкопрочный изоляционный кирпич (230×114×65)мм	т		0,36	

Продолжение таблицы 1.7

1	2	3	4	5
Коэффициент линейного расширения при нагреве при 900 °С (8 часов)	%	< 2,0		
Прочность на разрушение при охлаждение	МПа	0,6-0,8		
Коэффициент теплопроводности (при 350 °С)	Вт/м·°К	≤ 0,15		
Объемная плотность	г/см ³	0,5		
Температура применения	°С	> 1000		
V. Огнеупорный кирпич (230×114×65)мм	т		0,67	
Удельный вес	г/см ³	2,3		
VI. Сухой барьерный слой (СБС)	т		25,43	
Огнеупорность (1983-1785 °С)		31-35		
Насыпной вес	кг/м ³	1920-2020		
Линейное расширение при 816 °С	%	нет		
Линейное расширение при 1260 °С	%	нет		
Коэффициент теплопроводности при 200 °С	Вт/м · °К	≤ 0,34		
Коэффициент теплопроводности при 420 °С	Вт/м · °К	≤ 0,39		
Коэффициент теплопроводности при 650 °С	Вт/м · °К	≤ 0,43		
VII. Бетонная заливка (бровка)				
а) Высокопрочная заливка	т		5,88	
Максимальная температура	°С	1500		
Насыпная плотность	кг/м ³	2000		
Линейное расширение при 816 °С	%	(0,1-0,4)		
Линейное расширение при 1260°С	%	(0,5-1,5)		
Прочность на сжатие при 816 °С	МПа	(0,1-0,4)		
Предел прочность на изгиб при 816 °С	МПа	(0,5-1,5)		
Коэффициент теплопроводности при 204 °С	Вт/м · °К	≤ 0,54		
Коэффициент теплопроводности при 429 °С	Вт/м · °К	≤ 0,58		
Коэффициент теплопроводности при 871 °С	Вт/м · °К	≤ 0,70		

1	2	3	4	5
б) Легкая огнеупорная заливка	т		0,79	Химический состав, %: SiO ₂ -45-55 Al ₂ O ₃ -30-40 Fe ₂ O ₃ -3-5
Применяемая температура	°С	1200		
Насыпная плотность	кг/м ³	800		
Предел прочности на изгиб при 110 °С	МПа	0,70		
Предел прочности на изгиб при 1000 °С	МПа	0,98		
Предел прочности на сжатие при 110 °С	МПа	3,04		
Предел прочности на сжатие при 1000 °С	МПа	3,89		
Линейное расширение при 1000 °С	%	-0,67		
Коэффициент теплопроводности при 700 °С	Вт/м · °К	0,14-0,16		

Основные характеристики подовых блоков по данным [80-81] приведены в таблице 1.8.

Из-за дороговизны, графитированные блоки применяются редко, а полуграфитовые блоки, имеющие почти такие же показатели, как графитированные, не так дороги и используется в производстве достаточно широко.

Таблица 1.8 - Основные характеристики подовых блоков [80-81]

Свойство	Антраци- товый	Полугра- фитовый	Графити- зированный	Графити- рованный
Истинная плотность, г/см ³	1,95	1,97	2,16	2,21
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,58	1,59	1,65	1,62
Пористость, %	15	15	19	20
УЭС, Ом·мм ² /м	25	22	13	11
Теплопроводность, Вт/(м·К)	17	19	50	115
Прочность на сжатие, МПа	31	31	27	35
Прочность на изгиб, МПа	10	10	10	13
Зольность, %	2,5	2,0	0,3	0,3

Сравнительная характеристика основных видов подовых блоков приведена в таблице 1.9.

С точки зрения срок службы подин стойкость к термическому удару – весьма важный показатель при обжиге ванн после капремонта. Теплопроводность подового блока не имеет большого значения, так как основные потери тепла от ванны идут через ее бортовые стенки. В принципе нет разницы в конструкции катода для электролизеров с самообжигающимся и обожженными анодами.

Таблица 1.9 - Качественное сравнение свойств основных групп катодных блоков [82]

Свойство	Антрацитовый	Полугра- фитовый	Графити- зированный
1	2	3	4
Относительная цена	1	1,5-1,8	2-3
Сопротивление эрозии	Превосходное	Хорошее	Превосходное
Сопротивление термоудару	Приемлемое	Очень хорошее	Превосходное
Теплопроводность	Умеренная	Высокая	Очень высокая
Электросопротивление: при комнатной температуре	Высокое	Низкое	Очень низкое
при температуре электролиза	Среднее	Очень низкое	Очень низкое
Прочность на сжатие	Высокая	Адекватная	Низкая
Вспучивание из-за проникновения Na	Адекватное	Низкое	Низкое

Электролизеры работающие с самообжигающимися анодами в большинстве случаев подачу глинозема в электролит осуществляют путем разрушения корки с помощью спецтехники, при этом теряется большое количество тепла. На таких электролизерах целесообразно изготавливать бортовые блоки из антрацита (с низкой теплопроводностью). Что касается электролизеров с предварительно обожженными анодами, которые, как правило, оборудованы системами автоматического питания глиноземом (АПГ), необходимы изготовить бортовые блоки с добавкой графита, т.к. обеспечивают высокую теплопроводности. Такой подход предотвращает перегрев расплава электролита.

В России в соответствии с ТУ 1913-109-021-99 подовые блоки выпускают марок ПБ И ПБП («подовый блок» и «подовый блок пропитанный», соответственно). Длина блоков колеблется от 800 до 3400 мм. Цифра после обозначения марки означает удельное электросопротивление в Ом ·мм²/м. В таблице 1.10 представлены физико-механические показатели подовых блоков.

Таблица 1.10 - Основные физико-механические показатели подовых блоков (ТУ 1931-109-021-99)

№	Показатель	ПБП	ПБ	ПБП	ПБ	ПБП	ПБ	ПБП	ПБ	ПБ	ПБ
		11	11	20	20	30	30	40	40	50	60
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	УЭС, Ом ·мм ² /м, не более	11		20		30		40		50	60
2	Относительное удлинение, % не более	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7		0,9	1,0
3	Прочность, МПа, не менее: на сжатие	20	17	24	20	26	24	30	26	25	22
4	На изгиб	6	6	10	10	10	10	12	12	-	-
5	Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	1,55					1,53	1,55	1,52	-	
6	Истинная плотность, г/см ³ , не менее	2,01		1,95		1,90		1,85		-	
7	Пористость, % не более	23	30	22	23	20	22	18	22		
8	Модуль упругости, ГПа, не более	8	6	10	8	13	10	15	13	-	
9	Теплопроводность, Вт/(м·°К), не менее	120	100	40	30	12	10		6	-	
10	Температурный коэффициент линейного расширения при t = 20-520 °С, ×10 ⁻⁶ , К ⁻¹ , не более	4,5	3,5	4,5	3,5	4,5	3,5		4,5	-	

Продолжение таблицы 1.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
11	Зольность, %, не более	1,5	4,5								-

В настоящее время значительное количество подовых блоков импортируется из-за рубежа. Их показатели могут не совпадать с требованиями указанных в ТУ, но они должны быть не ниже, по сравнению с Российскими требованиями.

Бортовые блоки. Бортовые блоки алюминиевых электролизеров также изготавливаются из антрацита и связующего – каменноугольного пека. Технология производства бортовых и подовых плит почти одинаковые, лишь с той разницей, что в состав шихты (наполнителя) графит не добавляется. Поэтому, бортовые блоки не должны хорошо проводить электрический ток.

Технические характеристики бортовых блоков несколько отличаются от подовых, Например, для бортовых блоков тест Рапопорта особенно не распространяется, также не учитывается прочность на изгиб и модуль упругости Юнга. Кроме того содержание золы допускается до 5,0 % (по массе), а в то время для подовых блоков зольных примесей допускается до 4% (по массе).

В любом случае, бортовые блоки должны быть стойкими в среде глиноземкриолитового расплава, достаточно прочными, иметь низкую стоимость и прост в изготовлений. Однако в КНР, при изготовлении бортовых блоков в состав шихты добавляют от 10 до 15% (по массе) искусственного графита. Бортовые блоки с целью создания надежных бортовых настелей должны обладать высокой теплопроводностью и не смачиваться с электролитом, не окисляться при контакте с воздухом. Поэтому ведется поиск подбора материалов, пригодных для футеровки электролизеров и обеспечивающих длительный срок службы.

Бортовые блоки на основе карбида кремния (SiC) показали хорошие эксплуатационные свойства, однако их широкое применение сдерживалось более высокой стоимостью, чем углеродных. Например, в АО «КЭЗ» (Акционерное Общество «Казахстанский электролизный завод») бортовые блоки

изготавливались и применялись из карбида кремния. Монтаж плит осуществлялись на основе карбидокремниевой пастой. В России выпускают бортовые блоки марок ББ и ББП («блоки бортовые» и «блоки бортовые пропитанные») согласно ТУ 1913-109-014-99. Толщина всех блоков 200, ширина 550, длина 400-800мм, что позволяет монтировать шахту разной глубины (таблица 1.11). По этим же ТУ изготавливают и угловые блоки [77].

Подовая масса служит для набойки межблочных и периферийных швов, а также для накатки подушки над цоколем под подовые блоки. Ее изготавливают по разной рецептуре из антрацита с добавкой графита или без него, а в качестве связующего преимущественно используют каменноугольный пек.

Таблица 1.11 - Основные физико-механические показатели бортовых блоков (ТУ 1913-109-014-99)

№	Показатель	ББП 0,1	ББ 0,2	ББП 0,4	ББ 0,6	ББ 1,0	ББ
1	Относительное удлинение, %, не более	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	1,1
2	Предел прочности, МПа, не менее: на сжатие	20	17	20	24	29	22
3	Предел прочности на изгиб, МПа	10	10	12	12	-	-
4	Кажущаяся плотность, г/см ³ , не менее	1,60	1,55		1,53	-	
5	Истинная плотность, г/см ³ , не менее	2,10		1,95	1,90	-	
6	Пористость, %, не более	23	30	23	22	-	
7	Теплопроводность, Вт/(м·°К), не менее	120	100	30	10	-	
8	Температурный коэффициент линейного расширения (при t = 20-520 °С) × 10 ⁻⁶ , К ⁻¹ , не более	4,5	3,5	3,5			

Авторы [81-82] по температуре ее применения к набойке выделяют горяче-набивную (130-170 °С), и холодно – набивную (15-25 °С) массы. При использовании горячей массы условия набойки швов весьма тяжелые, что негативно сказывается на их качества и состоянии здоровья персонала. При использовании теплой и холодной массы большинство негативных моментов, присущих горячей массе, исключаются, благодаря чему холоднабивная подовая масса (ХНПМ) получила широкое распространение [83]. При производстве холодной массы в связующее вещество (пек) добавляют легко летучие модификаторы например, поглотительное масло (продукт возгонки каменного угля). Обычно, срок пригодности ХНПМ составляет 3-4 мес, т.е. срок хранения массы ограничен. Этот фактор является недостатком ХНПМ.

Важнейшими свойствами подовой массы, влияющими на срок службы катода, являются время уплотняемости в процессе набойки, степень усадки или расширение после обжига, качество наполнителя и связующего. В странах СНГ время уплотняемости массы не должно превышать 10 сек, и при обжиге она должна расширяться. В таблице 1.12 приведены основные свойства подовых масс, применяемых в зарубежной практике.

Таблица 1.12 - Некоторые свойства подовых масс [82]

Показатель	Горячая	Теплая и холодная	
		ЭПА, ГПА	Графит
Наполнитель	ЭПА, ГПА	ЭПА, ГПА	Графит
Температура набойки, °С	140-180	10-30 или 30-50	10-30 или 30-50
Плотность «Зеленой» массы, кг/м ³	1500-1650	1500-1600	1150-1750
Обожженная подовая масса:			
Истинная плотность, кг/м ³	1800-1900	1800-1900	2000-2200
Объемная плотность, кг/м ³	1400-1600	1400-1550	1300-1650
Пористость, %	15-25	15-30	20-40
Прочность на сжатие, МПа	25-35	15-35	5-25
УЭС, Ом·мм ² /м	60-80	60-90	30-60
Зольность, %	4-10	4-10	0,5-2,0

Примечание ЭПА, ГПА- электропрокаленный и газопрокаленный антрациты.

В работах [83-90] подробно изложены вопросы производства электродной продукции, используемой в электролизерах: анодной и подовой масс, обожженных анодных, подовых и бортовых блоков.

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы используют в катодной части электролизеров для снижения потерь тепла, защиты стального катодного кожуха от воздействия высоких температур и, в конечном итоге, для повышения срока службы электролизеров. По назначению эти материалы делят [91] на:

- в качестве подложек под подовые блоки;
- огнеупорные материалы, устанавливаемые под блоками и воспринимающие на себя воздействие проникающих факторов;
- в качестве теплоизоляционные материалы, снижающие потери тепла.

Очевидно, что все перечисленные требования не могут быть представлены в одном материале. Поэтому для каждого материала разработаны соответствующие требования.

Барьерные материалы служат мягкой подложкой под подовые блоки и препятствуют проникновению электролита в нижние части футеровки. В качестве таких материалов применяют подушки из набоечной углеродной массы, шунгита, глинозема и других материалов.

В последние годы за рубежом в качестве барьеров используют два типа порошков [91], характеристики которых представлены в таблице 1.13:

- тип А, основанный на анортите, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
- тип Б, основанный на оливине $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

По мнению П.В. Полякова [91], высококремнистый материал надежнее других известных материалов защищает подину. Сухие барьерные материалы по сравнению с кирпичной кладкой имеют низкую стоимость и малую продолжительность монтажа. Кроме того, дают возможность повторного использования материала.

Данным требованиям удовлетворяет множество материалов. Так, на КрАЗе в

широком масштабе испытывались электролизеры с глиноземной изоляцией, но, несмотря на ряд преимуществ, они не нашли широкого применения.

Таблица 1.13 - Характеристика барьерных материалов [91]

Показатель	Типа А	Тип Б
Химический состав, % (по массе)		
Al ₂ O ₃	31,0	11,9
SiO ₂	48,8	43,6
CaO	14,6	0,2
MgO	0,7	35,8
Fe ₂ O ₃	1,0	5,9
Na ₂ O	2,7	-
Отношение Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , % (по массе)	0,64	0,27
Теплопроводность, Вт/м · °К:		
При t = 300 °С	0,40	1,6
При t = 900 °С	0,44	1,5

В настоящее время для этих целей широко используют шамот-алюмосиликатный материал, содержащий 28-45% Al₂O₃, который дешевле других огнеупоров. В России широкое распространение получил кирпич различных размеров марки ШБ (ГОСТ 390-96), который содержит не менее 28% Al₂O₃, имеет огнеупорность не ниже 1650 °С и открытую пористость не более 30%. В зарубежной практике находят применение муллитовые изделия с содержанием глинозема более 45%. По мнению П.В. Полякова [91], преимущества высокоглиноземистых кирпичей не очевидны, так как при взаимодействии с фторидами они могут расширяться. Основные свойства используемых огнеупорных материалов приведены в таблице 1.14.

Теплоизоляционные материалы предназначены для снижения тепловых потерь и, следовательно, они должны обладать низкой теплопроводностью. Для

этой цели используют различные материалы: диатомит, вермикулит (вспученная слюда с различной плотностью), силикат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и силикат алюминия-кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). В России широкое распространение для этих целей получили диатомитовые изделия (ГОСТ 2694-78), в том числе диатомитовый кирпич марок Д-500 и Д-600. В зарубежной практике, в последние годы и на Российских заводах применяют вермикулит различных типов, отличающийся в основном объемной плотностью (таблица 1.15)

Таблица 1.14 - Основные свойства огнеупорных материалов

Свойство	Шамот			Глинозем	
	2100	2200	2100	2600	3000
Объемная плотность, кг/см ³	2100	2200	2100	2600	3000
Открытая пористость, %	19	23	20	20	14
Прочность на сжатие при 20 °С, МПа	32	26	29	56	21
Линейное удлинение до t = 1000 °С, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Теплопроводность, Вт/(м·К)	-	1,5	1,0	1,4	2,3
Содержание, %:					
SiO ₂	56	52	64	23	8,3
Al ₂ O ₃	36	44	32	73	90

Таблица 1.15 - Основные свойства теплоизоляционных материалов

Свойство	Диатомит		Вермикулит		
	Д-500	Д-600			
Максимально допустимая температура, °С	1400	1400	900	950	1100
Объемная плотность, кг/м ³	500	600	750	650	350
Теплопроводность, Вт/м · К:					
при t = 25 °С	0,10	0,116	0,18	0,17	0,15
при t = 300 °С	0,16	0,1686	н/д	н/д	н/д
Предел прочности, МПа:					
на сжатие	0,6	0,8	-	-	-
на разрыв	-	-	1,0	1,4	0,5

1.6. Постановка задачи

Анализ литературных данных показывает на принципиальное отличие углеродных материалов бортовых блоков, что проявляется в различие свойств и структуры исходных сырых антрацитов и искусственного графита, который представляет собой уголь высокой степени метаморфизма с двухмерно-упорядоченной структурой и графит-трехмерноупорядоченный материал на основе нефтяных коксов, связанные между собой коксом связующего – каменноугольного пека. Углеродные материалы по своей структуре и свойствам не имеют аналогов в электродной продукции.

Эксплуатационные характеристики бортовых и подовых блоков зависят от соотношения фракционного состава, размера зерен термообработанного наполнителя в рецептуре, а также количества связующего при изготовлении «зеленой» массы и далее от температуры и темпе обжига в обжигательных печах. Например, в ГУП «ТалКо» для обжига «зеленых» анодов используют открытые камерные обжигательные печи, с применением синтетического угольного газа, получаемого в газогенераторах.

Разработка технологии производства подовых и бортовых блоков имеющие высокие сроки службы (более 5 лет) является сложной задачей в условиях ГУП «ТалКо». Дело в том, что ГУП «ТалКо» уже более 5 лет не получает природного газа, а управляет получением синтез-газа требуемого состава, температуры и количества представляет трудной задачей.

Целью работы является научное обоснование, разработка и освоение технологии лабораторного производства бортовых и подовых блоков на основе угольного месторождения Назарайлок в условиях ГУП «ТалКо» для футеровки алюминиевых электролизеров.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Комплексное физико-химическое исследование формирования структуры антрацита месторождения Назарайлок при термообработке до 1700 °С.

2. Комплексное исследования основных закономерностей формирования физико-механических свойств опытных образцов катодных блоков с использованием термоантрацита и искусственного графита полученного из «боя» отработанных подовых блоков.
3. Исследование зависимости физико-механических свойств катодных блоков от содержания в их рецептуре углеродных материалов с высокой температурой обработки (до 1700 °С).
4. Исследование влияния вибрации на улучшении физико-механических свойств полученных лабораторных образцов катодных блоков.
5. Подбор оптимального состава шихты и связующего имеющие наилучшие физико-механические свойства исследуемых углеграфитовых электродных изделий в условиях применения синтез-газа.
6. Выпуск опытных партий катодных блоков на основе антрацита месторождения Назарайлок с различной температурой обработки и сравнительный анализ их физико-механических свойств с зарубежными аналогами.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАЦИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТОДНЫХ БЛОКОВ.

2.1. Используемые материалы

В качестве наполнителя в состав шихты были использованы витринитовые антрациты месторождения Назарайлок Раштского района Республики Таджикистан, с различной степени их термообработки и связующего на основе каменноугольного пека Казахстана (Темыртау) с температурой размягчения 87-89 °С, выхода летучих веществ -53-55%, золы -0,15-0,26%, выхода коксового остатка -56-58%, растворимости в хинолине < 31%, в толуоле не > 12%. Свойства пека соответствовали ГОСТ 10200 «Пек каменноугольный электродный».

Антрацит термообработывался газокальцинацией (ГКА) во вращающейся трубчатой печи при температуре порядка 1250 °С. Электрокальцинированный антрацит (ЭКА) – антрацит, прокаливался в лабораторном электрокальцинаторе марки ЭМИТРОН-СВК при температуре 1300-1700 °С. Нагрев и охлаждение производились плавно с выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов.

Химический состав антрацита приведена в таблице 2.1. Наилучшими пластами антрацита считаются пласты № 4, 6 [2].

Таблица 2.1 - Усредненный химический состав пластов №№ 4, 6 антрацита месторождения Назарайлок

Материал	Элементный состав, % (по массе)				Содержание золы и летучих, % (по массе)		d_v^* , кг/м ³	Тип угля
	С	Н	N	S	зола	летучих		
Антрацит	91,5	3,5	1,02	0,19	2,3	9,0	1400	Витринит

*- объемная плотность

Регистрация ИК-спектров проводилась на порошках антрацита, смешанных с порошком монокристаллического бромида калия. Смесь прессовалась в виде таблетки на специальной прессформе под вакуумом, а затем снимались ИК-спектры на приборе SPECORD-75 IR в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹ [92].

Рентгенографические исследования порошков антрацита проводились на установке ДРОН-2 с использованием медного (Cu) излучателя на отражение. Расшифровку рентгенограмм осуществлялось согласно [93,94]. Термогравиметрическое исследование антрацита проводилась на термографе согласно приведенной в работе методике [95] и DERIVATOGRAPH – OD 112 MOM (Венгрия).

Элементы – примеси в золе антрацита определялись вакуумным волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром типа “СПЕКТРОСКАН МАКС - GV [96].

Коэффициент термического расширения (КТР) лабораторных образцов катодных блоков определялись в интервале температур (20-520 °С), а коэффициент теплопроводности определялось при температуре 20 ± 1 °С.

Лабораторные образцы изготавливались следующих размеров:

- а) для определения коэффициента теплопроводности, таблетки диаметром 15мм, высотой 5мм;
- б) для определения КТЛР, стержни диаметром 10 мм, длиной 100 мм;

2.2. Лабораторный вибропресс для прессовки углеграфитовых масс

Как известно, в промышленности, при изготовлении анодных и катодных (блоковых, подовых) блоков применяют вибропресса, и «зелёная» масса прессуется при определенных нагрузках, времени, а также определенной частоты колебания. Например, при прессовки анодных блоков частота колебания составляет 1450-1500 колеб/мин, амплитуда колебания ~ 8 мм, нагрузка (вес пуансона) -5,0 тонн и время прессования 60-90 сек. Для прессования катодных блоков режим почти тоже самое, но весь пуансона может достигать до 15,0 тонн в зависимости от размера подовых блоков.

В лабораторных условиях, образцы анодов или катодных блоков обычно получают прессованием в глухую матрицу без выбрирования. Например, таким образом получали лабораторные образцы анодных блоков в ГУП «ТАЛКО». Так как, в ближайшем будущем предстоит проектирование и строительства завода по выпуску катодных блоков при ГУП «ТАЛКО» возникает необходимость в проведении научно-исследовательских работ по оптимизации рецептуры получаемых «зеленых» масс катодных блоков. Поэтому, для прессования «зелёной» массы в лабораторных условиях возникает необходимость в применении вибропресса для создания плотноупакованной структуры или равномерного распределения компонентов шихты в объеме массы. Прессовка «зеленой» массы в лабораторном вибропрессе улучшает физико-механические свойства опытных образцов катодных блоков, и тем самым имитирует процесс производства электродных изделий в промышленности.

