

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ «МЕТАЛЛУРГИЯ»
ОАО «ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»**

**На правах рукописи
УДК 662.66**



АСРОРИ МУРОДИЁН

**НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕСТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук по специальности

05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,

академик Национальной академии

наук Таджикистана

Сафиев Хайдар

Душанбе - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	9
ГЛАВА 1. УГЛЕРОДНОЕ СЫРЬЁ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (Анализ литературного обзора)	17
1.1. Общая характеристика углей Республики Таджикистан: распространение, геологическое происхождение, прогнозные и промышленные запасы	17
1.2. Углеродное сырьё для производства анодов, набоечных масс, катодных (бортовых и подовых) блоков алюминиевых электролизеров	23
1.2.1. Каменноугольный пек.....	23
1.2.2. Поглолительное масло	24
1.2.3. Нефтяной кокс	25
1.2.4. Антрацит	28
1.2.5. Графит искусственный и природный.....	31
1.3. Технологии производства углеграфитовых изделий, используемых при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров.....	33
1.4. Футеровочные материалы, применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров, и их качественные показатели	36
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	55
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АНТРАЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК	59
2.1. Методы исследования структуры и свойств антрацитов	62
2.2. Определение содержание минеральных примесей в антрацитах	63
2.3. Термогравиметрическое исследование антрацитов	68
2.4. Кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита	77

2.5. Рентгенографическое исследование антрацита до и после термообработки ..	82
2.6. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) антрацитов до и после термообработки	86
2.7. ИК - спектроскопия антрацитов до и после термической обработки.....	90
2.8. Теплоемкость антрацитов месторождения Назарайлок	93
2.9. Прочность зёрен антрацита месторождения Назарайлок	103
2.10. Основные требования к антрациту месторождения Назарайлок при производстве электродных изделий.....	105
2.11. Заключение по второй главе.....	111
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ПОДБОРА РЕЦЕПТУРЫ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК	114
3.1. Общие сведения о свойствах и способах производства.....	114
3.2. Методы определения показателей качества ХНПМ.....	120
3.3. Влияние термообработки на физико-химические и физико-механические свойства антрацитов	121
3.4. Методика приготовления композиционного каменноугольного связующего и холоднонабивной подовой массы	132
3.5. Подбор рецептуры, изучение физико-химических и физико-механических свойств, полученных ХНПМ на пилотной установке	134
3.6. Термообработка сырого антрацита в промышленных прокаточных печах .	145
3.7. Технология промышленного производства холоднонабивной подовой массы (ХНПМ)	151
3.8. Расчет дебета сухой шихты и динамика показателей качества ХНПМ, полученной промышленным способом	155

3.9. Технологические параметры и технико-экономические показатели электролизёров при использовании ХНПМ собственного производства.....	158
3.10. Заключение по третьей главе	162
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ОБРАЗЦОВ БОРТОВЫХ, ПОДОВЫХ И АНОДНЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ	165
4.1. Прокалка сырого антрацита в лабораторных и промышленных условиях...	165
4.2. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты (наполнителя) на технические характеристики лабораторных образцов бортовых блоков	168
4.3. Промышленный способ получения опытной партии бортовых блоков и их технические характеристики.....	175
4.4. Использование антрацита месторождения Назарайлок в производстве подовых и анодных блоков алюминиевых электролизеров	178
4.5. Подбор рецептуры образцов подовых блоков	189
4.6. Использование антрацита месторождения Назарайлок в производстве анодов и их опытно-промышленной испытаний	197
4.7. Исследование кинетики процессов, протекающих на угольном аноде при электролитическом производстве алюминия.....	211
4.8. Заключение по четвёртой главе	217
ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕЙ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА И ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ТВЁРДЫХ ОТХОДОВ.....	219
5.1. Прочностные свойства углей	219
5.2. Характеристики углей отдельных месторождений Таджикистана и полученного из них синтез-газа.....	221
5.3. Промышленный способ производства синтез-газа в газогенераторах	229