С этой целью нами был сконструирован лабораторный вибропресс (см. рисунок 2.1) с помощью которого получали лабораторные образцы катодных углеграфитовых блоков.

Лабораторный вибропресс изготовлен из углеродистой стали марки Ст. 3 (можно изготовить из любой марки углеродистой стали) и состоит из основания (1), ножек (2), пружин (3), вибрационного столика (4), приваренного к столику стакан (5), к нижней части столика прикрепляется электровыбратор, который подключается к сети переменного тока 220В (6), разъединяющей прессформы (7), соединительные кольца (8), пуансон (9), ужки (10) вместе с направляющие стержни (11) предотвращающие вращению пуансона (груза), а для соединения прессформы вместе, который состоит из 2-х частей, просверлены отверстия и затягиваются болтами.

Высоту колебания амплитуды можно менять, путем подбора пружин. Также можно менять частоту колебания с помощью применения лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). Массу груза (пуансона) можно менять в зависимости от требуемой величины.

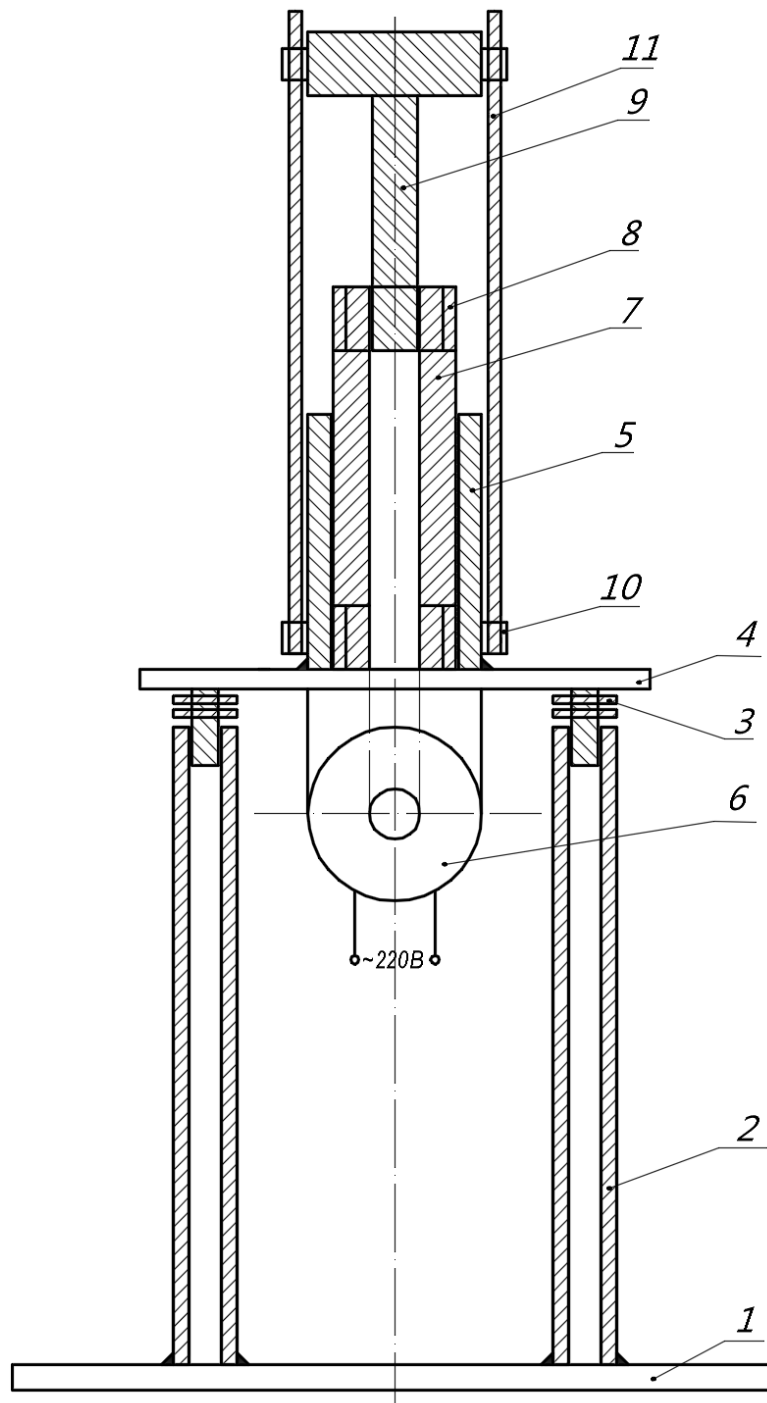


Рисунок 2.1 - Схема лабораторного вибропресса [97].

1- основания; 2- ножки; 3 - пружина; 4- вибрационный стол; 5 - стакан; 6 - вибратор; 7 - прессформа ; 8 - соединительное кольцо ; 9 - пуансон; 10 - ушки ; 11- направляющие стержни.

Приведенный лабораторный вибропресс имеет высоту амплитуду колебания 2-3 мм, частоту колебания 1450-1500 колеб/мин. Можно получить углеграфитовые

стержни диаметром 36 мм, длиной до 200 мм. Предварительно в лабораторном смесителе (см. рисунок 2.1) приготавливают углеграфитовую массу, заполняют прессформу (7) и при температуре 140-150 °С прессуют на выibroпрессе. После прессования прессформа извлекается, раскручивают болты и прессформа делится на 2 части и углеграфитовый стержень свободно отделяется от формы (стержень никакие повреждения не получает). Далее стержень обжигается в печи сопротивления при температуре 1300 °С в течение 6 часов. После чего печь отключается, образец охлаждается медленно в печи, вынимается, механически обрабатывается и далее изучаются физико-механические свойства и другие качественные показатели.

2.3. Методы исследования

Антрацит в сыром виде в производстве электродных изделий не используется, т.к. имеет очень низкую электропроводность, содержит летучие компоненты, водород, относительно мягкий и не имеет определенную структуру, т.е. обладает высокую анизотропность.

В промышленности используется термоантрацит, подвергшегося прокалке при температуре 1000-1800 °С. Например, при производстве холоднанабивной (или горяченабивной) подовой массы для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров сырой антрацит подвергается газокальцинацией во вращающейся трубчатой печи, при температуре 1000 -1100 °С [98]. Дело в том, что обжиг подины алюминиевых электролизеров производят при температуре 900-950 °С. Для производства катодных блоков сырой антрацит термообрабатывается электрокальцинацией в электропечах при температуре 1300-1350 °С. При этой температуре можно достигать необходимых качественных показателей катодных блоков.

Технические характеристики до и после термообработки определялись по межгосударственным отраслевым стандартам: зола – ГОСТ 11022-95, удельное электросопротивление (УЭС) (порошок) – ГОСТ 4668-75, механическая прочность – МВИ 055-025-09, истинная плотность –МВИ 055-021-09, пористость общая –

МВИ 055-55-01, пористость открытая –ГОСТ 2409-95, влага – ГОСТ 27814-91, выход летучих веществ – ГОСТ 6392-91, сера ГОСТ 8606-93, механическая прочность на истирание –ГОСТ 16188-70 на приборе МИС-8 или на истирателе RDC-181. Образцы углеродной массы в лабораторных условиях приготавливались на установке, разработанной ГУП «ТалКо». Качественные показатели катодных блоков определялись по интегрированной системе менеджмента; истинная плотность ГОСТ 22-898-78, кажущаяся плотность МВИ – 055-038-10. По истинной (d_u) и кажущаяся (d_k) плотностей рассчитывалась пористость (Π), где $\Pi = (d_u - d_k) \cdot 100\% / d_u$, механическая прочность на сжатие – МВИ 055-026-09 на гидравлическом прессе Denison. Насыпная плотность определялась по ГОСТ 16190-70, а истинная и кажущаяся плотности по ГОСТ 2160-92.

2.4. Термогравиметрическое исследование антрацита

Антрацит является основным компонентом для производства катодных блоков алюминиевых электролизёров, холодно- и горяченабивных подовых масс, угольных электродов и других углеграфитовых изделий.

Срок службы алюминиевых электролизёров определяется рядом факторов, основными из которых являются конструкция катодного узла, качество монтажа и стойкость катодных блоков (подовых и бортовых) в среде криолит-глинозёмного расплава, технологические условия обжига, пуска и эксплуатации ванн, а также качество набоечных углеграфитовых масс [77].

Антрациты разных месторождений отличаются как по степени метаморфизма, так и по петрографическому составу [99].

Сравнительные характеристики различных исходных антрацитов, например, Донецкого (Украина), Горловского (Россия) бассейнов, Российского Донбасса, Назарайлок и Вьетнамского (Ха-Ту), приведены в работах [100,101]. По вещественному составу антрацит месторождения Назарайлок соответствует ГОСТу 25543-82 и относится к антрацитам (А) (группы витринит).

Следует отметить, что Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания» (ГУП «ТалКо») закупает катодные

углеграфитовые блоки с Украины, России, КНР и другие страны. В ближайшей перспективе ГУП «ТалКо» планирует строительство завода по производству углеграфитовых катодных блоков для футеровки алюминиевых электролизёров из антрацита месторождения Назарайлок. Состав шихты (наполнителя) будет состоять из антрацита, графита (10-50%) и пека (в качестве связующего). Пригодность антрацита Назарайлок для производства катодных блоков всесторонне не исследована, но имеются отдельные случаи определения механической прочности на сжатие, содержания золы, а также кажущейся и истинной плотностей.

Кроме указанных показателей, необходимо еще определить: прочность на изгиб, модуль упругости Юнга, пористость, коэффициенты термического и натриевого расширения. В таблице 2.2 приведены основные показатели качества катодных блоков китайского производства (содержание графита 30% по массе). Однако китайские производители не указывают пористость и коэффициент теплопроводности катодных блоков. Эти показатели будут определены по требованию заказчика.

Таблица 2.2 - Основные показатели качества катодных блоков производства КНР

Подовые блоки		Бортовые блоки	
1	2	3	4
Показатель	Значение	Показатель	Значение
Истинная плотность, г/см ³	≥ 1,95	Истинная плотность, г/см ³	≥ 1,91
Кажущаяся плотность, г/см ³	≥ 1,57	Кажущаяся плотность, г/см ³	≥ 1,56
Удельное электросопротивление, Ом·мм ² /м при t = 20 ⁰ С	≤ 35	Удельное электросопротивление, Ом·мм ² /м при t = 20 ⁰ С	-
Прочность на сжатие, МПа	≥ 24	Прочность на сжатие, МПа	≥ 32
Модуль Юнга, ГПа	≤ 7	Модуль Юнга, ГПа	-
Прочность на изгиб, МПа	≤ 7	Прочность на изгиб, МПа	-

1	2	3	4
Коэффициент термического расширения ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$), $1/^{\circ}\text{C}$	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$	Коэффициент термического расширения ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$), $1/^{\circ}\text{C}$	$\leq 4,2 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент натриевого расширения, %	$\leq 0,8$	Коэффициент натриевого расширения, %	$\leq 1,0$
Зольность, %	$\leq 5,0$	Зольность, %	$\leq 8,0$

Обычно в производственных условиях до получения «зелёных» катодных блоков сырой антрацит термообрабатывается при $t = 1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ в промышленных вращающихся трубчатых печах.

Как известно, сырой антрацит месторождения Назарайлок является почти диэлектриком – имеет удельное электросопротивление $1,0\text{-}1,5 \cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ [100] и межплоскостное расстояние d_{002} , равное $0,357\text{ нм}$ [101]. Кроме прочего, содержание летучих составляет $8\text{-}9\%$ (по массе) [2]. В таком виде антрацит не используется для производства углеграфитовых изделий. Подовые блоки должны очень хорошо проводить электрический ток и иметь высокие физико–механические свойства. Этого можно достигнуть путём предварительной термообработки антрацита при высоких температурах.

Изучение потери массы антрацита месторождения Назарайлок в процессе термообработки и определение пригодности его для производства катодных блоков является одной из задач настоящей работы.

В эксперименте был использован антрацит пласта №4, имевший следующий усредненный химический состав, % (по массе): С – $91,50$; Н – $3,50$; О – $1,50$; N – $1,02$; летучих – $9,00$; зольность – $2,50$; объёмная плотность – $1400\text{ кг}/\text{м}^3$ [2].

Изменение массы антрацита изучалось дериватографически на приборе DERIVATOGRAPH – OD 112 MOM (Венгрия) со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ до 1000°C в воздушной среде и на высокочувствительном термографе [103]. При снятии термограмм антрацит находился под слоем сухого Al_2O_3 . Для снятия дериватограммы брали навеску в количестве 0,8274 г, затем взятый образец контактировался с воздухом при нагреве. Данный метод наиболее приближён к реальной термообработке антрацитов во вращающейся промышленной трубчатой печи, где по действительной потере массы исходного материала определяется процент выхода годного продукта. Обычно в промышленных вращающихся трубчатых печах в зависимости от грансостава, влажности и объёма летучих компонентов выход годного продукта в ГУП «ТалКо» составляет в пределах 55-65% (по массе).

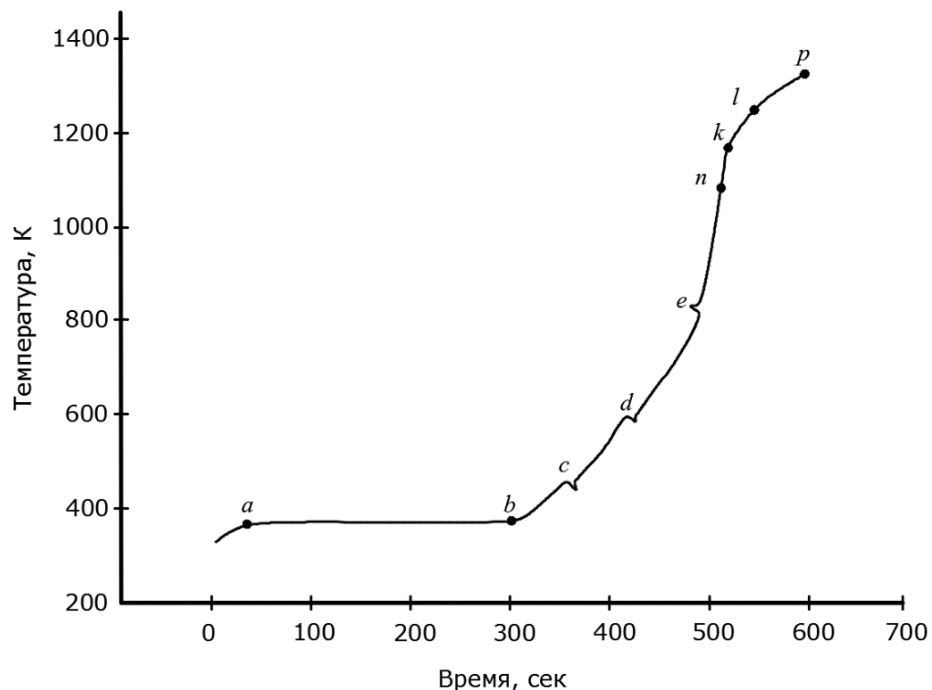


Рисунок 2.2 -Термограмма антрацита месторождения Назарайлок.

На рисунках 2.2 и 2.3 приведена термограмма, дериватограмма (ДТА-кривая 2) и потери массы (кривая 4) антрацита месторождения Назарайлок. Как видно из рисунка 2.2, на кривой термограммы наблюдаются несколько точек перегиба, соответствующих определенной температуре. Например, при температуре 110°C участок *ab* соответствует выходу адсорбированной воды с поверхности антрацита,

участок *bc* выходу генетической воды из глубинных слоев угля, что даёт первый эндоэффект на кривой ДТА (рисунок 2.3). Общая энергия активации данного эндоэффекта равняется $14,66 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, порядок реакции соответствует первому с интенсивностью процесса испарения влаги из пор антрацита $0,670 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$. Расшифровка кривых ДТА (дифференциально термического анализа) и расчеты по ним производились согласно [103].

На участке *cd* (рисунок 2.2) происходит размягчение органической массы антрацита и выход некоторых сорбированных газов: O_2 ; N_2 , CO_2 .

Это характерно для малометаморфизованного антрацита (Назарайлок). У высокометаморфизованного антрацита при нагревании со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. этот интервал смещается в области $330 \text{ }^\circ\text{C}$ [104]. На участке *den* (рисунок 2.2) наблюдается выход легколетучих органических компонентов, продуктами горения, которых являются CO , CO_2 , H_2 , H_2S и выход CH_4 . Этот процесс на кривой ДТА (рисунок 2.3) сопровождается первым экзоэффектом с энергией активации $18,80 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, с порядком реакции, равном единице, и максимальной скоростью выхода летучих компонентов – $0,30 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

Высокотемпературный эндоэффект на кривой ДТА (рисунок 2.3) ($620 \text{ }^\circ\text{C}$) может быть обусловлен термической деструкцией (или фазовыми превращениями) тяжёлых органических фрагментов. Этому соответствует участок *nkl* (рисунок 2.2). Для этого участка подсчитана энергия активация, которая равнялась $60,60 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, порядок реакции равен единице, а максимальная скорость фазового превращения составляла $0,40 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

На кривой ДТА наблюдается второй экзоэффект, соответствующий температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре возможно завершение выхода всех органических составляющих, происходит уплотнение углеродных слоёв, рост степени углефикации, частичное сгорание углерода в атмосфере кислорода воздуха. На кривой термограммы эндоэффект (рисунок 2.2) соответствует участку *np*.

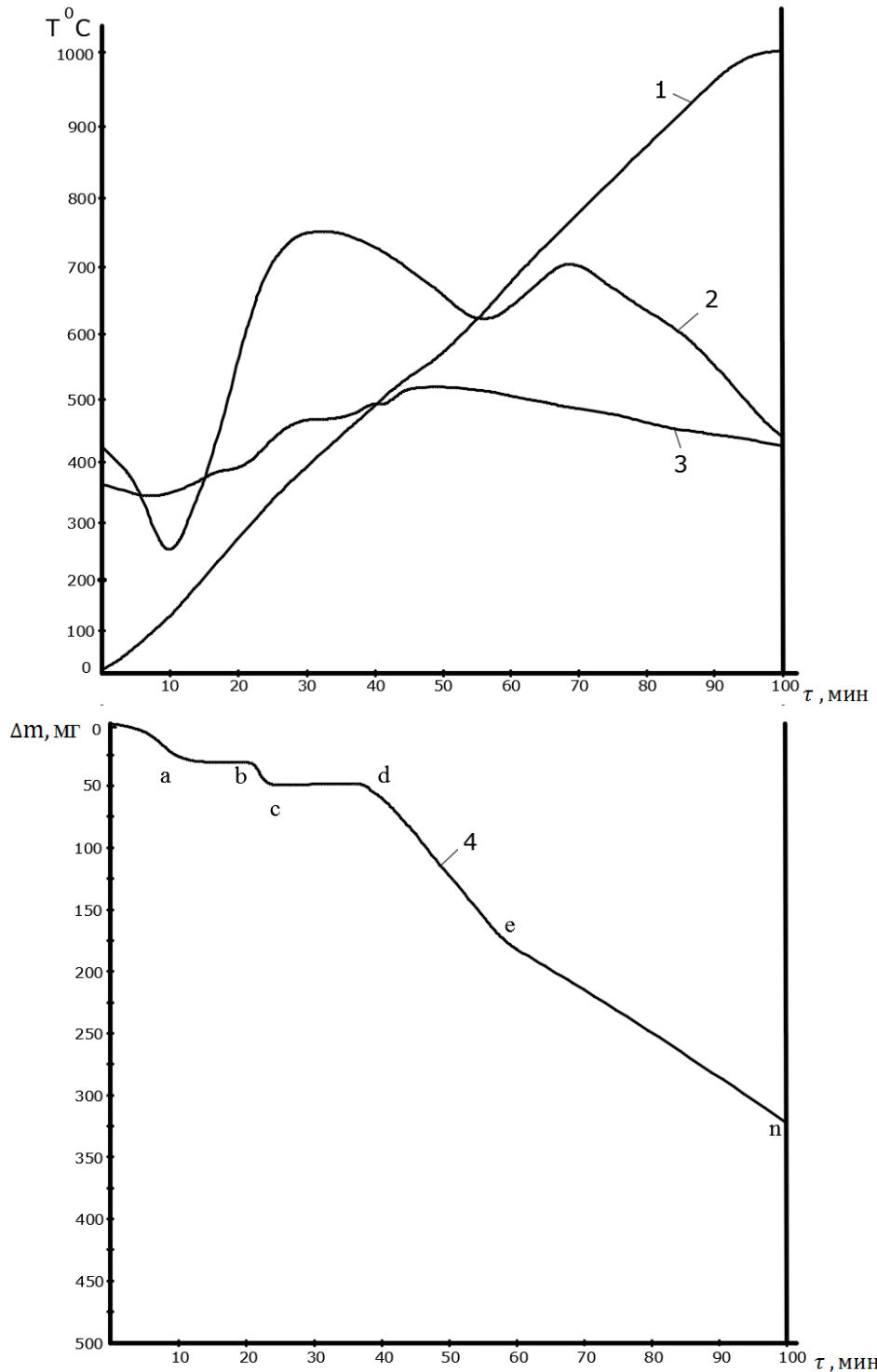


Рисунок 2.3 - Дериватограмма антрацита месторождения Назарайлок

1 – скорость изменения температуры; 2 – скорость потери массы антрацита;
3 – скорость потери массы Al_2O_3 ; 4 – потеря массы антрацита.

Этому соответствует энергия активации, равная $99,24 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, реакция соответствует первому порядку, а максимальная скорость процесса равняется $0,30 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$. Далее протекающие выше температуры 1050°C реакции, по-видимому

проходят в минеральной части угля, например процесс мулитизации за счёт реакции $Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Следует отметить, что минеральная часть антрацита состоит из Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и прочих микроэлементов [96]. Кроме этого, при $t = 1050^\circ C$ начинается интенсивное сгорание углерода и теряется общая масса.

На кривой 4 (рисунок 3.2) приведены данные по потере массы антрацита в зависимости от температуры. Подсчитано, что до температуры $480^\circ C$ потеря массы образца составляет 5,4% и происходит за счёт общего содержания влаги, выхода газов O_2 , N_2 , CO_2 . Потери массы в пределах 17,5% в интервале температур $500-660^\circ C$ происходит в основном за счёт сгорания органических составляющих, далее при более высоких температурах (выше $660^\circ C$) потери массы антрацита происходит за счёт сгорания углерода. Общая потери массы антрацита составляют 35,0-38,6%.

В реальных условиях, при прокалке антрацита месторождения Назарайлок в промышленных вращающихся трубчатых печах в зависимости от грансостава, содержания влаги и летучих компонентов общие потери массы составляют в среднем 40,0%, то есть выход годного продукта равняется в среднем 60%. Это свидетельствует о том, что антрацит Назарайлока низкометаморфизован. Например, некоторые пласты антрацитов Российского Донбасса высокометаморфизованные, обычно содержат углерода более 94%, летучих компонентов в пределах 3-4% (по массе), а плотность органической части в среднем составляет 1600 кг/м^3 [105].

Таким образом, применение комплекса термографических и дериватографических исследований позволило получить более полную картину превращений сырого антрацита в термообработанный, связанный с температурными воздействиями. Термическое разложение антрацитов Назарайлока начинается при $330^\circ C$, а при $800-900^\circ C$ вступает в завершающую стадию разрушения первоначальной молекулярной структуры. При более высокой

температуре 1300⁰С происходит её перестройка, на что указывает развитие 2-го экзoeffекта и образование муллита из минеральной части угля, содержащей Al₂O₃ и SiO₂.

Исследованный антрацит термостоек; индекс термостойкости (выхода класса +13 мм) равен 65-90%. Термообработанный антрацит при 1100-1300⁰С оказывает большое сопротивление истиранию и дроблению. Истираемость фракции +5 мм, определённая на истирателе RDC – 141 (Швейцария), составляла в среднем 3,0%. Отсюда можно сделать вывод о том, что антрацит месторождения Назарайлок пригоден для производства катодных блоков алюминиевых электролизёров.

2.5. Рентгенографическое исследование антрацита при термической обработке

На рисунке 2.4 приведены штрихрентгенограммы исходного (сырого) антрацита (а), прокаленного антрацита при 1200 ⁰С (б) и 1400 ⁰С, (с), а результаты расчетов приведены в таблице 2.3 и сравнивались с антрацитами других месторождений.

Рентгенографическое исследование проводилось в интервале углов 04-80⁰ как с сырым, так и с термообработанным антрацитом. При анализе кривых рассеяния рентгеновских лучей, полученных от образцов антрацита, 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 половину высоты h/L [101]. Полученные данные идентифицировались согласно [93,94].

На рисунке 2.5 показан зависимость изменения межплоскостного расстояния (d₀₀₂) от температуры термообработки антрацита месторождения Назарайлок. Как видно из рисунка 2.5 с увеличением температуры термообработки межплоскостное расстояние уменьшается, и при температуре 1700 ⁰С (d₀₀₂) равняется 0,340 нм. При высоких температурах происходит сильное уплотнение межплоскостных слоев за счет улетучивания органической массы и упорядочении кристаллитов в объеме угля.

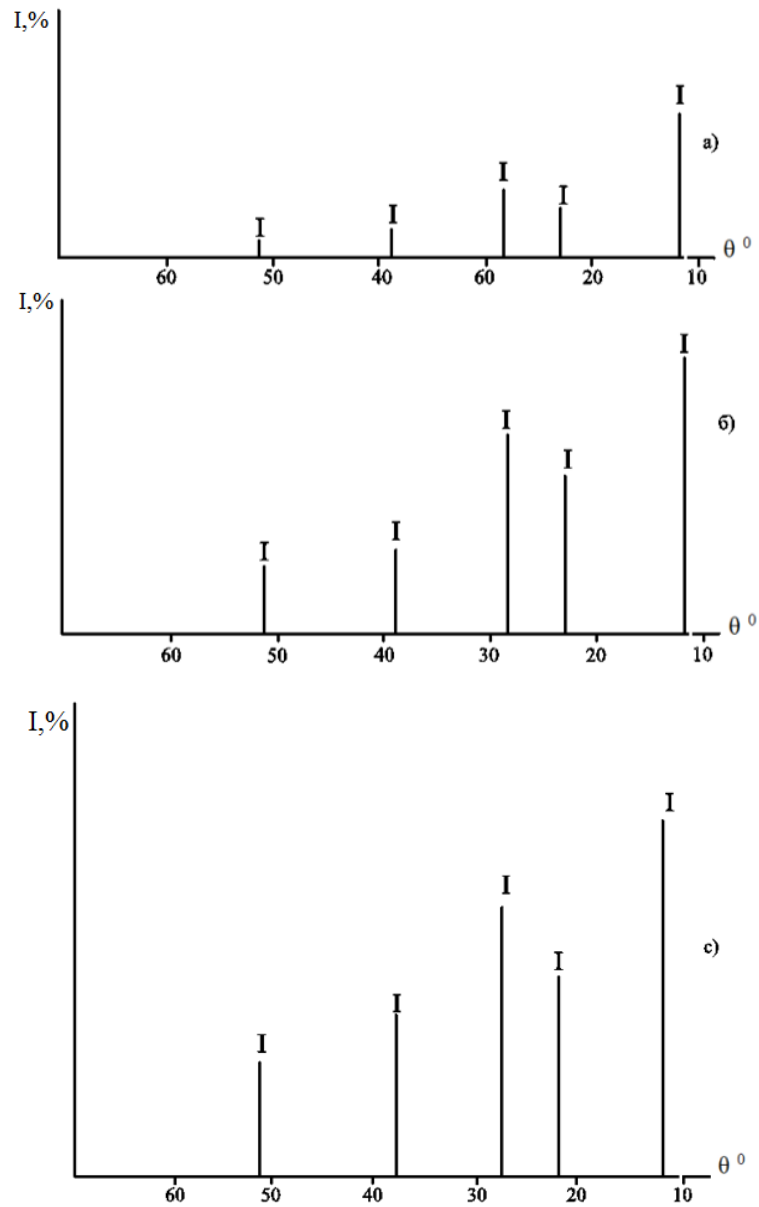


Рисунок 2.4 - Штрихрентгенограммы: а) исходный антрацит; б) антрацит после прокалики (при температуре 1200 °С); антрацит после прокалики (при температуре 1400 °С).

Таблица 2.3 - Рентгеноструктурные характеристики антрацитов разных стран до и после термообработки [105, 106]

№ ПП	Антрацит	Плотность органич. Частиц, кг/м ³	Рентгеноструктурные характеристики, нм			Индекс L _a ·L _c
			d ₀₀₂	L _a	L _c	
	1	2	3	4	5	6
1	Донецкий бассейн (шахта.№№66-67)	1660	0,3507	35,70	15,20	542,64

Продолжение таблицы 2.3.

	1	2	3	4	5	6
2	Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)	1500	0,3550	9,00	3,00	27,00
3	Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)	1420	0,3518	27,70	19,70	545,69
4	Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)	1420	0,3560	27,90	20,10	560,79
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)	1690	0,3517	33,50	15,60	522,60
После термообработки (1000 °С)						
1	Донецкий бассейн (ш.№ 66-67)	2200	0,3361	46,00	20,30	933,8
2	Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)	1900	0,3460	15,60	3,80	59,28
3	Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)	2130	0,3360	45,00	19,50	877,50
4	Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)	1750	0,3520	40,50	17,25	698,62
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)	2030	0,3362	33,80	19,20	648,96
После термообработки (1200 °С)						
1	Донецкий бассейн (ш.№ 66-67)					
2	Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)					
3	Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)					
4	Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)		0,343			
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)					
После термообработки (1400 °С)						
1	Донецкий бассейн (ш.№ 66-67)					
2	Российский Донбасс (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)					
3	Ха-Ту (Вьетнам, контактный метаморфизм)					

Продолжение таблицы 2.3.

	1	2	3	4	5	6
4	Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)		0,342			
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)					

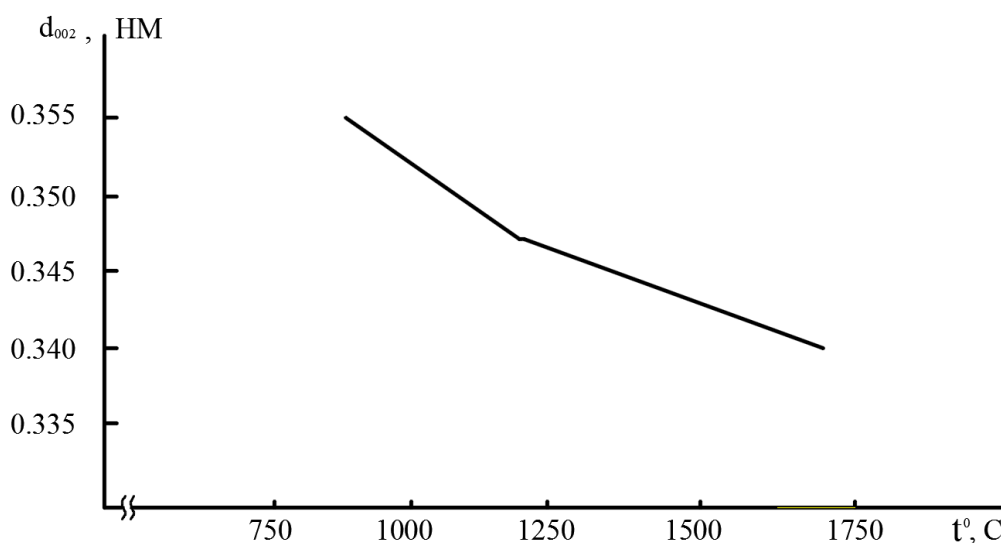


Рисунок 2.5 - Изменения межплоскостного расстояния (d_{002}) антрацита месторождения Назарайлок от температуры термообработки.

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

2.6. Применение ИК спектроскопии для исследования антрацита в процессе термической обработки

Молекулярной структурой антрацитов занимались ряд исследователей [104, 108-110 и др]. Из-за сложности строения органической массы и разной палеогеоботаники первичного материала, подвергшегося 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 $\leq 9,0$ ($V^{\text{daf}} = 9\%$) и содержанием углерода $C \geq 91,0\%$.

Исходный сырой антрацит термообработывался при температуре $1000 - 1200^\circ\text{C}$ в промышленной вращающейся барабанной печи ГУП «ТалКо». Печь имела длину 45 м с внутренним диаметром 3,0 м, угол наклона $1,06^\circ$. Скорость вращения печи составляла 1,06 об/мин. После завершения прокалики антрацит охлаждался во вращающемся барабанном холодильнике до $t = 40-45^\circ\text{C}$. Подобная печь используется для прокалики сырых нефтяных коксов.

Образцов для регистрации ИК-спектров производились путем смешивания с порошком монокристаллического бромида калия (KBr) (600 мг), после чего смесь прессовали в специальной пресс-форме под вакуумом, и образец получался в виде таблетки. Запись ИК спектров осуществлялась навески массой 2 мг с помощью прибора SPECORD-75 IR в диапазоне частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Указанный диапазон выбран для обнаружения деформационных и валентных колебаний алифатических и ароматических органических составляющих в составе антрацита [111]. Антрациты месторождения Назарайлок подвержены низкому метаморфизму, поэтому, после термообработки должны появляться локализованные π – электроны [112].

При снятии ИК спектров сырого антрацита месторождения Назарайлок (см. рисунок 2.6) наблюдались полосы поглощения с частотой (ν) 1150, 1500, 2300, 3350 и 3750 см^{-1} . Полоса поглощения 1150 см^{-1} относится к наличие колебания полярной связи C-O или C-O-C. Положение этой полосы зависит от структуры имеющегося эфира: так в алициклических эфирах эта полоса расположена в области $1150-1060 \text{ см}^{-1}$, а у ароматических и непредельных эфиров она наблюдается в области $1270-1200 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения 1500 см^{-1} определяется деформационными колебаниями аминогруппы. Первичные амины, имеют

интенсивную полосу антисимметричных плоских деформационных колебаний в интервале $1650-1580\text{ см}^{-1}$. В первичных ароматических аминах это полоса часто сливается с поглощением ароматического кольца. Полоса деформационных колебаний группы NH, вторичных аминов, расположенные в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$, обычно слабая и определяется трудно.

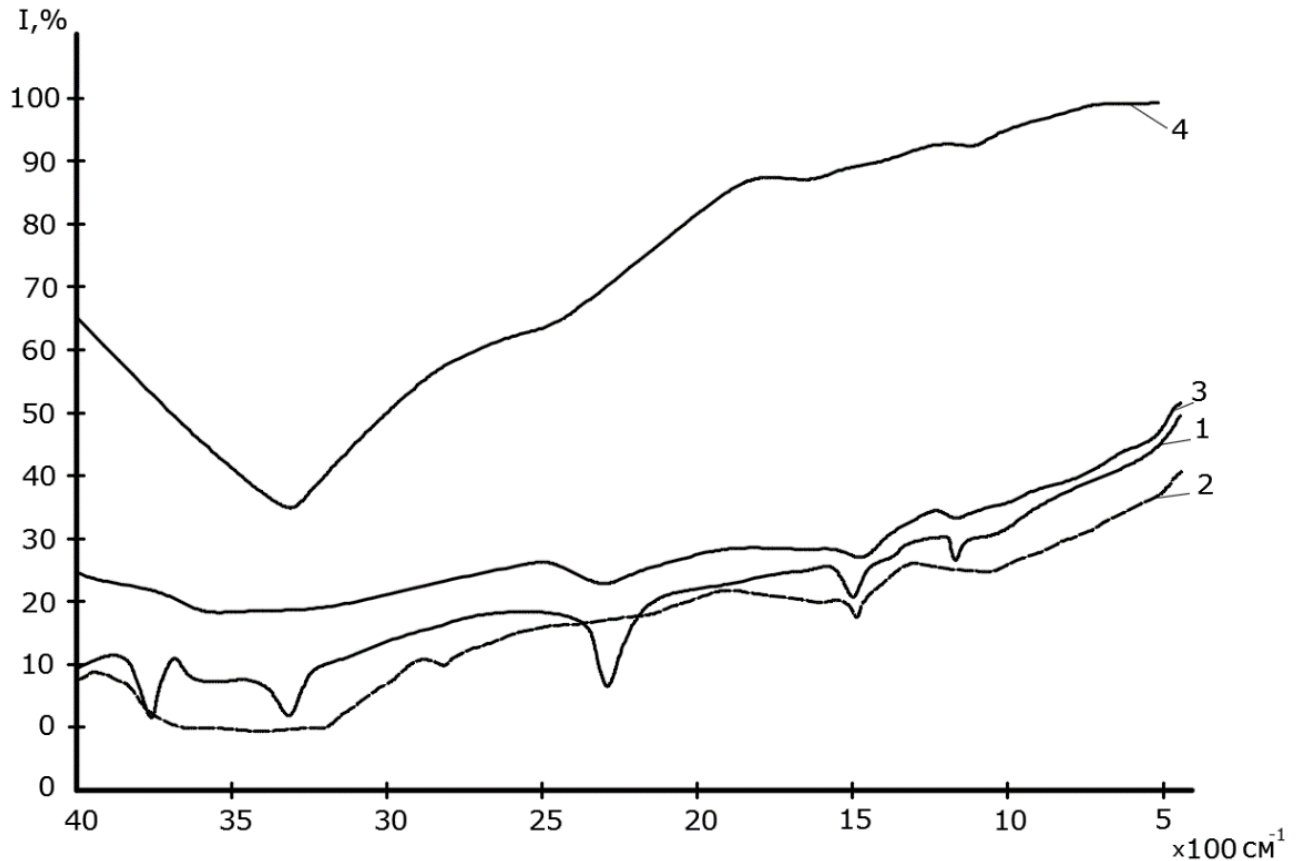


Рисунок 2.6 - ИК–спектры сырого и термообработанного антрацита месторождения «Назарайлок» (пласт №4):

1 - сырой антрацит; 2 - термообработанный при 1000°C ;

3- термообработанный при 1200°C ; 4 - термообработанный при 1400°C .

С введением в молекулу углеводорода тройной связи в колебательных спектрах появляется характерное поглощение в области $2300-2100\text{ см}^{-1}$ (алкины). В ИК-спектрах полоса валентного колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ слаб. Как и в олефиновых соединениях, интенсивность полосы наибольшая при расположении $\text{C} \equiv \text{C}$ на краю молекулы и быстро уменьшается при перемещении ее в середину. Полоса $\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$ расположена в диалкильных производных между $2260 - 2190\text{ см}^{-1}$.

Для концевой ацетиленовой группы наблюдается узкая полоса поглощения ν_{C-H} в области 3300 см^{-1} .

Наиболее характерные полосы поглощения появляются в областях $3600\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания ОН-группы в органических соединениях, содержащие кислород). В нашем случае, при 3750 см^{-1} обнаруживается в антраците валентные колебания О-Н группы, являющийся характеристическими, поскольку в них принимает участие легкий атом водорода. Они наблюдаются в широком интервале частот ($3600\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи [92].

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3670\text{-}3580 \text{ см}^{-1}$. Это полоса обычно наблюдается в гидроксилсодержащих органических соединениях.

Таким образом, в ИК- спектрах исходного антрацита месторождения Назарайлок с полосами поглощения $1100\text{-}1200$; $1450 - 1500$; $2200\text{-}2350$; $3300\text{-}3400$; $3650\text{-}3750 \text{ см}^{-1}$ можно соответственно выделить группы C – O; NH; $C \equiv C$; C - H; O – H, которые выделяются в виде пиков на спектре (кривая 1).

При термообработке ($1000, 1200, 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) пики на кривых ИК-спектров постепенно сглаживаются, т.е. происходит исчезновения почти всех органических составляющих. Особенно при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 4) происходит углефикация антрацита и образующийся углерод сильно поглощает электромагнитных излучений и степень поглощения при частотах $1000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ составляет около 95%. Следует отметить, что при частотах $3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$ минимум на кривой (4) по – видимому соответствует валентному колебанию ОН группы способного образовывать водородные связи [92]. Полученные данные сопоставлялись с данными [89].

В низкочастотной области частот наблюдаются четыре полосы поглощений с ν_{max} при $1618, 1480, 972, \text{ и } 640 \text{ см}^{-1}$, отличающиеся по форме и интенсивности. Данные полосы поглощений относятся очевидно к деформационным колебаниям

органических соединений, которые могут быть связаны с потерей водорода за счёт отщепления CН_x - групп.

2.7. Основные требования к антрациту месторождения Назарайлок для производства катодных блоков

Геологическое происхождение, минералогический состав пластов, а также промышленные и прогнозные запасы антрацитов месторождения Назар-Айлок приведены в монографии [2]. Содержание и распределение минеральных примесей в этих антрацитах отражены в [96].

По условиям эксплуатации все углеродистые электродные изделия на основе антрацита делятся на три группы: углеродистые футеровочные огнеупоры, электроды угольные и электродная масса, термографит [32].

Углеродистые блоки для доменных печей, работающие в условиях воздействия жидких и газообразных агрессивных сред при температурах 1400-1700°C, подвергаются абразивному износу. Подовые блоки алюминиевых электролизёров служат в качестве токоподводов и эксплуатируются в агрессивной среде криолит-глинозёмного расплава с воздействием натрия при температуре 950-970°C, иногда до 990°C (с учётом анодных эффектов возникающих в электролизерах). В высокоагрессивной и абразивной среде работают также футеровочные блоки химических реакторов. Следовательно, антрацит, используемый для изготовления футеровочных изделий, должен обладать устойчивостью к воздействию щелочных металлов, низкой степенью структурной упорядоченности и высокой механической прочностью [32].

В данной работе соответствие антрацита поставленным целям устанавливалось эмпирически, путём испытаний в производственных условиях. Для всех электродных изделий антрацит подбирался в соответствии с техническими требованиями ГОСТ 9404-75 по содержанию золы, серы, механической прочности и термостойкости.

В связи с этим, при выборе антрацитов и прогнозировании их поведения в условиях эксплуатации, первостепенное значение приобретает их поведение при

воздействии высоких температур. Из класса витренизированных антрацитов можно выделить донецкие антрациты шахты №66-67(пласт l_6), шахты «Красный Партизан» (пласт k_2), вьетнамский антрацит месторождения «Ха-Ту» (контактный метаморфизм), антрациты Российского Донбасса (шахта им. 60-летия Ленинского Комсомола) [5] и антрациты месторождения Назарайлок (самые низкочольные пласты № 4,6), состав и свойства которых приведены в работах [32,104,116].

Влияние зольности, механической прочности, объёмного выхода летучих веществ и других качественных показателей антрацитов на качество электродной продукции до сих пор полностью не выявлено. Не отвечает современным требованиям и классификация антрацитов по этим показателям. Новые показатели: анизотропия, отражательная способность, микротвёрдость, текстура и удельная электропроводность – более полно отражают различие в свойствах антрацитов и могут служить надёжными классификационными параметрами для выбора путей их технологического использования [115].

Завершением фундаментальных работ явилось создание новой промышленно–генетической классификации, которая Постановлением Госстандарта СССР утверждена как ГОСТ 25543-88, действующий по настоящее время в качестве межгосударственного стандарта на территории СНГ «Угли бурые, каменные и антрациты».

Настоящий раздел работы посвящён разработке некоторых требований к антрациту месторождения Назарайлок как сырьё для производства катодных блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизёров.

Сырой антрацит первоначально прокаливался во вращающийся промышленной трубчатой печи ГУП «ТалКо» при температуре 1150-1250⁰С с целью удаления летучих компонентов и создания первоначальной структуры антрацита. Затем предварительно прокалённый антрацит обрабатывался в электропечи сопротивления косвенного нагрева марки ЭМИТРОН-СВК при температуре 1400-1700⁰С. Нагрев и охлаждение производились плавно с

выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов.

Рентгенографическое исследование проводилось согласно работе [101]. Методом рентгеноструктурного анализа определялись межплоскостные расстояния (d_{002}), показатель анизотропии (ΔR) и текстура (T) антрацита. Межплоскостные расстояния находили в соответствии с работами [93,94]. Показатель анизотропии (или анизотропия отражательной способности) определялся согласно работе [115]

по уравнению

$$\Delta R = (r_a - r_c)T, \quad (1)$$

где r_a и r_c - показатели отражательной способности отдельных кристалликов (зёрен), T -показатель текстуры определяется из уравнения

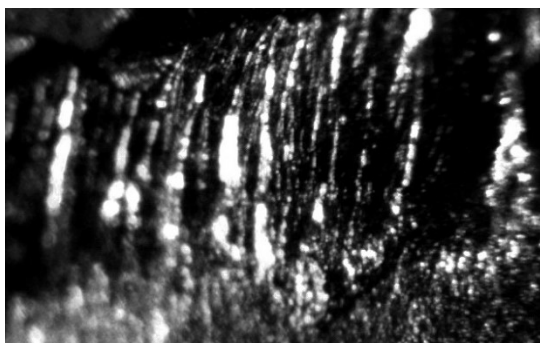
$$T = (1 - 3/2 \sin^2 \theta), \quad (2)$$

где $\sin^2 \theta$ - усредненная характеристика текстуры, рассчитываемая по кривой текстуры

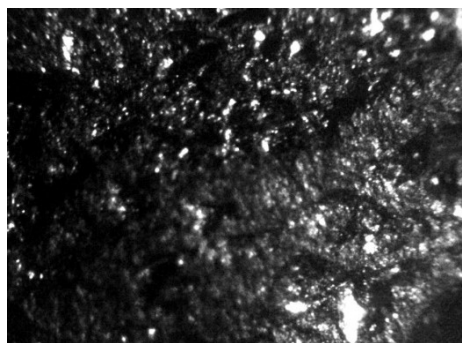
$$\sin^2 \theta = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta}, \quad (3)$$

Удельное электросопротивление образцов (в виде порошка) определялись согласно ГОСТ 4668-75. Морфология поверхности антрацитов определялась на микроскопе BM-152SE с боковым освещением при увеличении $\times 450$ раз. (рисунок 2.7 а,b,c,d).

На рисунке 2.7 а,b,c,d приведена морфология поверхности антрацита исходного (сырого) и термообработанного при температурах 1000, 1200, 1400, 1700⁰С. Как видно из рисунка 2.7 (а), сырой антрацит имеет слоисто-пластинчатую структуру (прозрачный цвет). По мере термообработки слоистость разрушается и образуются кристаллики небольшого размера (рисунок 2.7 б). При высоких температурах термообработки образовавшиеся кристаллики более мелкозернисты (рисунок 2.7 с,d), наряду с этим наблюдается усадкообразование с появлением трещин, в которых видны тёмные раковины определённой длины [114].



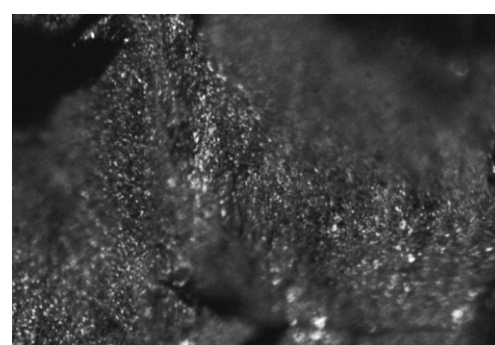
a. Микроструктура исходного антрацита, $\times 450$



b. Микроструктура антрацита термообработанного при 1200°C , $\times 450$



c. Микроструктура антрацита термообработанного при 1400°C , $\times 450$



d. Микроструктура антрацита термообработанного при 1700°C , $\times 450$

Рисунок 2.7 - Микроструктура исходного и термообработанного при различных температурах антрацита $\times 450$

Рассчитанные межплоскостные расстояния и размер кристаллитов в зависимости от температур прокалики приведены в таблице 2.4 Для сравнения приведены аналогичные показатели зарубежных антрацитов.

Таблица 2.4 - Межплоскостное расстояние у антрацитов при разных температурах термообработки (нм)

Антрациты (витренитовые)	Температура, $^{\circ}\text{C}$				
	Комнатн.	1000	1200	1400	1700
Назарайлок	0,357	0,352	0,349	0,345	0,340
Российский Донбасс	0,355	0,346	0,344	0,342	0,340
Горловский бассейн (Россия)	0,356	0,354	0,352	0,347	0,345
Вьетнам (Ха-Ту)	0,352	-	-	-	0,336

Из таблицы 2.4 видно, что у антрацита месторождения Назарайлок с увеличением температуры термообработки уменьшается межплоскостное расстояние, такая же тенденция наблюдается и у других исследованных антрацитов [114].

На рисунке 2.8 приведены зависимости удельного электросопротивления (ρ) от температуры (t) термообработки антрацитов. Как видно с увеличением температуры термообработки до 1400 °С удельное электросопротивление у исследуемых антрацитов уменьшается, а далее остаётся постоянным. Это явление связано с выходом летучих и смолистых веществ из состава антрацитов, а также уменьшением величины d_{002} . Удельное электросопротивление антрацита месторождения Назарайлок при температуре $t = 1700^\circ\text{C}$ составляет 700 Ом·мм²/м, в то время как у антрацитов Донецкого и Вьетнамского месторождений оно равно, соответственно, 850 и 900 Ом·мм²/м.

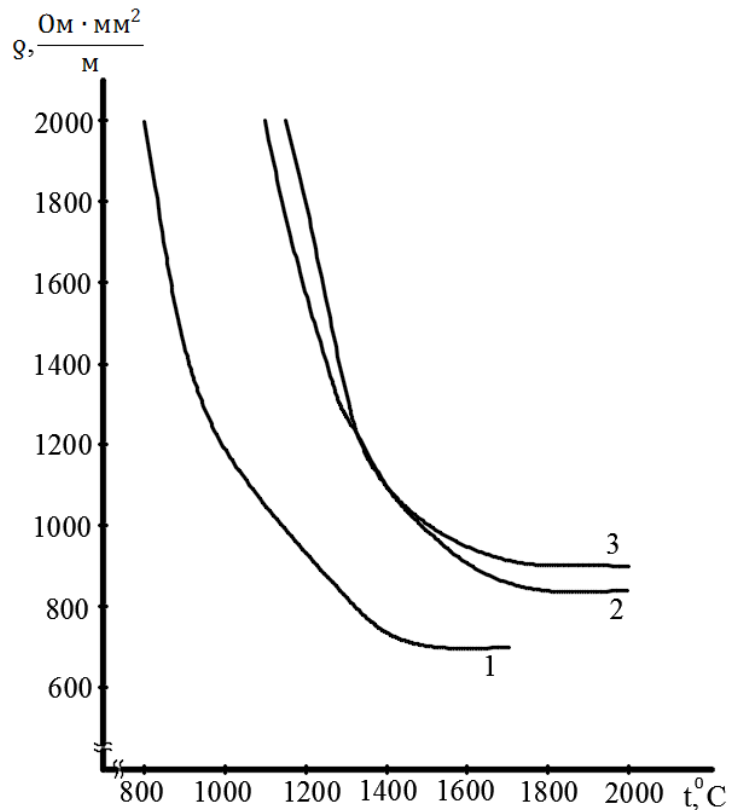


Рисунок 2.8 - Зависимость удельного электросопротивления антрацитов от температуры: 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий (шахты № 66-67); 3 - Ха-Ту (Вьетнам).

На рисунке 2.9 показаны зависимости показателя текстуры антрацита Назарайлок от температуры термообработки. Для сравнения приведены показатель текстуры антрацитов Донецкого и Вьетнамского бассейнов. Как видно из рисунка 2.9, с увеличением температуры показатели текстуры исследуемых антрацитов увеличивается. При этом показатель текстуры антрацита месторождения Ха-Ту несколько ниже, чем у антрацитов месторождений Назарайлок и Донецка. Такое отличие, очевидно, связано с наличием контактного метаморфизма у антрацита месторождения Ха-Ту. Следует отметить, что с увеличением текстуры возрастает анизотропия отражательной способности (ΔR). Как видно из рисунка 2.10, ΔR напрямую зависит от текстуры (T), что даёт возможность при правильной термообработке и скорости нагрева обеспечить равномерное распределение зёрен по всему объёму угля. Сходность текстуры и величин ΔR антрацитов месторождений Назарайлок и Донецка свидетельствует об общности их геоботанического происхождения и степени метаморфизма.

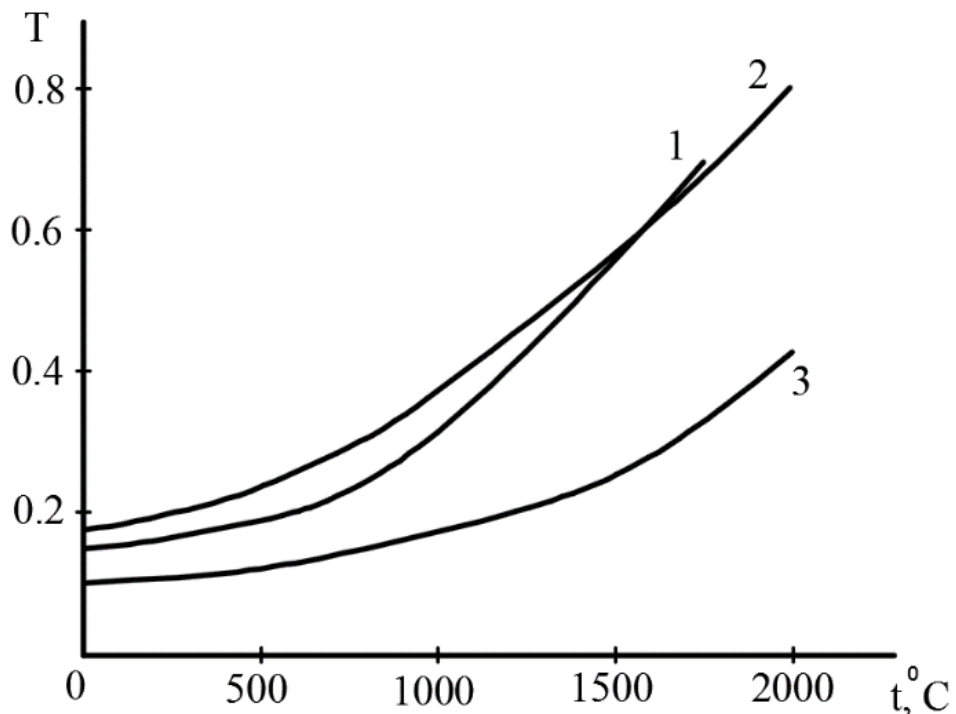


Рисунок 2.9 - Зависимость показателя текстуры (T) антрацитов от температуры (t) их обработки: 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий; 3 - Ха-Ту.

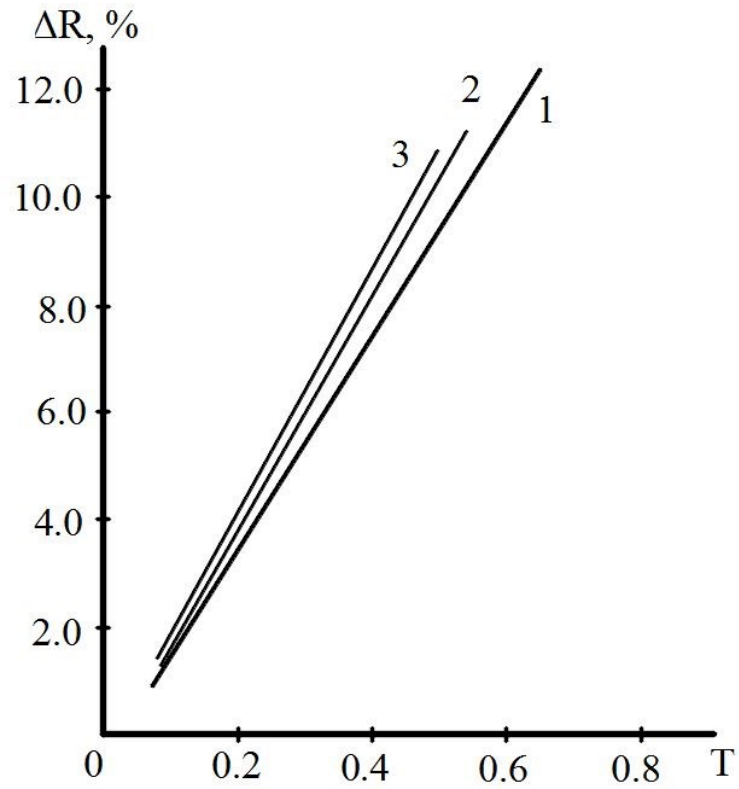


Рисунок 2.10 - Зависимость анизотропии отражательной способности (ΔR) антрацитов от показателя текстуры (T): 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий; 3 – Теоретически рассчитанная для графита [115].

ГЛАВА 3. ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ БОРТОВЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

3.1. Прокалка сырого антрацита в промышленных условиях

Как известно сырой (природный) антрацит для производства электродных изделий не используется, а применяется после термического обработки (кальцинации). В лабораторных условиях, термообработку антрацита проводят в печах сопротивления, и материал лежит в печи неподвижно. В промышленных условиях вести прокалку угля в печах сопротивления невозможно по причине:

1. Невозможно иметь печи сопротивления огромного размера.
2. Материал в печи будет находится неподвижно, что приводит к ухудшению массо-и теплообмена. Из-за образования «мертвых» зон материал находящиеся в середине печи не будет достаточно прокалённым, т.е. полностью не будет удалён летучих и смолистых веществ из состава антрацита.

В КНР сконструированы вертикальные большие стационарные проколочные печи, где повышения температуры в печи происходит за счет сгорания летучих компонентов, содержащихся в антраците. Подведенный природный газ к печи служит для поддержания температуры прокалки до заданной величины, например, 1200 °С. По достижении заданной температуры, газ отключается автоматически (см. рисунок 3.1). Система состоит из камера загрузки, зона прокалки, штуцер подачи природного газа, холодильник (охлаждается водой), регуляторы расходов, конвеер.

Отсос и выбросов продуктов сгорания в атмосферу осуществляется за счет естественной тяги. Высота дымовой трубы составляет ~120м. Производительность таких печей составляет 10-15 т/час по прокаленному антрациту.

ГУП «ТАЛКО» в своем распоряжении имеет 3 вращающейся барабанной печи длиной 45м, внутренним диаметром 3 м и угол наклона барабана составляет 1,6°. Производительность каждой печи равняется 10-15 т/час. Скорость вращения печи составляет: 0,70; 1,06; 1,4; 2,10 об/мин.

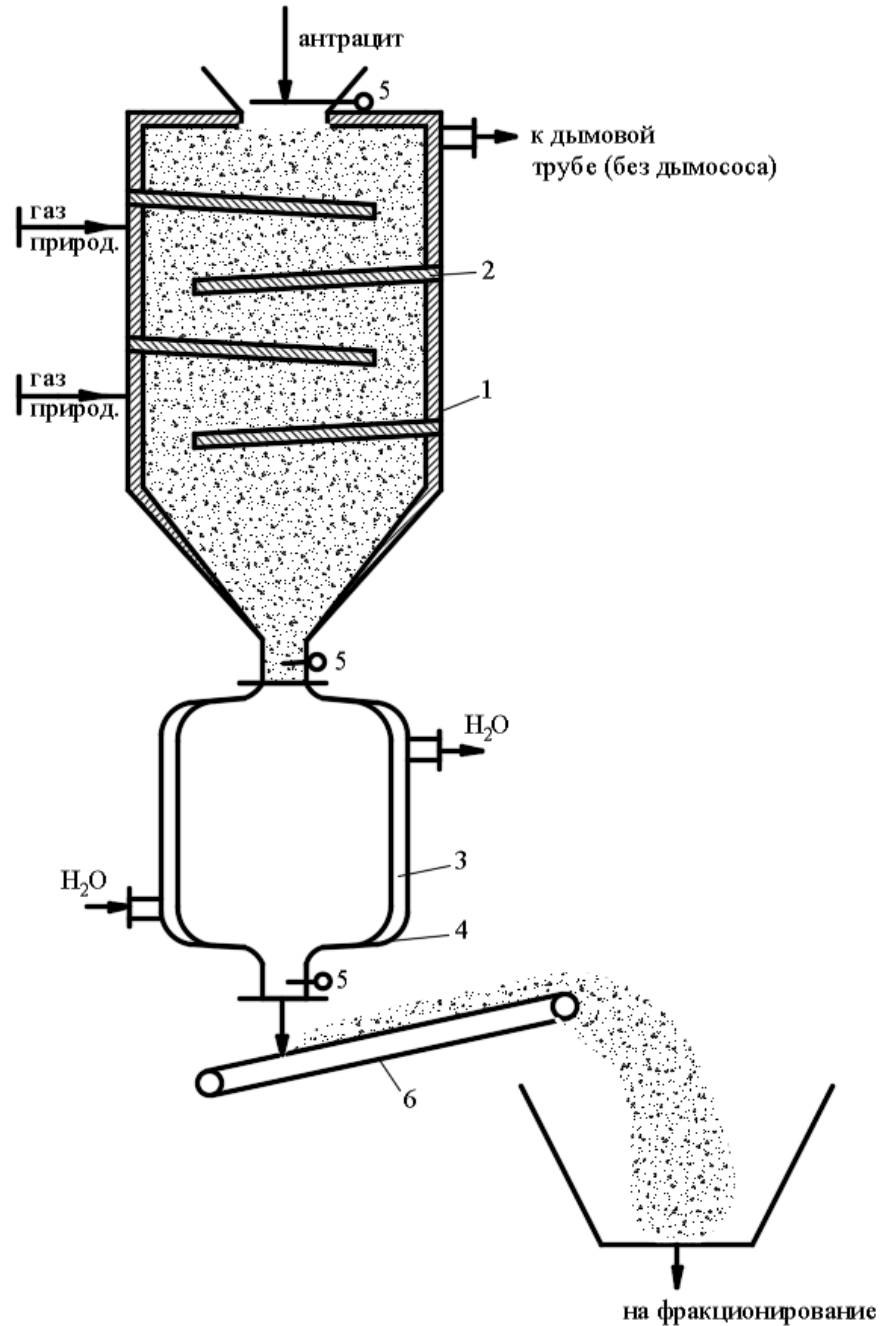


Рисунок 3.1 - Схема промышленного способа проведения прокалики антрацита в стационарной вертикальной печи:

1-печь с футеровкой; 2- полки – перегородки; 3 – водяная рубашка; 4 – холодильник; 5 – регулятор расхода; 6 – конвейер.

На рисунке 3.2 приведена аппаратурно – технологическая схема прокалики антрацита (нефтяного кокса) имеющегося в ГУП «ТАЛКО», а на рисунке 3.3 зоны прокаливания углей по длине печи. В первой зоне происходит сушка и разогрев

материала, в зоне 2 выделение летучих компонентов, а в 3 зоне происходит уплотнение структуры антрацита и одновременно наблюдается наибольшая усадка [84, 120]. Вращающейся барабанная печь используется для прокалки любого углеродного материала [113, 117, 118].

После прокалки и охлаждения прокаленного антрацит поступает в дробильно-сортировочный участок (см. глава.3, пункт 3.2).

При исследовании использованный сырой антрацит был взят с пласта №4 в количестве 350т и имел следующий гранулометрический и химический состав, % (по массе):

$\varnothing > 150$ мм - 11,5; $\varnothing(160-110)$ мм – 13,0; $\varnothing(27-55)$ мм – 14,0; $\varnothing(15 - 23)$ мм – 17,0; $\varnothing(1,0 - 14,0)$ мм – 36,5; $\varnothing < 1,0$ мм - 8,5. С – 92,0; Н – 3,6; N -1,0; летучих -8,5; объемная плотность – 1420 кг/м³; зольность – 2,8.

После прокалки антрацита в печи при температуре 1200-1250 °С частицы имели сферическую форму со следующим гранулометрическим составом, % $\varnothing(-12 + 5)$ мм -48,5; $\varnothing(-5 + 1)$ мм – 33,0; $\varnothing(-1+0,0)$ мм – 18,50.

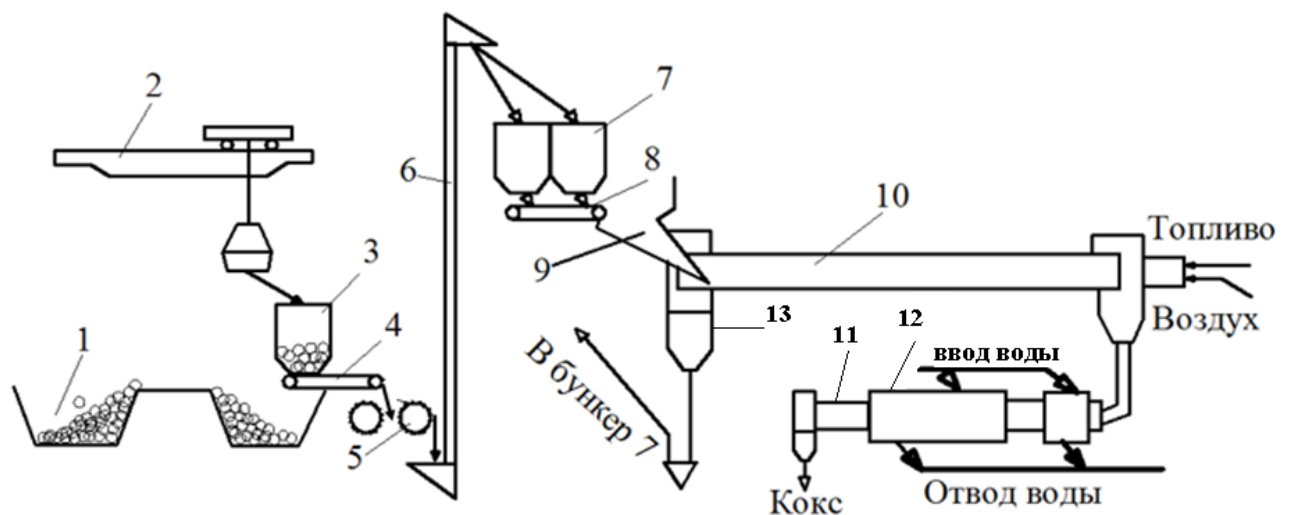


Рисунок 3.2 - Аппаратурно-технологическая схема прокалочного отделения:
 1 - Склад кокса (антрацита), 2- грейферный кран, 3 - приёмный бункер, 4-питатель, 5 - зубчатая дробилка, 6 - элеватор, 7 - расходные бункера, 8 - питатель, 9 - загрузочная течка, 10 - вращающаяся печь, 11 - холодильник вращающийся, 12 - водяная рубашка, 13 - отходящие газы в котел утилизатор

В таблице 3.1. приведен технологические характеристики термообработанного антрацита при различных скоростях вращения барабанной печи при загрузке антрацита в количестве 6,0 – 6,5 т/час.

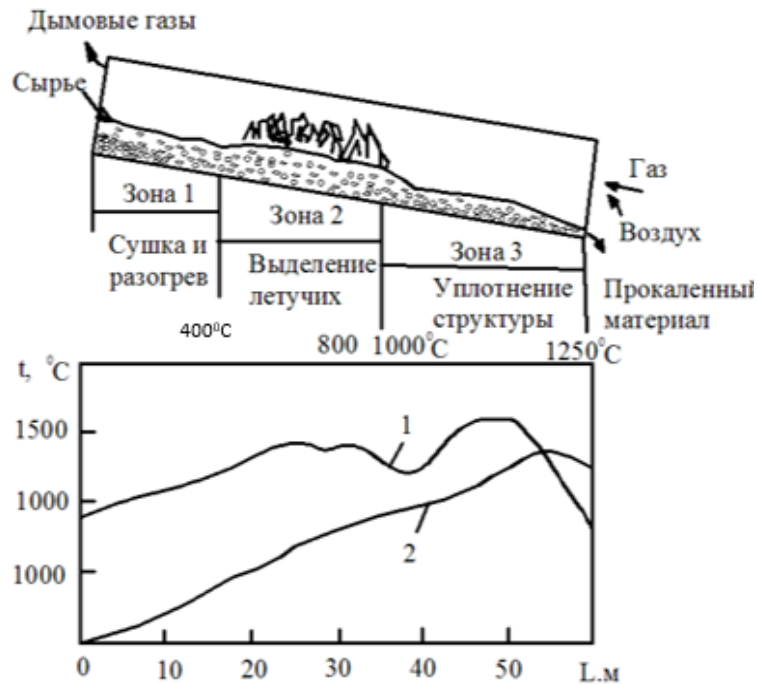


Рисунок 3.3 - Схематическая диаграмма зон прокаливания углеродного сырья и температурные профили газового потока (1) и слоя материала (2) по длине печи.

Таблица 3.1 - Технические показатели антрацита месторождения Назарайлок от различного режима работы прокалочной печи

Скорость вращения печи, об/мин	Температура горячей зоны печи, °C	Температура отходящих газов, °C	УЭС, Ом·мм ² /м	Зола, %	Летучие, %	Сера, %	Истинная плотность, кг/м ³
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

3.2. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты (наполнителя) на технические характеристики лабораторных образцов бортовых блоков.

После прокалки сырого антрацита во вращающейся прокалочной печи прокаленный антрацит охлаждается в холодильнике (см. рисунок 3.1) и согласно транспортно-технологической схеме поступает в дробильно – сортировочный узел (см. рисунок 3.4). Из бункера – накопителя (БН) антрацит через шнек-дозатор (1) подается на элеватор (2) и далее сырьё поступает в грохот (3). С грохота антрацит накапливается в сортовые бункера (4) соответствующих фракций: (-12+5); (-5+1); (1+0,15); (0,15+0,0)мм. Частицы размером более 12 мм с грохота поступают в бункер (5), и далее посредством шнек-дозатора (6) антрацит измельчается волковой дробилкой (7) и поступает на элеватор (2).

Гарантии получения качественных катодных блоков обеспечивается самой мелкой фракцией (шаровой помол) с размерами частиц $<0,074$ мм, которую получают с помощью шаровой мельницы.

Для получения заданного гранулометрического состава шихты антрацита воспользуются дробильно-сортировочным участком ГУП «ГалКо» (см. рисунок 3.4). Прокалённый антрацит с холодильника (11) вращающейся печи (см. рисунок 3.2) поступает в бункер-накопитель (БН). Из БН элеватором (2) антрацит подается в многосетчатый грохот (3). После грохочения антрацит поступает в сортовые бункера (а), (b), (c), (d). Крупные фракции с верхней части грохота направляются для измельчения в вальковую дробилку (7). Часть измельченного антрацита подается в элеватор, а другая часть поступает в бункер (5а), где одновременно в нем накапливается вся пылевидная фракция. Смесь порошки (пылевидная и мелкие фракции) антрацита подается в шаровую мельницу для получения шарового помола-самой мелкой фракции 0,074мм. Шаровой помол из шаровой мельницы поступает в циклон (17) подается в бункер (d). Воздух проходит через фильтр (15) и далее вентилятором выбрасывается в атмосферу. Таким образом, с сортовые бункера (а,b,c,d) и с помощью весовых дозаторов (8)

подбирается гранулометрический состав шихты для изготовления бортовых или подовых блоков.

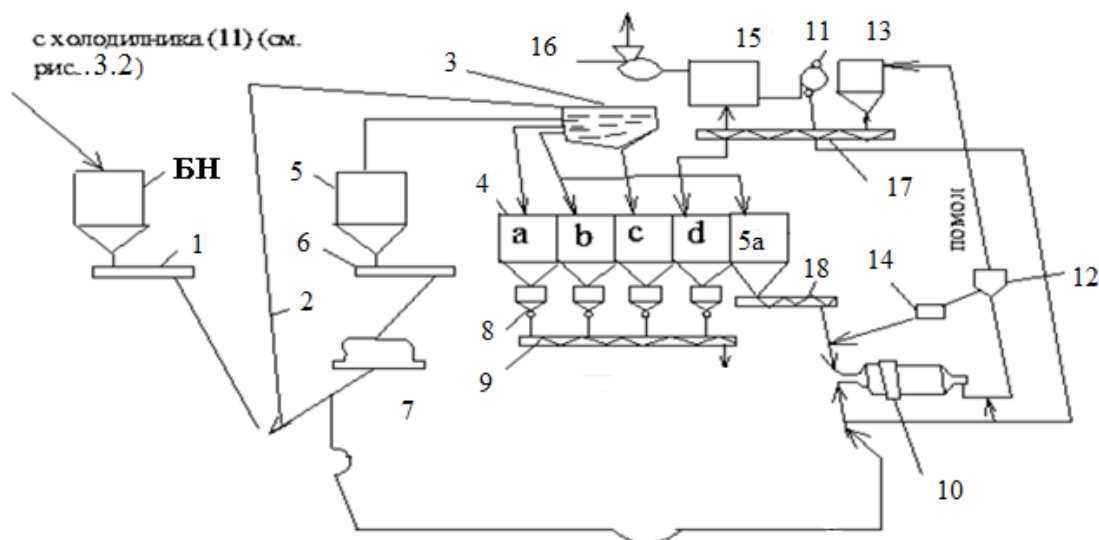


Рисунок 3.4 - Технологическая схема дробильно - сортировочного узла

БН – бункер накопитель, 1-шнек дозатор, 2-элеватор, 3-грохот, 4-сортовые бункера, 5а-бункеры, 6-шнек-питатель, 7-валковая дробилка, 8-дозаторы сортовых бункеров, 9-шнек предварительного нагрева, 10-шаровая мельница, 11 и 16-вентиляторы, 12- сеператор, 13-циклон, 14-измеритель потока, 15-фильтр, 16-вентилятор; 17-18- питатели-шнековые.

После накопления прокаленного антрацита в сортовых бункерах приступили к изготовлению лабораторных образцов бортовых блоков. Как базисный вариант подобрали состав шихты для производства обожженных анодов и холодноабивной подовой массы [121, 122], но изменили концентрацию связующего (пека). Зола в прокаленном антраците составляла 4,0% (по массе).

Гранулометрический состав шихты с процентными соотношениями были такие , % (по массе): (-12+5)мм -13,0; (-5+1)мм -33,0; (-1+0,15)мм -20,0; (-0,15+0,074) мм -34,0. Концентрацию пека изменили от 12,0 до 20,0 % (по массе) с интервалом 2,0%.

Опытная партия приготовилась из расчета 3кг «зеленой» массы, чтобы хватило на изготовление 4 стержня диаметром 36 мм и длиной 200 мм каждый. «Зеленая» масса приготовилась на лабораторной установке (см. рисунок 3.5).

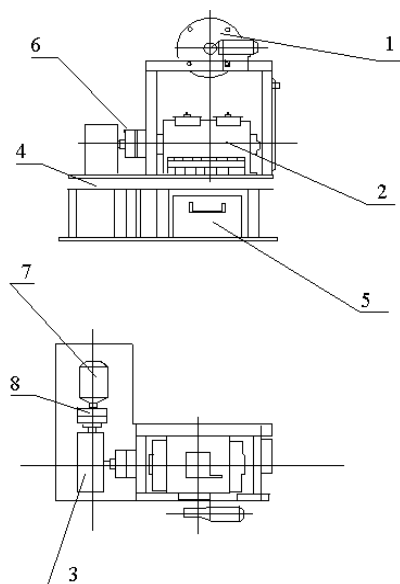


Рисунок 3.5 - Схема лабораторной установки: 1 - верхний смеситель (связующего); 2 - нижний смеситель; 3-редуктор; 4-рама; 5 - ящик; 6 - укрытие муфт; 7 - двигатель; 8 – муфта

Методика получения катодной «зеленой» 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 засыпку гранул каменноугольного пека, а затем включить механизм перемешивания. Проверить герметичность крышки и при необходимости её подтянуть. После засыпки поставить таймер отсчета времени на ноль и начать медленное перемешивание связующего в течение 30 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 °С.
5. После перемешивания связующего верхний смеситель необходимо отключить, охладить сжатым воздухом до 90 °С, после чего надо открыть

кран, соединяющий верхний и нижний смесителей, для слива связующего в нижний смеситель и дальнейшего перемешивания связующего с термоантрацитом. Перемешивание связующего и термоантрацита после слива связующего производят при конечной температуре 150 °С 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 катодной массы необходимо включить привод нижнего смесителя на 1 минуту, после чего отключить привод.

7. Получившуюся катодную массу в дальнейшем используют для получения опытных стержней на лабораторном выibroпрессе (см глава 2, пункт 2.2). Далее образцы обжигают в электропечь сопротивления при температуре 1300 °С).

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.

Технические характеристики используемого пилотного оборудования приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2 - Технические характеристики используемого пилотного оборудования

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

Тип редуктора	Передаточное число, U	КПД, η %	Масса, кг
Редуктор 2Ч80-31,5-2-11-1-УЗ	31,5	70	19,0

Тип	Передаточное число, U	Тип двигателя
Мотор редуктор	25	4ААМ56А4УЗ

Подбор рецептуры, изучение физико-химических и физико-механических свойств полученных образцов бортовых блоков

С целью подбора оптимального состава «зеленой» массы бокового блока с улучшенными качественными показателями изучались зависимость предела прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, (МПа); изгиб $\sigma_{изг}$, (МПа), и пористость общая (ПО, %), кажущаяся плотность (d_k , кг/м³), истинная плотность (d_u , кг/м³) и УЭС от содержания пека в составе шихты. Гранулометрический состав шихты приведена в [122,123].

На рисунках 3.6, 3.7, 3.8, приведены зависимости $\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$, d_k и d_u от содержания пека в составе шихты. Как видно из рисунка 3.6 с увеличением содержания пека оба σ возрастает до определенного предела, далее падает. При концентрации пека равным 18,0% (по массе) достигается максимальное значение предела прочности на сжатие. Такая же картина наблюдается с изменением предела прочности на изгиб $\sigma_{изг}$. Чрезмерное увеличение содержание пека в составе шихты приводит к возрастанию внутреннего механического напряжения, образец теряет свою упругость и в итоге прочностные свойства материала ухудшаются.

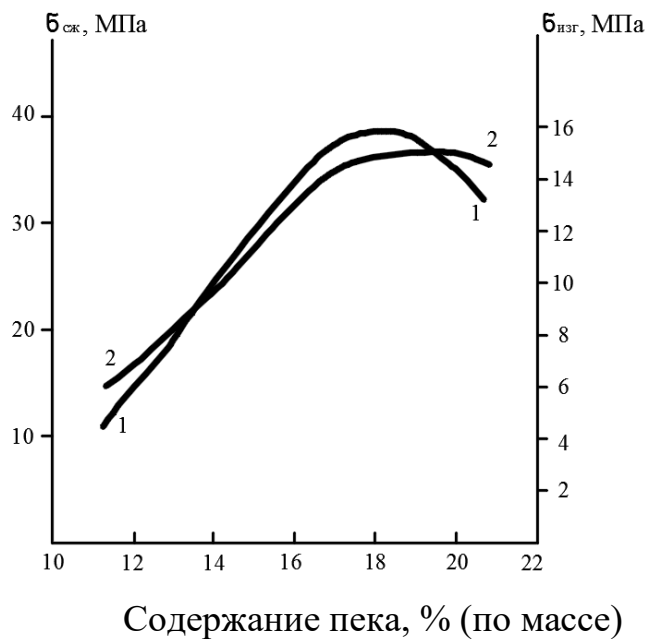


Рисунок 3.6 - Зависимость предела прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) и предела прочности на изгиб ($\sigma_{изг}$) от количество связующего (пека): 1- предел прочности на сжатие; 2- предел прочности на изгиб

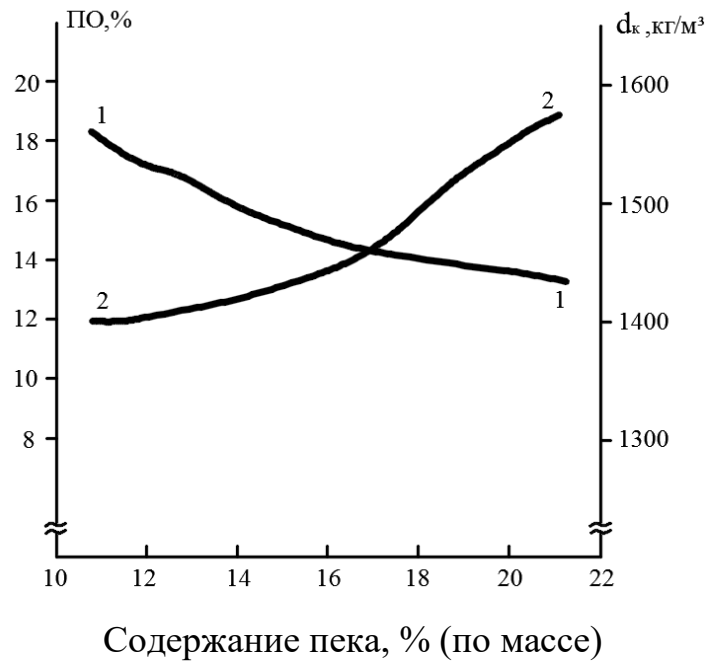


Рисунок 3.7 - Зависимость пористости общая (ПО) и кажущейся плотности (d_k) от количество связующего (пека): 1- изменение общей пористости; 2- изменение кажущейся плотности

Зависимость общей пористости (ПО) и кажущейся плотности (d_k) от содержание связующего приведены на рисунке 3.7. Как видно с увеличением концентрации связующего ПО уменьшается, а d_k возрастает. По мере увеличения содержание пека, имеющие пустоты в межгранулах шихты заполняются компонентами пека в результате чего приводит к уменьшению пор, но при этом упругость материала теряется. Что касается d_k она увеличивается. Как показывает эксперимент имеется определенный предел концентрации пека где достигается хорошие физико-механические показатели образцов. Как видно из рисунков содержание пека должен быть в пределах 17-19% (по массе).

На рисунке 3.8. приведена зависимость удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности (d_k) образцов от содержания связующего. Как видно из рисунка 3.8 с увеличением содержание пека УЭС падает, а истинная плотность возрастает. С увеличением количества связующего уменьшаются общая пористость так и открытые поры. Пек внедряя в поры обеспечивает монолитность образцов.

Как показывает эксперимент имеется определенный предел концентрации

пека, где достигаются высокие физико-механические показатели материала. Как видно из рисунков содержание пека должен быть в пределах 17-19% (по массе).

Следует отметить, что для бортовых блоков алюминиевых электролизеров имеется определенное требование к УЭС, чем больше УЭС тем лучше. Дело в том, что бортовые блоки должны плохо проводить электрический ток, иначе при работе электролизера образуются горизонтальные токи которые спровоцируют «волнение» жидкого алюминия в электролизной ванне способствующего к уменьшению выхода по току. В этом плане, увеличение пористости играет положительную роль в росте УЭС бортовых блоков.

Далее на основе оптимизации количества вводимого пека подбиралась рецептура сухой шихты. Для дальнейшей работы, содержание пека поддерживался в пределах 18,0% (по массе), и поменялся фракционный состав сухой шихты (наполнителя) .

В таблице 3.3 приведены дебета синтетической шихты, гранулометрического состава и показатели качества лабораторных образцов бортовых блоков. Как видно из таблицы 3.3 наилучшие показатели качества соответствуют рецептурам №№10 и 12. Для промышленного производства бортовых блоков можно рекомендовать эти составы.

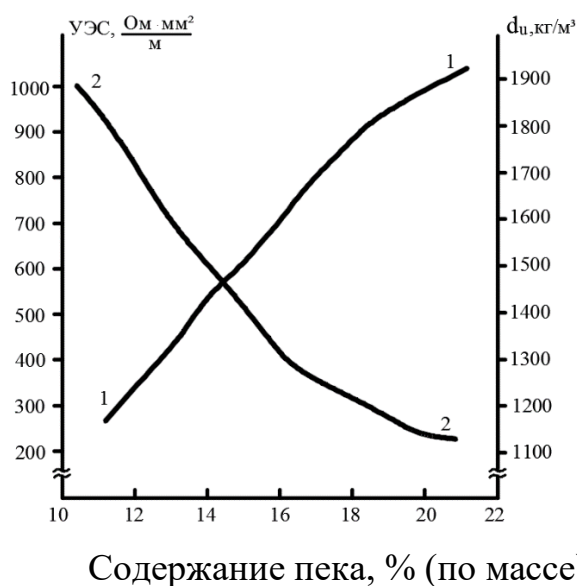


Рисунок 3.8 - Зависимость удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности от содержание пека: 1-изменение истинной плотности; 2-изменение УЭС.

Таблица 3.3 - Показатели качества лабораторных образцов бортовых блоков и дебета сухой шихты [107]

№№	Дебет синтетической шихты и гранулометрический состав				Объемная плотность, d_k , кг/м ³ (1,45-1,55)	Истинная плотность, d_u , кг/м ³ (1,82-1,85)	Пористость общая (ПО), % (17-20)	Пористость открытая (П), % (14-16)	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$, МПа (38-50)	Прочность на изгиб, $\sigma_{бизг}$, МПа (13-15)	КТР·10 ⁻⁶ , 1/°С (2,5-3,5)	λ , Вт/М·К (9-12)
	(12+5)мм, %	(5+1)мм, %	(1+0,15)мм, %	(0,15+0)мм, %								
п.п	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	8,00	37,0	23,0	32,0	1420	1910	20,4	13,2	25,0	13,2	2,2	8,4
2	10,0	35,0	23,0	32,0	1480	1930	21,6	14,2	30,3	12,1	2,0	9,2
3	12,0	33,0	23,0	32,0	1440	1860	22,0	15,3	24,0	12,2	1,8	9,0
4	14,0	31,0	23,0	32,0	1420	1810	22,3	16,2	23,4	12,0	1,7	8,6
5	16,0	29,0	23,0	32,0	1400	1805	23,0	16,5	22,6	11,3	1,7	8,4
6	18,0	27,0	23,0	32,0	1350	1755	24,2	17,6	20,2	10,2	1,9	8,7
7	10,0	40,0	20,0	30,0	1380	1796	22,1	17,2	25,6	10,5	2,1	9,0
8	10,0	40,0	25,0	25,0	1400	1825	19,2	16,6	28,0	11,6	2,4	9,2
9	10,0	40,0	27,0	23,0	1420	1900	17,3	14,6	30,0	12,5	2,8	9,6
10	10,0	25,0	30	35,0	1520	1960	18,2	15,7	32,0	13,6	3,0	10,3
11	15,0	30,0	25	30	1480	1920	17,1	14,3	29,2	14,2	2,8	10,4
	(10+5) мм, %	(5+1) мм, %	(1+0,15) мм, %	(0,15+0) мм, %								
12	10,0	35,0	25,0	30,0	1550	2000	18,5	15,5	42,0	14,4	2,82	10,7
13	12,0	33,0	25,0	30,0	1480	1995	17,4	14,8	40,0	14,6	2,74	10,5
14	14,0	31	25,0	30,0	1490	1990	17,2	15,1	38,0	14,1	2,69	10,4
15	16,0	29	20,0	35	1495	1985	19,1	16,4	35,0	13,7	3,05	9,8
16	18,0	26	28	28	1392	1970	20,5	17,2	26,4	12,3	3,24	9,5

*Примечание: КТР-коэффициент термического расширения, 1/°С (измеряется в пределах 20-520 °С);
 λ - коэффициент теплопроводности, измеряется при температуре 293 °К.*

3.3. Промышленный способ получения опытной партии бортовых блоков и их технические характеристики

Для промышленного способа производства опытной партии бортовых блоков приняли рецептуру №12 (таблица 3.3) полученного на пилотной установке. Оптимальный состав шихты и количество добавленного пека были следующие, % (по массе) : $(-10+5)\text{мм} - 10,0 \pm 2$; $(-5+1)\text{мм} - 35 \pm 2$; $(-1+0,15)\text{мм} - 25 \pm 1$; $(-0,15+0)\text{мм} - 30,0 \pm 2$, связующий - 18 %. Технологический процесс производства осуществляется на оборудовании смесильно – прессового цеха и цеха обжига анодов ПА ГУП «ТАЛКо (см. рисунок 3.9).

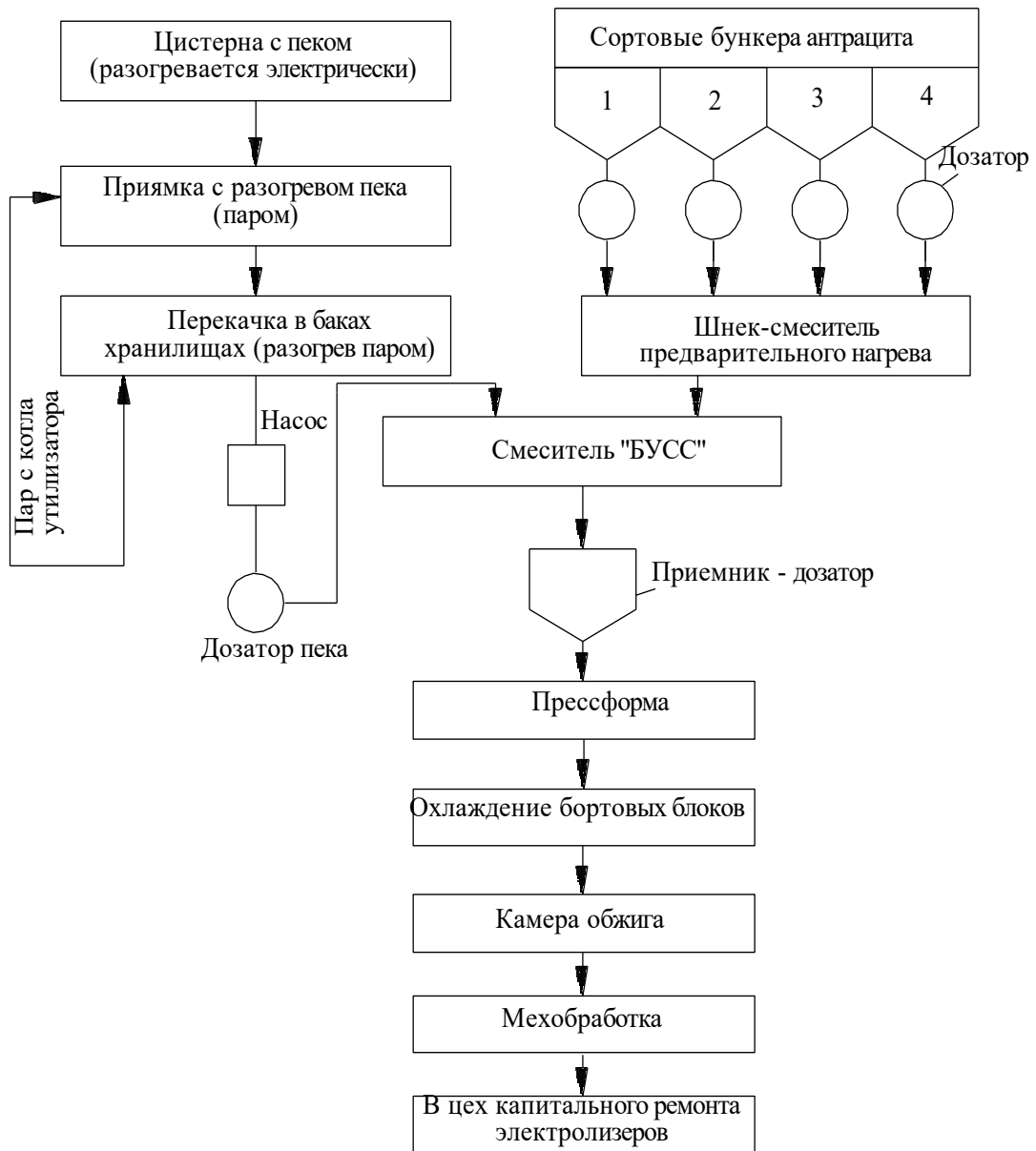


Рисунок 3.9 - Схема получения бортовых блоков в (ПА) ГУП «ТАЛКо»

Как видно из рисунка 3.9 пек предварительно подогревается в цистерне, далее перекачивается в приямок и оттуда подается в баках-хранилищах. С помощью насоса жидкого пека подается в смеситель «БУСС» определенной дозой. Параллельно прокаленный антрацит из сортовых бункерах дозаторами подается в шнек – смеситель, где предварительно нагревается до 90 – 100 °С и подается в смеситель «БУСС». В смесителе «БУСС» пек и антрацитовая шихта нагревается до температуры 170-180 °С и одновременно перемешивается в течение 4-5 мин. Рабочее колесо смесителя совершает вращательно – поступательное движение. После перемешивания в первом смесителе масса поступает на второй смеситель «БУСС», где также перемешивается при температуре 160-170 °С в течение 4-5 мин. Далее «зеленая» масса выводится из смесителя «Бусс», с помощью ленточного конвейера поступает в приемник – дозатор и оттуда в пресс-форму. В прессформе «зеленая масса» прессуется в течение 90 сек под нагрузкой 5 тонн. Прессформа совершает 1450 амплитуд/мин с высотой амплитуды 8 ± 1 мм.

Боковой блок размером 200 × 550 × 650 мм) выходит из прессформы с температурой 140-145 °С) и далее охлаждается водой в холодильнике тоннельного типа. После охлаждения изделия поступает на обжиг в камерных обжиговых печах. Время обжига и охлаждения составляет 270 часов. Далее бортовые блоки вынимаются из камер обжига и подвергается механической обработке.

Таким методом были изготовлены 12 шт опытных бортовых плит (блоков). Далее с каждого блока вырезали (на нарушая целостность блока) стержни диаметром 36 мм, длиной 200 мм специальной фрезой и определяли качественные показатели. В таблице 3.4. приведены технические характеристики опытных промышленных бортовых блоков. Для сравнения приведены технические характеристики бортовых блоков ОАО «Укрграфит» (Украина) и России.

Как видно из таблицы 3.4 показатели качества опытных образцов бортовых блоков по всем показателям почти совпадают с Украинским боковыми блоками. Из-за отсутствие возможности мы не смогли определить относительное удлинение, хотя данный показатель более приемлема для подовых блоков. В наших образцах

содержание золы намного превышала по сравнению с Украинскими. Видимо по этой причине коэффициент термического расширения, механическая прочность на сжатие чуть ниже, чем Украинские. С другой стороны, некоторые отличия в показателях качества может быть связаны с тем, что Украинский антрацит (Донецкий) испытывал более высокий метаморфизм, чем антрацит месторождения Назарайлок. В любом случае, при правильном подборе шихты, количества связующего (пека), режима обжига можно достичь показатели качества бортовых блоков соответствующего ISO/9001, ISO14001, который придерживает ОАО «Укрграфит» [124]. Например, Российские производители при производстве бортовых блоков, придерживаются техническому условию ТУ 1913-109-014-99 [77].

Таблица 3.4 - Технические характеристики углеграфитовых бортовых блоков разных производителей.

Технические характеристики	Ед. измер.	Показатель, средний		
		РТ	Украина	Россия
Объемная (кажущаяся) плотность	т/м ³	1,50	1,58	1,53
Истинная плотность	т/м ³	1,9	1,92	1,90
Пористость общая	%	19,0	18,5	22,0
Пористость открытая	%	16,0	15,0	-
Прочность на сжатие	МПа	35,0	40,0	24,0
Прочность на изгиб	МПа	10,5	-	12,0
Относительное удлинение	%	-	0,70	0,60
Содержание золы	%	4,05	3,25	-
Коэффициент термического расширения $10^{-6}(20-520\text{ }^{\circ}\text{C})$	1/ ^o C	3,5	3,0	3,5
Коэффициент теплопроводности при 293 ^o K	Вт/м · К	11,0	10,5	10,0

В России выпускаются бортовые блоки марок ББ и ББП («блоки бортовые» и

«блоки бортовые пропитанные»). Толщина всех блоков 200, ширина 550, длина 400-800 мм, что позволяет монтировать шахту разной глубины. По этому же ТУ также изготавливаются угловые блоки. В таблице 1.11 (стр. 48) приведены также для сравнения качественные показатели бортовых блоков. Цифры после ББ или ББП означают относительное удлинение блока и является самой важной характеристикой качества, принятой для Российских производителей.

Предел прочности на сжатие и пористость бортовых блоков России относительно хуже, чем другие производители. В целом, по качественным показателям Российские бортовые блоки несколько уступают Украинских. Многолетние наблюдения по сроком службы электролизеров ГУП «ТалКо» показывают, что средний срок службы электролизеров с катодными блоками Украины составляли от 50 до 57 месяцев, а в отдельных случаях электролизеры имели срок службы до 87 месяцев. Конечно, нельзя не упоминать о качестве проведения капитального ремонта, который играет важную роль в сроке службы алюминиевых электролизеров. Необходимо отметить, что уже в течение последние 15 лет ГУП «ТалКо» закупает катодные блоки с КНР и по качеству не уступает Украинскими.

3.4. Перспективы использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве катодных блоков алюминиевых электролизеров

Как уже отмечалась, в геологическом строении антрацит месторождения Назарайлок отличается как по петрографическому составу, так и по степени метоморфизма [2,99]. Антрациты Российского Донбасса, Украинского (Донецк), Ха-Ту (Вьетнам) и КНР сильно отличаются по зольности и по степени метоморфизма. Месторождения Антрацита Ха-Ту испытывал контактный метоморфизм.

Определить пригодность антрацита месторождения Назарайлок в производстве бортовых и подовых блоков требует досконального исследования самыми современными методами, приборами и технологиями. Существующая технология и оборудования имеющая в производстве анодов (ПА) ГУП «ТалКо»

полностью не может отвечать требованиям к оптимизации состава шихты наполнителем и связующим; необходимо тщательный ситовой анализ сухой шихты, использования промежуточных фракций в определенных процентных соотношениях. Для производства бортовых блоков при составлении дебета сухой шихты необходимо использовать фракции следующих размеров, мм: 10-4,7; 4,7-1,65; 1,63-0,83; 0,83-0,3; 0,3-0,15; 0,15-0,074 и менее 0,074.

Для производства подовых блоков можно использовать другую комбинацию состава шихты, Например, с фракциями: 10 мм, 8мм, 6мм, 4мм, 3мм, 2мм, 1мм, 0,5мм, 0,15мм, 0,075мм, менее 0,075мм. При такой комбинации несколько усложняется аппаратное оформление технологического процесса. Тем не менее, подобная комбинация фракций успешно используется на некоторых Китайских заводах по производству подовых блоков.

В своих исследованиях мы использовали газокальцинированный антрацит (ГКА). Недостатком газокальцинации заключается в сгорании антрацита под действием воздуха, контактирующего в открытой вращающейся трубчатой печи. При такой прокалки уменьшается механическая прочность частиц антрацита. Необходима электрокальцинация (ЭКА), где нет доступа воздуха. Преимущества электрокальцинатора состоит в том, что можно поднять температуру до 1800 °С, при котором часть антрацита переходит в графит. Например, существует электрокальцинатор марки ИЭТ-10.

В будущем, используя электрокальцинацию и тщательного подбора состава шихты наполнителем –антрацитом можно использовать антрацит месторождения Назарайлок для производства подовых блоков алюминиевых электролизеров, где физико-химические и физико-механические требования гораздо выше по сравнению с аналогичными свойствами бортовых блоков.

Для производства подовых блоков кроме основного наполнителя – антрацита используется искусственный графит, т.к. графит способствует увеличению электропроводимости подовых блоков, что крайне важно.

В нашей Республике искусственный графит не производится, а при

необходимости используют «бой» графитовых электродов сталеплавильных печей или графитовых электродов других тепловых агрегатов. Позже выяснилось, что при длительной эксплуатации алюминиевых электролизеров подовые блоки на 95% превращаются в графит. Поэтому использовать «бой» подовых блоков отключенных электролизеров в качестве компонента шихты при производстве новых подовых блоков является перспективной задачей. Глава 4 диссертационной работы посвящена возможности использования антрацита месторождения Назарайлок с добавками графита полученного после обработки подовых блоков при производстве новых подовых блоков.

Более того, в ближайшей перспективе при ГУП «ТАЛКО» намечается проектирование и строительство электролизной серии оснащенной электролизерами на силу тока 540 кА годовой мощностью 530 тыс. тонн первичного алюминия. В связи с этим, выше приведенные проблемы приобретают более актуальный характер.

ГЛАВА 4. ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОДОВЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

4.1. О возможности использования антрацита месторождения

Назарайлок в производстве подовых блоков

Состав шихты для производство подовых блоков отличается от состава шихты производство бортовых блоков электролизеров. Подовые блоки несут более механическую и тепловую нагрузку, чем бортовые блоки, кроме прочего они должны хорошо проводить электрический ток (см. лит. обзор пункт 1.4). Например, перепад напряжение в подине алюминиевых электролизеров ГУП «ТАЛКО» по проекту должны составлять 300 - 320 мВ. Практика показывает, что после 6-ти месячной эксплуатации ванн перепад напряжение в подине поднимается в среднем до 350 мВ (содержание графита в составе шихты равняется 30% (по массе)).

Следует отметить, что на величину перепада напряжение в подине также влияет перепад напряжение в контактах чугун – углеграфитовый блок, чугун – блюмс и собственно перепад напряжение в теле блюмса (катодный стержень). С целью обеспечения контакта блюмса с подовым блоком в образующийся зазор между ними заливается чугун определенного состава. Не всегда удается сохранить постоянство химического состава чугуна, что отражает на электропроводимость последнего. Поэтому в современных мощных и сверхмощных алюминиевых электролизерах для обеспечения электрического контакта блюмс – подовый блок вместе чугуна используют углеграфитовую пасту специального состава (см. лит. обзор пункт 1.5). В таком случае, перепад напряжение между блюмсом и подовым блоком может составлять 280 – 300 мВ.

Использование антрацита месторождения Назарайлок в качестве основного наполнителя в состав шихты до сих пор подробно не исследовалась, за исключением ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТАЛКО», который имеет определенный опыт работы и результаты отражены в научных статьях и патентах Республики Таджикистан.

Как ранее отмечалась антрацит месторождения Назарайлок в геологическом строении испытывал относительно низкий метаморфизм и имеет другой петрографический состав по сравнению с другими антрацитами (Россия, Украина, Вьетнам, КНР и др.) [2,95,96,114,116 и др.]. Другое требование к качеству антрацита- зольность. В составе подовых блоков зольность не должна превышать 4% (по массе). Это означает, что в исходном антраците зола не должна превышать 3,0% (по массе). Дело в том, что при термообработке зола в составе прокаленного антрацита увеличивается.

Термообработки сырого антрацита в промышленной печи ГУП «ТалКо» проводилась согласно пункту 3.1. стр.80, и параллельно в КНР, в январе 2015г в Автономном районе Нинся – Хуэйск г. Шицзуйшань был отправлен 20 тонн антрацита месторождения Назарайлок со средней зольностью 4,5% (по массе). В Китае отправленный антрацит подвергались промывке и обогащения. В таблице 4.1 приведены результаты физико–химических показателей исходного антрацита полученного в КНР и в лаборатории Точик Геология.

Таблица 4.1 - Физико – химические показатели исходного антрацита месторождения Назарайлок по данным КНР и Точик Геология

Антрацит (пласт №4)	Влаж- ность, % (по массе)	Зола, % (по массе)	Летучие, % (по массе)	Теплота сгорания, кДж/кг		S, % (по массе)	C, %	H, %	N, %
				высшая	нисшая				
Данные Точик Геология	3,0 без сушки	2,30- 3,30	9,0	8320	7350	0,19	91, 5	3,5	1,02
По данным КНР (после обогащения и сушки)	0,6	2,07	7,85	8360	7322	0,49	-	-	-

Как видно из таблица 4.1 существенная разница наблюдается в содержании

серы, хотя данные КНР соответствуют после обогащения антрацита. Тем не менее по важным показателям как зольность, летучесть, теплота сгорания, обе данные соизмеримые.

В таблице 4.2 приведены физико – химические показатели термообработанного антрацита. Для сравнения приводятся общепринятые нормы.

Таблица 4.2 - Основные физико-химические показатели термообработанного (при 1250 °С) антрацита месторождения Назарайлок

Антрацит	Зола, %	Влажность, %	УЭС, Ом·мм ² /м	Истинная плотность, г/см ³
	норма 4-5	норма 0,3	норма 550	норма 1,84
Наши исследования	4,07	0,30	750	1,75
По данным КНР	3,88	0,28	640	1,75

Примечание: Для термообработки мы использовали газокальцинацию во вращающейся трубчатой промышленной печи, а Китайцы применяли электрокальцинацию в стационарном электрокальцинаторе.

Как видно из таблица 4.2 разница наблюдается в удельное электросопротивление (УЭС). Это различие связано с методом термообработки. При газовой кальцинации (ГК) содержание золы увеличивается вследствие возгорания мелкой фракции по сравнению с ЭК. С увеличением содержание золы истинная плотность возрастает, но с другой стороны приводит к повышенному осыпанию и окислению готового продукта под действием воздуха и углекислого газа.

Следует отметить, что выше указанные четыре параметра являются самыми основными физико-химическими показателями влияющие друг на друга. По истинной плотности, УЭС и содержания золы можно судить о возможности применения антрацита в производстве подовых блоков после термообработки. Для производства подовых блоков необходимо чтобы истинная плотность

прокаленного антрацита была бы не ниже $1,82 \text{ г/см}^3$. (Протокол испытания антрацита месторождения Назарайлок, аналитический центр по качеству угля «Шаньчуан» автономного района Нинся, КНР от 22.06.2015г. стандарт GB1212/2008). Чтобы добиться истинной плотности антрацита равной или более $1,82 \text{ г/см}^3$ мы использовали двукратный метод кальцинации. Сущность метода заключается в первоначальной газовой кальцинации (ГК) при температуре $1200\text{-}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ во вращающейся трубчатой печи с целью удаления летучих компонентов и создание первоначальной структуры угля, а затем электрокальцинацию (ЭК) в лабораторной печи косвенного нагрева типа ЭМИТРОН- СВК при температуре $1350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед ЭК термообработанный антрацит очищался от сгоревших и прилипших мелких частиц на истирателе RDC – 181. Нагрев и охлаждение производились плавно с выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов. После охлаждения прокаленный антрацит вынимался из печи и определялись физико-химические показатели, которые составляли: зола -3,85%; влажность - 0,22%; летучие остаточные -0,51%; УЭС – $610 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$; истинная плотность – $1,83 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, после двукратной прокалки можно добиться истинной плотности антрацита нормативной или ближе к норме равной $1,84 \text{ г/см}^3$. Данный метод приемлим для лабораторных исследований, а в промышленном масштабе существуют различные электрокальцинаторы, которые работают непрерывно в автоматическом режиме и можно термообработать антрацит при высоких температурах до $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха (или ограниченного доступа).

Из-за отсутствия промышленных электрокальцинаторов в ГУП «ТалКо», мы ограничились лабораторным электрокальцинатором имеющихся в физико-техническом институте им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан. В дальнейшем лабораторные образцы подовых блоков получали таким способом. Как уже отмечалась для производство подовых блоков кроме термообработанного антрацита как основного наполнителя шихты, ещё необходимо добавить

искусственного графита – как электропроводящего компонента. Получение искусственного графита рассматривается в следующем разделе диссертации.

4.2. Получения искусственного графита из отработанных катодных блоков алюминиевых электролизёров

Сотрудниками Государственного Учреждения Научно-исследовательского Института «Металлургия» Государственного Унитарного Предприятия «Таджикская алюминиевая компания» (ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТалКо») во главе директора института, академика Х.Сафиева были доказаны превращения углеграфитовых катодных блоков (бортовых и подовых) в графит при длительной эксплуатации их в криолитглиноземном расплаве [125-126] и протокол №23/04-2012.

Как известно, бортовые и подовые блоки алюминиевых электролизеров играют футеровочную роль, и после отключения электролизеров на капремонт эти блоки демонтируются и выбрасываются в полигон твердых отходов. В настоящее время на складах твердых отходов ГУП «ТалКо» накоплены сотни тыс. тонн отработанных катодных блоков электролизеров. Разработка технологии их переработки, возвращение очищенных углеграфитовых материалов и вторичных фтористых солей в технологический процесс может принести ГУП «ТалКо» значительный экономический эффект и улучшить экологическую обстановку на предприятии [127-128].

При длительной эксплуатации электролизеров футеровочные углеграфитовые блоки превращаются в графит с одной стороны, а с другой стороны электролит заполняет поры и далее ионы натрия внедряются в кристаллическую решетку угля. Механизм превращения угольных блоков в графит до сих пор не ясен; имеются предположения о роли каталитического действия натрия и длительного воздействия высокой температуры на процесс трансформации, или другими словами уголь испытывает дополнительный метаморфизм в искусственных условиях имеющего место в электролизере.

С целью переработки углеграфитовых отходов с получением очищенной

вторичной продукции - углеродистого порошка, вторичных фтористых, карбонатных солей и повторного их использования в производстве электролиза алюминия авторами [125-127] были проведены комплексные физико-химические исследования углеграфитовых отходов алюминиевого производства. При этом основное внимание было обращено на переработку отработанных подовых и бортовых блоков, так как они составляют основную массу твердых углеграфитовых отходов предприятия. Для этого были отобраны подовые и бортовые блоки отключенных на капитальный ремонт электролизеров.

Катодный блок был демонтирован из электролизной ванны, срок службы которой составлял 42 месяца, а боковой блок из электролизной ванны, со сроком службы 38 месяцев. Степень пропитки и загрязнения углеродистых блоков солями электролита можно установить по содержанию в них золы или по количеству извлеченных фтористых солей химическими методами. Оценка степени загрязнения, отработавших срок подовых и бортовых блоков проводилась двумя методами, описанными в работах [129-130].

Для изучения состава внедрившихся солей в подовые и бортовые блоки из отобранных отдельных проб были составлены средние пробы. Эти пробы были измельчены до порошкообразного состояния, размером частиц до 0,1мм. Для извлечения растворимых солей обе пробы были подвергнуты обработке горячей водой (95-100 °С) и отфильтрованы.

Фильтраты подвергались выпариванию с получением сухого остатка. Количество сухого остатка для подового блока составило 3,84 мас.%, а для бокового - 4,24мас.%. Химический анализ сухого остатка показал, что он состоит, в основном из Na_2CO_3 .

Для извлечения труднорастворимых фтористых солей углеродистые порошки после обработки горячей водой и сушки подверглись выщелачиванию 10% раствором NaOH [129-130].

Выщелачивание труднорастворимых фтористых солей раствором NaOH при соотношении Т:Ж=1:2 проводилось в тефлоновом реакторе при комнатной

температуре при постоянном перемешивании в течение 30 мин. При этом, степень извлечения солей в раствор для подового и бокового блоков составляет, соответственно, 56% и 58%. Полученные после выпаривания сухие остатки солей были подвергнуты химическому анализу, результаты которых приведены в таблице 4.3.

Как видно из данных таблицы 4.3 основное количество выщелоченных солей приходится на фториды алюминия и натрия, которые находятся в составе подовых и бортовых блоков в виде поглощенных твердых солей криолита и фторида натрия.

Таблица 4.3 - Состав солей, извлеченных 10% раствором NaOH из подовых и бортовых блоков

Объект исследования	Зола до обработки, мас.%	Зола после обработки, мас.%	Выход солей, %	Состав компонентов в сухом остатке, мас.%					
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al	Na	F
Подовый блок	27,24	12,0	55,0	0,915	0,975	0,011	6,98	39,35	28,65
Боковой блок	28,40	11,9	58,0	0,850	1,170	0,034	6,40	49,46	33,40

С целью повышения степени извлечения труднорастворимых солей была исследована двухстадийная переработка - водное и солянокислотное разложение проб бортовых и подовых блоков. В начале пробы подвергались разложению при комнатной температуре в течение 30 мин. водой при соотношении Т:Ж=1:5, затем твердая фаза отделялась от жидкой фильтрацией и прорабатывалась в течение 30 мин. при соотношении Т:Ж=1:5 в горячем растворе HCl концентрацией от 5 до 20 мас.%.

Как видно из таблицы 4.4 при повышении концентрации HCl более 10% (по массе) извлечение солей существенно не изменяется. Исходя из этого, оптимальным условием переработки можно считать переработку в 10 мас.% HCl.

Аналогичные опыты по извлечению солей из подовых блоков показали, что степень извлечения солей из подовых блоков почти в два раза превышает этот показатель для бортовых блоков.

Таблица 4.4 - Извлечение солей из бортовых блоков при водной (Т:Ж=1:5) и солянокислотной (Т:Ж=1:5) переработках

№ проб	Общая навеска, г	Концентрация HCl, мас. %	Масса углеродистого материала после переработки, г		Масса извлеченных солей, г		Остаток зольности бортового блока, мас. %
			H ₂ O	HCl	H ₂ O	HCl	
1	50	5	37,7	34,5	12,3	3,2	3,57
2	50	10	37,8	33,7	12,2	3,9	3,40
3	50	15	37,7	33,7	12,3	4,0	3,29
4	50	20	37,8	33,7	12,2	4,1	3,45

В сухом остатке солей, извлеченных из бортового и подового блоков, химическим анализом было установлено следующее содержание компонентов, в пересчете на оксиды, мас. %:

- в бортовом блоке: 25,28 Al₂O₃, 41,96 Fe₂O₃, 15,38 CaO, 9,89 MgO, 5,5 SiO₂;
- в подовом блоке: 42,89 Al₂O₃, 38,18 Fe₂O₃, 9,86 CaO, 8,9 MgO, 0,79 SiO₂.

После обработки раствором HCl остаточная зольность углеграфитовых порошков снизилась до 3,3-3,9 мас. %, что даёт возможность использовать этот материал в качестве графита при производстве электродной продукции.

Таким образом, отработанные бортовые и подовые блоки измельчаются до размера частиц 0,1 мм и менее. Раздробленный материал подвергают выщелачиванию водой в течение 30 мин. при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:5. Затем пульпу фильтруют, фильтрат выпаривают и высушивают до сухих солей (содосульфатно-фторидная смесь), а твердый углерод содержащий материал подвергают кислотной обработке в горячем 10%-м растворе HCl в течение 30 мин. при Т:Ж=1:5. Пульпу фильтруют, твердый

углеродсодержащий осадок сушат (считается графитом) и направляют на производство катодных блоков, а раствор, содержащий смесь хлоридов алюминия и железа, может быть использован в качестве коагулянта для очистки воды [125-128].

4.3. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты на качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков

Обычно для изготовления подовых блоков используют в качестве наполнителя ГКА, ЭКА, и искусственный графит. В настоящее время на многих алюминиевых заводах при монтаже и футеровке подины электролизеров широко используют подовые блоки, изготавливаемые из термоантрацита с различными добавками графита (30-70%). Подовые блоки из чистого кальцинированного антрацита вследствие большего УЭС практически не производятся.

Целью настоящих лабораторных исследований являлось установление возможности использования антрацита месторождения Назарайлок для производства подовых блоков. С этой целью, сырой антрацит, поступающий на предприятие из месторождения Назарайлок прокаливался при температуре 1200 - 1250 °С во вращающихся печах производства анодов ГУП «ГалКо» синтез газом. Далее определенное количество ГКА очищался от угара на истирателе и подвергался электрокальцинацию в лабораторной печи при температуре 1350 ± 5 °С.

Термоантрацит использовался в качестве основного наполнителя шихты подовой массы, в которую добавляли графит из расчета 30; 40 и 50 % (по массе). В качестве связующего компонента применялся каменноугольный пек с температурой размягчения 80-85 °С.

Гранулометрический состав шихты (термоантрацит + графит) подбирался экспериментально. Графитовая добавка изготавливалась из «боя» отработанных подовых блоков. Исходные материалы перед проведением опытов были подвергнуты физико-химическому анализу на контролируемые показатели

качества, и приведены в таблице 4.5.

Как видно из таблицы 4.5 при электрокальцинации антрацита (ЭКА) УЭС и истинная плотность приобретает нормативных значений, и при этом межслоевое расстояние (d_{002}) уменьшается с 0,345 до 0,340 нм.

Таблица 4.5 - Физико-химические показатели антрацита при разных режимах термообработки

Показатели	Материал		
	ГКА	ЭКА	Графит
УЭС порошка, Ом·мм ² /м	980	640	84
Истинная плотность, г/см ³	1,74	1,83	2,05
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,50	1,55	-
Зольность, % (по массе)	3,9	3,5	0,2
Параметры кристаллической решетки: - межслоевое расстояние d_{002} , нм	0,345	0,340	0,337

Для изготовления лабораторных образцов подовых блоков использовался ЭКА. Сначала, за основу гранулометрического состава (без добавки графита) брали грансостав соответствующих технологических регламентов производства анодов; \emptyset (-12+5)мм; -13,0%; \emptyset (-5+1)мм -26,0%; \emptyset (-1+0,15)мм -16,0%; \emptyset менее 0,15мм – 27,0%. Содержание пека составляло -18,0% (по массе).

Лабораторные образцы из этой смеси изготавливались в виде цилиндрических стержней длиной 200 мм, \emptyset 36 мм, которые прессовались в специальной пилотной пресс-форме с применением вибрации (см. рисунок 2.1, стр. 57) частотой колебания 1450 колеб/мин, амплитудой колебания 2-3 мм при массе пуансона 5,0 кг. До прессования в выбропрессе «зеленая» подовая масса изготавливалась в лабораторном смесителе (см. рисунок 3.5, стр. 86).

Полученные экспериментальные стержни поместились по 4 штуки в стальном ящике и поверх его во избежание окисления засыпался углеродистой прокаленной присыпкой. Далее образцы со стальным ящиком поместились в электропечь сопротивления и обжигались при температуре 1300 ± 5 °С с выдержкой 4 часа. Аналогичным образом приготовились лабораторные образцы с добавкой

искусственного графита в количестве 30% (по массе), термоантрацита 52% (по массе), а пека 18% (по массе). После прохождения стадии обжига и охлаждения, стержни подвергались осмотру и очистке поверхности от посторонних включений, затем шлифовались. Далее образцы прошли испытания на физико-химические и физико-механические показатели. Результаты испытаний приведены в таблице 4.6.

Как видно из таблицы 4.6 все показатели качества не соответствуют Украинским нормам. Эти отличия вызваны на наш взгляд по двум причинам: по степени метаморфизма антрацита и несоответствие грансостава. В дальнейшем необходимо менять (оптимизировать) грансостав шихты.

Таблица 4.6 - Физико-химические и физико-механические показатели опытных подовых образцов

Наименование образца	d_k , г/см ³	d_u , г/см ³	Зольность, %	Пористость общая, %	Пористость открытая, %	УЭС, Ом·мм ² /м	Мехпрочность	
							$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
Состав, %: термоантрацит -82, пек -18	1,50	1,80	3,90	21,0	18,0	80,0	25,0	7,0
Состав, %: термоантрацит-52, графит-30, пек-18	1,53	1,85	4,05	20,0	17,0	60,5	24,0	6,0
По норме с добавкой 30% графита	1,57-1,6	1,90-1,93	2,0-3,0	16-19	14-16	26-35	30-45	9-11

Примечание: показатели качества приняты по норме ОАО «Укрграфит» с добавкой графита 30% в состав шихты, которые соответствуют ISO 9001 и ISO 14001. Содержание пека в составе шихты у всех производителей колеблется от 18 до 21 % (по массе).

Имеющийся в ГУП «ТАЛКО» условия, предназначены для производства обожженных анодов и холодноабивной подовой массы (ХНПМ). В настоящее время в промышленных масштабах не возможно реализовать производство подовых блоков для алюминиевых электролизеров. Исходя из этого, мы продолжаем проводить опыты по оптимизации состава шихты (подбора рецептуры) в лабораторных условиях. В перспективе в ГУП «ТАЛКО» намечены проектирование и строительству производств бортовых и подовых блоков для

сверхмощных алюминиевых электролизеров (на силу тока до 540 кА). С учетом этого, возникает необходимость в реконструкции существующих блоков обжига производства анодов или создание нового для промышленного производства подовых блоков. Для таких электролизеров бортовые блоки изготавливаются из карбида кремния (SiC), что их необходимо закупать со стороны. Что касается существующим электролизерам на силу тока 160-175 кА, намечается модернизация на силу тока 200 кА. Для подобных электролизеров будут применяться углеграфитовые бортовые блоки.

Таким образом, переходим к оптимизации состава шихты (рецептуры) для производства подовых блоков алюминиевых электролизеров в лабораторных условиях. Включаем в состав шихты новых промежуточных фракций, и исключаем из состава зёрен размера 12 мм (см. таблицу 4.7). Для получения таких размеров зёрен применяли лабораторные валковые и щековые дробилки, а также ротап с набором сит. В начале после грубого дробления термоантрацита в промышленном щековом дробилке получали фракции размером от 10 до 20 мм. Далее во всех случаях использовались лабораторные оборудования. Порядок изготовления лабораторных образцов (стержней) в сочетании с процессами обжига, охлаждения и механической обработки и испытания на показатели качества принимаем предыдущие условия.

В таблицах 4.7 и 4.8 приведены гранулометрический состав сухой шихты и качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков. Как видно из таблицы 4.8 коэффициент теплопроводности образцов изготовленных из антрацита месторождения Назарайлок ближе к коэффициенту теплопроводности образцов Китайского производства. Эта величина важна для теплообмена стенок электролизера с окружающей средой, т.е. чем больше эта величина тем лучше. Потому, что создается благоприятные условия для образования защитного настыля, а также формированию рабочего пространства в шахте электролизера. Однако, по коэффициенту термического линейного расширения (КТЛР) наши образцы уступают зарубежным. Для качественных подовых блоков величина КТЛР

Таблица 4.7 - Гранулометрический состав сухой шихты для изготовления лабораторных образцов подовых блоков

	Размер зёрен, мм										Сумма в %-ах	При- мечание
	10	8	6	4	2	1	0,5	0,15	0,075	-0,075		
Состав №1	1,0	30	40	20	-	5,0	2,0	-	-	2,0	100	Во всех случаях содерж. пека состав- лял 18,0 %
Состав №2	2,0	28	30	15	5,0	10	2,0	5,0	-	3,0	100	
Состав №3	3,0	27	20	15	5,0	5,0	5,0	10	5,0	5,0	100	
Состав №4	4,0	20	16	25	10	-	5,0	10	5	5	100	
Состав №5	5,0	15	12	3,0	20	10	10	15	10	-	100	
Состав №6	-	15	25	30	-	-	20	3	3	4	100	
Состав №7	-	10	30	20	10	10	10	4	6	-	100	
Состав №8	15	5,0	25	15	15	5,0	-	-	10	10	100	
Состав №9	-	10	10	10	20	20	15	5	3	7	100	
Состав №10	-	12	8,0	35	5,0	10	10	10	10	-	100	

Таблица 4.8 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков полученных с разного состава шихты [107]

Показатель Состав	Зола, %	УЭС, $\frac{0\text{м}\cdot\text{мм}^2}{\text{м}}$	$\beta_{\text{сж}}$, МПа	$\beta_{\text{изг}}$, МПа	$d_{\text{к}}$, г/см ³	$d_{\text{и}}$, г/см ³	КТЛР $\cdot 10^{-6}$, 1/С	Коэфф. теплопр., Вт/м · К
Состав №1	3,5	38,0	28,5	7,4	1,50	1,80	5,2	13,1
Состав №2	3,6	40,0	26,2	6,8	1,53	1,82	5,5	13,5
Состав №3	3,4	42,2	25,4	7,0	1,55	1,83	5,0	14,0
Состав №4	3,7	37,3	28,7	8,5	1,56	1,85	4,5	14,4
Состав №5	3,5	35,5	30,6	9,2	1,58	1,90	3,0	15,4
Состав №6	3,8	39,7	27,2	8,1	1,54	1,83	4,2	14,2
Состав №7	3,9	42,3	25,0	7,5	1,52	1,80	4,6	14,0
Состав №8	3,6	45,0	22,1	7,0	1,50	1,82	4,5	13,2
Состав №9	3,9	48,2	23,3	7,2	1,51	1,80	4,7	13,0
Состав №10	4,0	35,0	31,1	9,0	1,58	1,88	3,2	15,0
Норма по КНР	3,5- 4,0	30-35	30-40	10-12	1,58- 1,60	1,95- 1,98	2,7- 3,0	15-16
Норма ОАО «Укрграфит»	2,0- 3,0	26-35	30-45	9-11	1,57- 1,60	1,90- 1,93	2,5	9,0-11,0
Российская норма по ЗАО «НовЭЗ»	1,5- 2,5	30-40	35-50	-	1,55- 1,58	1,89- 1,92	3,1- 3,4	8,0-10,0

Примечание: нормы взяты из каталогов

должна быть меньше, т.е. чем меньше тем лучше. По – видимому это обстоятельство связано с качеством и количеством добавляемого искусственного графита. Взяв за основу состава №5 (таблица 4.7) добавляли графит в количестве 40 и 50 % (см. таблицу 4.9).

Как видно из таблицы 4.8 составы №5 и 10 по своим техническим характеристикам ближе или равноценны с показателями зарубежных фирм (производителей). В будущем, эти рецептуры могут быть рекомендованы для производства подовых блоков на промышленной основе для ГУП «ТалКо».

В дальнейшем изучили физико-химические и механические свойства лабораторных образцов подовых блоков от содержания графита (см. таблицу 4.9).

Таблица 4.9 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков с различными добавками графита.

Показатель Состав, %	Зола, %	УЭС, $\frac{0\text{м}\cdot\text{мм}^2}{\text{м}}$	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	d_k , г/см ³	d_u , г/см ³	КТЛР $\cdot 10^{-6}$, 1/С	Коэфф. теплопр., Вт/м · К
Термоантрацит, 48, графит 40, пек 18	3,5	35,2	30,0	9,0	1,55	1,83	4,0	15,0
Термоантрацит, 32, графит 50, пек 18	3,5	35,0	29,0	8,8	1,56	1,82	3,6	15,5

Как видно из таблицы 4.9 увеличения содержания графита (более 40%) приводит к уменьшению КТЛР и механических свойств. Исходя из этого дальнейшее увеличение содержания графита (боле 40%) в составе шихты не целесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны отдельные требования к антрациту месторождения Назарайлок как к сырью для производства катодных блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизеров. Определены текстура и анизотропии отражательной способности антрацита при высокотемпературной обработке (до 1700 °С). Показана прямая зависимость увеличения отражательной способности от текстуры. Проведено сравнение полученных данных с аналогичными показателями антрацитов Российского Донбасса, Донецкого (Украина) и Вьетнамского (Ха-Ту) месторождений.

Рентгенографическим и термографическим методами изучены изменения межплоскостного расстояния до и после термообработки антрацита месторождения Назарайлок, а также определены температурные интервалы выделения влаги и летучих составляющих компонентов указанного антрацита. Показано, что при термообработке антрацита в интервале температур 1000-1700°С происходит резкое уменьшение межплоскостного расстояния с 0,350 до 0,340 нм, а также наблюдается максимальная скорость газовыделения, свидетельствующая о глубокой структурной перестройке высокоуглеродистого материала.

Дериватографическим методом изучены пределы температуры выхода органической части из состава антрацита месторождения Назарайлок, а также потери массы его до температуры 1000°С. Общие потери массы составляло 38,6%. На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) обнаружен один низкотемпературный (110°С) и один высокотемпературный эндоэффекты (620°С), а также два экзоэффекта, соответствующих температурам 410 и 760°С. Показано, что термическое разложение антрацита начинается при 330°С и вступает в завершающую стадию разрушения молекулярной структуры при 800-900°С.

Исследован термостойкость антрацита по выходу класса +13 мм. Индекс термостойкости данного класса составляет 65-90%. Термообработанный антрацит при 1100-1300°С оказывает большое сопротивление истиранию. Истираемость фракции 5 мм составляла в среднем 3,0%.

Спектроскопическими и химическими методами количественно определены содержания минеральных примесей и вмещающих пород в антраците. Показано, что в состав золы антрацита входят макропримеси Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и микроэлементы Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti и др. Сумма макропримеси CaO , MgO составляла в среднем 3,5% (по массе), а сумма Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 равнялась в среднем 60,25% (по массе).

Методом ИК-спектроскопии изучена структура и свойства антрацита месторождения Назарайлок до и после термической обработки. В ИК- спектрах исходного антрацита месторождения Назарайлок с полосами поглощения 1100-1200; 1450 – 1500; 2200-2350; 3300-3400; 3650-3750 cm^{-1} можно соответственно выделить группы C – O; NH; $\text{C} \equiv \text{C}$; C – H; O – H, которые выделяются в виде пиков на спектре (кривая 1). При термообработке (1000, 1200, 1400 $^{\circ}\text{C}$) пики на кривых ИК-спектров постепенно сглаживаются, т.е. происходит исчезновения почти всех органических составляющих. Особенно при температуре 1400 $^{\circ}\text{C}$ (кривая 4) происходит углефикация антрацита и образующийся углерод сильно поглощает электромагнитных излучений и степень поглощения при частотах 1000-500 cm^{-1} составляет около 95%. Следует отметить, что при частотах 3500 – 3000 cm^{-1} минимум на кривой (4) по – видимому соответствует валентному колебанию OH группы способного образовывать водородные связи [92]. Полученные данные сопоставлялись с данными [89].

В пилотной установке подбирались рецептура шихты со связующем (пека) и изготавливались лабораторные образцы бортовых блоков, имеющие высокие технические характеристики. Оптимальным гранулометрическим составом с процентным содержанием были: \varnothing (10-5) мм – $12 \pm 1\%$; \varnothing (5-1) мм – $25 \pm 2\%$; \varnothing (1-0,15) мм – $30 \pm 2\%$; \varnothing (0,15-0) мм – $33 \pm 2\%$. Количество связующего составляла $18 \pm 1\%$ (по массе).

По приведенной рецептуре изготавливались 12 шт опытных промышленных бортовых блоков размером $650 \times 550 \times 200$ мм, обжигались в открытых камерных

печах производства анодов (ПА) ГУП «ТАЛКО». Качественные показатели блоков соответствовали техусловию ТУ 1913-109-014-99.

Выполнены научные исследовательские работы зависимости физико-химических и физико-механических характеристик подовых блоков от содержания в рецептуре материалов с высокотемпературной обработкой. Показано возможность использования низкометаморфизованного антрацита (типа витринит) с добавкой искусственного графита до 50% (по массе) в производстве подовых блоков алюминиевых электролизеров.

На основе составленного Бизнес – плана со стороны ТАЛКО Менеджмент ЛТД по проектированию и строительству завода по производству катодных углеграфитовых блоков мощностью 30 000 т/год при ГУП «ТАЛКО» показано, что использование антрацита месторождения Назарайлок взамен импортного снижает стоимость бортовых и подовых блоков почти в 1,5 раза за счет уменьшения транспортных расходов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан для антрацита месторождения Назарайлок новые показатели качества (до 1700 °С) таких как: текстура (70%), анизотропия (12%), УЭС (700 Ом · мм²/м), межплоскостное расстояние ($d_{002} = 0,340$ нм), которые могут служить надежными классификационными параметрами для выбора путей их технологического использования при производстве углеграфитовых электродных изделий.

2. Термогравиметрическим методом анализа обнаружены один низкотемпературный (110°С) и один высокотемпературный эндоэффекты (620°С). Этим эндоэффектам соответствуют энергии активации 14,66 и 60,60 кДж/моль, которые связаны соответственно с потерей влаги и термической деструкцией тяжелых органических фрагментов. Кроме того, обнаружены еще два экзоэффекта с температурами 410 и 700 °С. Первый экзоэффект имеет энергию активаций 18,50 кДж/моль, а второй 99,24 кДж/моль. Эти экзоэффекты сопровождают выходу таких компонентов как СО, СО₂, Н₂, Н₂С, СН₄ и далее завершается выхода всех органических веществ.

3. Впервые в лабораторных условиях разработана рецептура сухой шихты и соотношения каменноугольного пека к антрациту месторождения Назарайлок, позволяющий производить бортовые блоки отвечающим требованиям ТУ-1913-109-014-99; содержание пека $18 \pm 1\%$ (по массе), гранулометрический состав, % (по массе): Ø (10 +5) мм – 10; Ø (5 +1)мм -35; Ø (1 + 0,15)мм – 25; Ø (0,15 + 0)мм -30.

4. Впервые в лабораторных условиях разработан гранулометрический состав шихты (наполнителя) и количества вводимого пека позволяющая получить подовые блоки отвечающим требованиям ТУ -1913-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров»; гранулометрический состав,% (по массе): Ø 8,0 мм – 12,0; Ø 6,0 мм – 8,0; Ø 4,0 мм – 35,0 ; Ø 2,0 мм – 5,0; Ø 1,0 мм – 10,0; Ø 0,5 мм – 10,0; Ø 0,15 мм – 10,0; Ø 0,075мм – 10,0. Из такого грансостава необходимо брать, термоантрацита – 42%, графита – 40, пека – 18%.

5. На основе составленного Бизнес – плана со стороны ТАЛКо Менеджмент ЛТД «Проектирование и строительство завода по производству катодных углеграфитовых блоков мощностью 30 000 т/год» при ГУП «ТАЛКо» показано, что использования антрацита месторождения Назарайлок взамен импортного снижает стоимость катодных блоков за счет уменьшения транспортных расходов почти в 1,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дынкин, М.Е., Никитин В.Я., Баженов А.Е. и др. Цветная металлургия, 1981, №21, с.22-25.
2. 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.- 413с.
3. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек. Получение, применение, переработка / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко.–М.: Металлургия, 1981, 208с.
4. Сидоров, О.Ф. Проблемы сертификации качества электродного пека // Углерод: фундаментальные проблемы наука, материаловедение, технология: Материалы 2-ой международной конференции, Москва, 2003.
5. Красникова, О.В. Термоокисление смесей каменноугольного и пиролизного пеков / О.В. Красникова, Е.И. Андрейков // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Материалы третьей международной конференции, Москва, 2004.
6. Бейлина, Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями // Автореф. дис..д-ра техн.наук / НииГрафит., М., 2000.
7. Балыкин, В.П. Физико-химическое состояние системы наполнитель-связующее и его роль при формировании пекоуглеродных композиций //Автореф. дис...д-ра техн.наук/ ВУХИН, Екатеринбург, 1993.
8. Степаненко, М.А. Методы получения каменноугольного пека и совершенствования его качества как связующего и пропиточного материала / М.А. Степаненко, В.Е. Привалов // Обзор, Кокс и химия. -1983.
9. Глуценко, И.М. Мезофазные превращения при коксовании углей и углеродистых веществ / И.М. Глуценко, В.Ж. Цвениашвили, А.Н. Ольферт, О.Ф. Долгих // Химия твердого топлива, 1988. №5. с.108-115.

10. Вергазова, Г.Д. Структурно-механическая прочность пеков // Химия и технология топлив и масел. -1982. -№9. – с.29-31.
11. Мочалов, В.В. Теоретические основы и технология производства новых углеродосодержащих материалов на основе каменноугольных пеков и высококипящих фракций каменноугольной смолы: Дис....д-ра техн.наук / УХИН, Харьков, 1984.
12. Шипков, Н.Н. Каменноугольные пеки в производстве искусственных графитов / Н.Н. Шипков, В.С. Островский, Н.А. Лапина // Химия твердого топлива. №6, 1985.
13. Чалых, Е.Ф., Композиционное связующее на основе каменноугольного пека / Е.Ф.Чалых, Н.Н. Русиновская // Цветные металлы, №6. 1983.
14. Бабенко, Э.М. Новые виды связующих материалов и технология их применения в электродном производстве. Дис... д-ра техн. наук. – Харьков: УХИН, 1988.
15. Kubica K., Topolincka T. Improved the method of coal binders and impregnates evaluation. /I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
16. Lust K., Kehr D. Optimization of the mixing process in carbon production by the use of an integratcd process control system / 1-st World Conference on Carbon « Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
17. Krzton A., Machnikowski J., Weber J.V. Chemical structure of coal tar pitches and their thermal behavior / I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin
18. Kaloc V., Rostal D., Dvorak P. Characterisation of substances insolubl in quinolone / I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
19. Butuzova L.F., Krzton A.F., Turchanina J.N., Isajcva L.N., Saranchik V. I. Intensification of synthesis reactions during carbonisation / I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.

20. Yudate K, Nagasawa K, Kamashita M. Relationships between Mesophase in Binder Pitch and Properties of Carbon Anode for Aluminium Refinery //International Conference on Carbon, Bordeaux France, 2-6 July 1984.-P. 450-451
21. Hays D., Patrick J.W., Walker A. SEM Study of Binder Coke in Electrode Carbon // Fuel. - 1983. - Vol.62.- P. 946-952.
22. Слепова, В.М. Об использовании в качестве связующего пека с повышенным содержанием нерастворимых в хинолине веществ / В.М. Слепова, Э.М. Бабенко, Г.А. Давыдович // Цветные металлы. № 5, 1983.
23. Бабенко, Э.М. Исследование пиролизных пеков как связующих и пропитывающих материалов для производства графитированных электродов/ Э.М. Бабенко, М.Н. Ильина, Г.В. Плевин //Химия твердого топлива. № 4. 1981.
24. Федотов, М.В. Некоторые аспекты производства графита на основе нефтяных связующих /М.В. Федотов, В.Г. Касперский // Цветные металлы. № 3. 1983.
25. Филимонов, В.А. Обоснование грансостава полизернистого наполнителя в технологии углеродных материалов / В.А. Филимонов, П.Я. Авраменко, О.П. Ваганова // Химия твердого топлива. № 3. 1984.
26. Оташевская, Н.С. Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири-сырье для производства электродов, -Новосибирск: Наука, 1978
27. Селезнов, А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности – М.: Профиздат, 2000.
28. Вохидов, М.М. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменения их свойств при термической обработке / М.М. Вохидов, А. Муродиён, Б.С. Азизов, П. Муродиён. и др. // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012, т.55, №4, с.322-326.

29. Пирогов, В.И. Получение углеродного материала высокотемпературной обработки в печах графитации Новосибирского электродного завода / В.И. Пирогов, А.Н. Селезнев // Цветные металлы. 2004, №10. с.52-54.
30. Пирогов, В.И. Использование термоантрацита марки АПГ при производстве углеродной продукции на Новосибирском электродном заводе / В.И. Пирогов, А.Н. Селезнев // Цветная металлургия. 2004, №10. с.39-42.
31. Пирогов, В.И. Разработка технологии получения термоантрацита в печах графитации: Дис...канд.техн. наук / НИИ Графит., М.-2004
32. Горбанева, Л.В. Сб.научных трудов производства углеродных материалов / Л.В. Горбанева, В.Н. Бекасова, Н.Ф. Кондрашенкова // – М.: НИИ графит, 1980, с.54-61
33. Бекасова, В.Н. Сб.научных трудов «Сырьевые материалы электродного производства Гос НИИЭП / В.Н. Бекасова, Л.В. Горбанева // –М.:НИИ графит, 1986, с.39-45.
34. Атманский, А.И. Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции /А.И. Атманский, Н.Ф. Кондрошенкова, и др. // Сб. научных трудов Гос НИИЭП, вып.7, 1974, с.133-140.
35. Филимонов, В.А. Обоснование граносостава полозернистого наполнителя в технологии углеродных материалов / В.А. Филимонов, П.Я. Авраменко, О.П. Ваганова // Химия твердого топлива, №3, 1984
36. Будзинский, А.С., Метод определения оптимального содержания связующего в коксопечевых композициях / А.С. Будзинский, П.Я. Авраменко, В.А. Филимонов // Цветные металлы. №7, 1984
37. Бейлина, Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями / Автореф.дисс... д-ра техн.наук // НИИ Графит., М., 2000
38. Смирнов, Б.Н. Морфология граничных слоев связующего в графитированных высоконаполненных сажепечевых композициях / Б.Н. Смирнов,

- В.П. Варлеков, А.С. Фиалков // Коллоидный журнал.-1985. – т.47.-Вып.1. – 204с
39. Лысова, Г.А. Влияние сырьевых материалов на качество графита / Г.А. Лысова, В.М. Слепова, В.В. Мачалов // Формирование свойств электродного графита: Сб.науч.тр./ «НИИ Графит», ГосНИИЭП –М.,1991.
40. Устинов, Ю.В. Проявление закономерностей при прессовании углеродных заготовок с прямым истичением // Формирование свойств электродного графита: Сб.науч.тр./ «НИИ Графит», ГосНИИЭП –М.,1991.
41. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий – Металлургия, М.,1972.
42. Селезнев, А.Н. Углеграфитовые подовые блоки для новых поколений мощных электролизеров: разработка, создание и освоение / А.Н. Селезнев, А.Н. Безруков, В.А. Слободчиков, Л.С. Котова, В.В. Жуков, Г.Д. Апалькова, Н.П. Нонишнева, и др. // Цветные металлы. №4, 2004
43. Иванова, Т.С. Об использовании графитированных возвратов в производстве электродного графита / Т.С. Иванова, Л.В. Сергеева, Б.И. Давыдович, Г.И. Сергеев // Науч.тр. НИИ Графит, ГосНИИЭП, Совершенствование технологии электродного производства. 1988, с.123-130
44. Harold, A., Oye. Carbon Cathode Materials: Approval and Quality Control Procedur /February, 1995.p.p.14-21.
45. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов. – Челябинск : металлургия, 1990.
46. Allard, B., Dreyfus J.M., Lenclud M. Light Metals, 2004 p. 641 —645.
47. Сорлье, М. Катоды в алюминиевом электролизе Пср. С английского П.В. Полякова. / М. Сорлье, Х. Ойя, П.В. Полякова // Красноярск, 1977, 460 с.
48. Wilkening S. Erzmetall, 1977, v. 30, p. 232.

49. Борисоглебский, Ю.В. *Металлургия алюминия.* / Ю.В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н.М. Кулагин, и др. // ТУ 1913-109-021-2003 Блоки подовые для алюминиевых, электролизеров. Новосибирск: Наука, 1999, 437 с.50.
51. Стандарт ISO/WD 15379-2. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Cathode Block Materials — Part 2: Determination of the Expansion due to the Sodium Reduction without Application of Pressure.
52. Стандарт ISO/WD 15379-1. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Cathode Block Materials — Part 1: Determination of the Expansion due to the Sodium Reduction with Application of Pressure.
53. Борисов В.И., Храменко С.А. Сб. Тр. Конф. «Алюминий Сибири-2002», Красноярск, 2002, с.68—72.
54. DIN 51910-1997. Testing of Carbon Materials — Determination of Compressive Strength.
55. DIN 51944-1999 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Flexural Strength by Four Point Method.
56. DIN 51902-1997 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Flexural Strength by Three Point Method.
57. ISO 12986-1-2000. Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Prebaked Anodes and Cathode Blocks — Part 1: Determination of Bending/shear Strength by a Three-point Method.
58. DIN 51915-1997. Testing of Carbon Materials — Determination of Dynamic Modulus of Elasticity by the Resonance Method.
59. DIN 51909-1998. Testing of Carbon Materials — Determination of Coefficient of Linear Thermal Expansion.
60. ISO 12987-2003. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Anodes, Cathodes Blocks, Sidewall Blocks and Baked Ramming Pastes — Determination of the Thermal Conductivity Using a Comparative Method.

61. ISO 9088-1997 Carbonaceous Materials used for the Production of Aluminium — Cathode Blocks and Prebacked Anodes — Determination of the Density in Xylene by a Pyknometric method.
62. DIN 51913-2001 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Density by Gas Pyknometer (Volumetric) using Helium as a Measuring Gas.
63. ISO 12985-1:2000 Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Baked Anodes and Cathode Blocks — Part 1: Determination of Apparent Density using a Dimensions Method.
64. ISO 12985-2:2000 Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Baked Anodes and Cathode Blocks — Part 2: Determination of Apparent Density and of Open Porosity using a Hydrostatic Method.
65. DIN 51918-1999 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Bulk Density by Buoyancy Method and the Apparent Porosity by Impregnation with Water.
66. ГОСТ 22692-78 Материалы углеродистые. Метод определения зольности.
67. DIN 51903-1981. Testing of Carbon Materials; Determination of Water Content; Solid Matters.
68. Dewing E.W. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, p. 1328.
69. Krohn C., Sorlie M., Oye H. Light Metals, 1982, p. 311.
70. Dell M B. J. Metals, 1972, v. 23, № 6, p. 18.
71. Oye H.A., Thonstad J., Dahlvist K. e. a. Aluminium, 1996 v. 72, p. 918-924.
72. Dewing E.W. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, p 1328— 1334.
73. Rafieli P., Hiltman F, Hyland M., Welch B. Light Metals 2001, p. 747-752.
74. Murchi A.A., Chen W., Tremblay M. Ibid., 2003, p. 617—624.
75. Dreyfus J.M., Rivoaland L., Lacroix S. Ibid.. 2004, p 603— 608.
76. Wilkening S., Reny P Ibid., 2004, p. 597-602.
77. Минцис, М.Я. Электрометаллургия алюминия. / М.Я. Минцис, П.В.Поляков, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2001. -368с.

78. Ропопорт, М.Б. Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М.Б. Рапопорт. М.:ЦНИИ Цветметинформация, 1967.-67с.
79. Инструкция по монтажу электролизеров G-320 между Кориной и ГАМИ, КНР, 2005
80. Serlie, M., Oye H.A. Cathodes in Aluminium Electrolysis. — Dusseldorf: Aluminium - Verlag, 1989. — 294 S.
81. Ойя, Х.А. Катоды. Лекция на Российских курсах по алюминию. — Красноярск: КГУ, КГАЦМиЗ, 1998. - 117 с.
82. Чанг, Х. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру — Холла / Х. Чанг, де В. Нора, Дж.А. Секхар, Пер. П.В. Полякова // — Красноярск: КГУ, 1998. - 154 с.
83. Галевский, Г.В., Технология производства электродных масс для алюминиевых электролизеров / Г.В. Галевский, В.М. Жураковский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов // — Новосибирск: Наука, 1999. - 294 с.
84. Чалых, Е.Ф. Технология углеродистых материалов. — М.: Металлургиздат, 1963. - 304 с.
85. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. - М.: Металлургия, 1972. - 432 с.
86. Колодин, Э.А. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров / Э.А. Колодин, В.А. Свердлин, Свобода Р.В. // - М.: Металлургия, 1980. - 84 с.
87. Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А. Б. Сомов, В.В. Ключников и др // - М.: Металлургия, 1985. - 129 с.
88. Янко, Э.А. Производство анодной массы / Э.А. Янко, Д.Н. Воробьев // - М.: Металлургия, 1984. - 128 с.

89. Казицына, Л.А. Применение УФ-ИК-ЯМР и масс спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская // М.: Высшая школа, 1971, с.68-78.
90. Вергазова, Г.Д. Новые углеродные массы и пасты для алюминиевых электролизеров / Г.Д. Вергазова, Г.А. Сиразутдинов // - М.: Нефть и химия, 1994. - 85 с.
91. Поляков, П.В. Катодные огнеупорные материалы: Сб. лекций на высш. алюминиевых курсах России, 17-22 мая 1999 г. — Красноярск: КГАЦМиЗ, 1999. - 6 с.
92. Джамолзода, Б.С. ИК-спектры антрацита месторождения Назарайлок до и после термической обработки / Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, Т. Шукуров, А.Г. Сафаров, Х.С. Сафиев // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2015, №1 (158), с.121-126.
93. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов. —М.:Изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957.
94. Гиллер, Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний, т.2, -М.: Недр, 1996, с.95-153.
95. Джамолзода, Б.С. Исследование потери массы антрацита месторождения Назарайлок термогравиметрическими методами. Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, Б.С. Азизов, Д.С. Кучакшоев, А.Г. Сафаров, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015, т.58, №8, с.726-732.
96. Джамолзода, Б.С. Минеральные примеси в антраците месторождения Назарайлок / Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, А.Г. Сафаров, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015, т.58, №4, с.326-330.
97. Положительное решение о выдаче малого патента РТ . Выбропресс лабораторный для получения углеграфитовой продукции. / Ш.О. Кабилов, Х. Сафиев, А. Муродиён, Б.С. Джамолзода и др. // Приоритет изобретения от 17.10.2017 г.

98. Вохидов, М.М. Показатели качеств холоднонабивных подовых масс и бортовых блоков, применяемых при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров / М.М. Вохидов, Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, Б.С. Азизов // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» посвященной «Дню химика» и 80-летию со дня рождения профессора Вахобова А.В., Душанбе, 2016. – с.152-155
99. Валиев, Ю.А. Элементы примеси в юрских антрацитах Назар - Айлокского месторождения / Ю.А. Валиев, Г.И. Гофен, Д.Н. Пачаджанов, – Геохимия, 1993, №2, с. 243-251.
100. Вохидов, М.М. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменения их свойств при термической обработке / М.М. Вохидов, А. Муродиён, Б.С. Азизов, П. Муродиён, А.Г Сафаров // ДАН Республики Таджикистан, 2012г. т.55, №4, с.322-326.
101. Джамолзода, Б.С. Рентгенографическое и термографическое исследования антрацита месторождения Назарайлок до и после термообработки / Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, А.Г. Сафаров, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2014, т.57, №7, с.594-598.
102. Акрамов М.Б., Джураев Т.Д, Мирзоев Ф., Рахимов Ф.К. Сборка универсальной установки для определения теплофизических свойств веществ. – материалы 6-ой межд.науч.практ. конференции «Перспективы развития наука и образования, ч.2, ТТУ им акад. М.Осими, 16-17 ноябр 2012, с.105-108
103. Новиков, Г.И. Физические методы неорганической химии. Минск: 1975, 264с.
104. Кураков, Ю.И. Сырьевая база антрацитов Российского Донбасса для производства углеродных материалов. Автореферат дисс... д.т.н. –М: 2005, 35с.
105. Осташевская, И.С. Изменение свойств антрацита Горловского бассейна при термической обработке / И.С. Осташевская, Е.Н. Лоскутова, К.И.

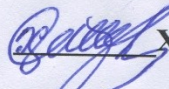
- Бочкорева и др // – Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции, вып.7, ГОСНИИЭП, 1974, с.146 - 152
106. Бочкарева, К.И. Исследование вещественно-петрографического составов антрацитов Горловского бассейна / К.И. Бочкарева, Н.С. Оташевская // – Исследование каменных углей Сибири. –Новосибирск: СО, Наука, 1974.
107. Джамолзода, Б.С. Влияние концентрации связующего и гранулометрического состава шихты на качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков / Б.С. Джамолзода, А. Муродиён, А.Г. Сафаров, Х. Сафиев // Сб. материалов XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», - Душанбе, 2017, с.52-54
108. Гюльмалиев, А.М., Теоретические основы химии угля /А.М. Гюльмалиев, Г.О. Головин, Т.Г. Гладун // –М.: МГГУ, 2003, 556с.
109. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. –М.: Аспект Пресс, 1997, 718с.
110. Русьянова Н.Д. Углехимия. –М.: Наука, 2003, 316с.
111. Артемов А.В., Пересунько Т.Ф. – ХТТ, 1975, №3, с.35-41.
112. Вохидов, М.М. Изучение ЭПР- спектроскопических свойств антрацита месторождения Назарайлок» до и после термической обработки / М.М. Вохидов, А. Муродиён, И.Х. Юсупов, А.Г. Сафаров, Б.С. Азизов, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2014, т.57, №3, с.225-229.
113. Янко, Э.А. Аноды алюминиевых электролизёров. –М.: Изд.дом «Руда и металлы», 2001, 670с.
114. Джамолзода Б.С., Мирпочаев Х.А., Муродиён А., Кабутов К., Сафаров А.Г. Изменение структуры антрацита месторождения Назарайлока при термической обработке. Материалы респуб. научно-практ. конф. Посвященная 25-ти летию Государственной независимости РТ и 10-ти летию ГМИТ, «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана» , 25 февраля 2016, г. Чкалов.

115. Еремин, И.В. Оценка свойств антрацитов и их изменений в процессе получения электродного термоантрацита / И.В. Еремин, В.П. Иванов, А.Б. Симкин, Г.Б. Скрипченко, Т.М. Хренкова // В кн. Совершенствование технологии и улучшения качества электродной продукции, вып. 7, ГОСНИИЭП, М.:1975, с.141-146.
116. Муродиён, А. Изменения свойств антрацита Назарайлокского месторождения при термической обработке / А. Муродиён, М.М. Вохидов, П. Муродиён, Б.С. Азизов // Материалы V международной научно-практической конференции. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Душанбе, ТТУ, 2011, ч.1, с 272-275.
117. Ходоров, Е.И. Печи цементной промышленности. –Л.: Изд-во литературы по строительству, 1968
118. Чалых, Е.Ф. Оборудование электродных заводов. –М.: металлургия, 1990
119. Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А.Б. Сомов, В.В. Ключников и др // –М.: металлургия, 1985
120. Технологическая инструкция (ТИ) 48-6126-50-03-2004 «Производство зеленых анодов», ГУП ТАлКо, -2004г.
121. Технологическая инструкция (ТИ) 48-0128-50-60-40 «Приготовление массы холоднонабивной, «ГУП ТАлКо», -2003г.
122. Джамолзода, Б.С. Катодные блоки для алюминиевых электролизеров / Б.С. Джамолзода, Х.А. Мирпочаев, А. Муродиён, Б.С. Азизов, А.Г. Сафаров, Х. Сафиев // Сб. материалов «Достижения химической науки за 25 лет Государственной Независимости Республики Таджикистан, посвященные 70 летию образования института химии им. В.И. Никитина АН РТ, - Душанбе, 2016, с.85-86.
123. Муродиён, А. Антрацит месторождения Назарайлока – сырьевая база для производства углеродных материалов / А. Муродиён, Б.С. Джамолзода,

- А.Г. Сафаров, К. Кабутов, Ф.Р. Одинаев // Сб. материалов «Достижения химической науки за 25 лет Государственной Независимости Республики Таджикистан, посвященные 70 летию образования института химии им. В.И. Никитина АН РТ, - Душанбе, 2016, с.103-104
124. ОАО «Укрграфит» -70лет на рынке, Украина, г. Запорожье, 2003
125. Валиев, Ю.А. Очистка отработанных катодных и бортовых блоков электролизёров кислотным способом // Ю.А. Валиев, Х.Э. Бобоев, А.Х. Сафиев, А.А. Сулеймонов, Х.А. Мирпочаев, М.А. Исроилов, Н.П. Мухамедиев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2014, т.57, №8, с. 680-685.
126. Валиев, Ю.Я. Двухстадийная технология переработки углеграфитовых отходов алюминиевого производства / Ю.Я. Валиев, Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Х.А. Мирпочаев, Н.П. Мухамедиев // Сборник тезисов докладов. Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса», г.Кемерево, 5-8 октября 2014, с.18
127. Сафиев, Х. Использование антрацитов месторождения Назарайлок при производстве бортовых блоков / Х. Сафиев, Х.А. Мирпочаев, Р.М. Бахретдинов, Ю.Я. Валиев, А.А. Ашуров // Материалы науч.конф. «Современные естественных и социально гуманитарных наук», посвященные 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, Душанбе, 2014, с.135-137
128. Кабиров Ш.О., Мирпочаев Х.А., Сафиев Х., Азизов Б.С., Усмонов Р., Бобоев Х.Э., Асоев А.Дж., Махкамбоев Р.С., Бахретдинов Р.М., Сайдалиев Ф.У. –Вестник ТУТ, №1(20), Из-во «ЭрГраф», Душанбе, 2013, с.18-23.
129. Абрамов, Г.А. Теоретические основы электрометаллургии алюминия / Г.А. Абрамов, М.М. Вестюков, А.А. Костюков, Л.Н.Ложкин. –М.: Металургиздат, 1953, 583с.
130. Ветюков, М.М. Электрометаллургия алюминия и магния / М.М, Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. Учебник для ВУЗов. –М.: Металлургия, 1987, 320с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«Согласовано»
 Директор ГУ «НИИМ»
 ГУП «ТАЛКО»



Х. Сафиев

«28» 10

2017г.



«Утверждаю»
 Технический директор
 ГУП «ТАЛКО»



Б.М. Азимов

«0»

11

2017г.



Акт

о проведении испытаний лабораторных образцов подовых блоков электролизеров алюминиевого производства

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: заместитель директора по внедрению - главный инженер ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО» Мирпочаев Х.А. заместитель директора по научной работе ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО» Бобоев Х.Э., ассистент кафедры «Электроснабжение» ТГУ им. акад. М.С. Осими Джамолзода Б.С., старший научный сотрудник ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО» Муродиён А., начальник ОЭЦ ГУП «ТАЛКО» Алиев Х.К., начальник технического отдела ГУП «ТАЛКО» Давлатов А.А., составили настоящий Акт о проведении испытаний лабораторных образцов подовых блоков электролизеров алюминиевого производства, изготовленных с применением антрацита месторождения «Назар-Айлок».

Настоящие работы были проведены во исполнение Программы Правительства Республики Таджикистан «О переходе промышленности Республики Таджикистан на местные минеральные ресурсы».

С этой целью была составлена шихта из антрацита месторождения «Назар-Айлок», искусственного графита из отработанных подовых блоков и связующего (пека). На лабораторном вибропрессе были изготовлены стержни диаметром 36мм и высотой 200мм.

В ходе исследований подобраны оптимальный гранулометрический состав фракции антрацита, мас. %: (-10+8 мм) – 20%; (-6+4 мм) – 15%; (-2+1 мм) – 30%; (-0,5+0,15 мм) – 25%; (0,075 мм и менее) – 10%; а также состав шихты, мас. %: антрацит – 50, графит – 30, пек – 20.

Физико-химические и механические показатели лабораторных образцов подовых блоков приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические и механические показатели лабораторных стержней

Производитель (разработчик)	Показатель качества							
	Зола, %	УЭС, $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$\delta_{\text{сж}}$ МПа	$\delta_{\text{изг}}$ МПа	$d_{\text{к}}$ г/см ³	$d_{\text{ц}}$ г/см ³	КТЛР* $\cdot 10^{-6}, 1/\text{C}$	Коэф. теплопр., Вт/м · К
ГУ «НИИМ» ГУП ТАЛКо	3,5	35,5	30,6	9,2	1,58	1,90	3,0	15,4
КНР	3,5-4,0	30-35	30-40	10-12	1,58-1,60	1,95-1,98	2,7-3,0	15-16
ОАО «Укрграфит»	2,0-3,0	26-35	30-45	9-11	1,57-1,60	1,90-1,93	2,5	9,0-11,0
ЗАО «Новосибирский ЭЗ»	1,5-2,5	30-40	35-50	-	1,55-1,58	1,89-1,92	3,1-3,4	8,0-10,0

*- коэффициент термического линейного расширения.

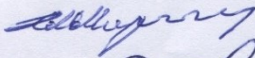
Как видно из данных таблицы физико-химические и механические показатели лабораторных стержней близки или равноценны показателям подовых блоков зарубежных производителей.

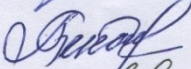
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

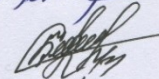
По результатам проведенных работ можно сделать вывод о возможности изготовления подовых блоков с использованием антрацитов месторождения «Назар-Айлок».

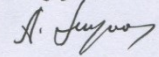
Комиссия считает результаты исследований положительными и рекомендует организовать производство экспериментальных подовых блоков для одного электролизера ГУП «ТАЛКо» с проведением опытно-промышленных испытаний.

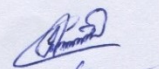
Подписи:

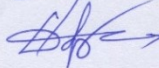
 X.A. Мирпочаев

 X.Э. Бобоев

 Б.С. Джамолзода

 А. Муродиён

 X.K. Алиев

 А.А. Давлатов