5.4. Техничко-экономические показатели производства синтез-газа.....	235
5.5. Производство криолитглиноземного концентрата (КГК) из углеродсодержащих твёрдых отходов и его использование в производстве первичного алюминиевого сплава.....	239
5.6. Техничко-экономические показатели и технологические параметры алюминиевых электролизеров, использующих КГК.....	248
5.7. Комплексная переработка углеродсодержащего минерального сырья.....	260
5.8. Заключение по пятой главе	263
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	265
ЛИТЕРАТУРА	269
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	296

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Электродная продукция (аноды, набоечные массы, бортовые и подовые блоки) является неотъемлемой и важнейшей составляющей электролизеров для производства алюминия.

Для выпуска этой продукции в основном используется различное углеродсодержащее сырьё (искусственный графит, прокаленный нефтяной кокс и антрацит, каменноугольный пек и т.д.).

Открытое Акционерное Общество «Таджикская алюминиевая компания» (ОАО «ТАЛКО») ежегодно для удовлетворения своей потребности закупает по высокой цене из других стран углеграфитовые катодные блоки (бортовые и подовые), а ранее для набойки межблочных швов подины электролизеров также закупало набоечные массы из дальнего зарубежья и ближних стран СНГ.

Электролизеры с обожженными анодами ОАО «ТАЛКО» работают при проектной силе тока 160 и 175 кА. На каждый электролизер расходуется в среднем 25 тонн бортовых и подовых углеграфитовых блоков, а также 7,5т набоечной массы.

Как известно, бортовые и подовые блоки для электролизеров малой и средней мощности (до 200 кА) изготавливаются из углеграфита, основным компонентом наполнителя которого является антрацит. Республика Таджикистан в Раштском районе располагает высококачественным антрацитом месторождения Назарайлок с общим промышленным и прогнозным запасом более 150 млн. тонн. Учитывая отсутствие значимых объёмов добычи природного газа в Таджикистане, а также зависимость его поставок от конъюнктуры рынка, целесообразно в качестве альтернативы производство синтез-газа из местного углеродсодержащего сырья.

Поэтому исследования, посвященные разработке научно-практических основ использования местного углеродсодержащего сырья в производстве электродной продукции для алюминиевых электролизеров, а также производству синтез-газа, утилизации огромных объемов накопленных на алюминиевых заводах углеродсодержащих отходов являются весьма актуальными и своевременными

задачами, т.к. они создают научно-технологические предпосылки для обеспечения сырьевой безопасности ОАО «ТАЛКО».

Степень изученности разрабатываемой проблемы это разработка технологии производства катодных блоков (бортовых и подовых), набоечных масс, пересыпочногo материала для обжига подины ванн из антрацита месторождения Назарайлок применяемого для капитального ремонта алюминиевых электролизеров является **актуальной задачей**. Исследовались структура и свойств антрацитов месторождения Назарайлок на предмет пригодности его в электродном производстве; применялись самые разнообразные современные методы как термогравиметрия, ИК – спектроскопия, ЭПР, рентгенография и теплоемкости.

Изучались физико-химические и физико-механические свойств, подбора рецептуры и разработка технологии промышленного производства холодноабивной подовой массы (ХНПМ), катодных и анодных блоков алюминиевых электролизеров на основе антрацита месторождения Назарайлок.

Показано возможности использования углей Республики Таджикистан в производстве синтез-газа, разработан способы переработки углеродсодержащих твердых отходов с получением криолитоглиноземного концентрата (КГК) и его использования в производстве электролитического алюминия и её сплавов. Техничко-экономические показатели электролизеров от использования КГК были сравнимы с серийными ваннами.

На основе проведенных исследований предложен способ комплексной переработки глинозем – углеродсодержащего минерального сырья Раштской долины.

Необходимость выполнения исследования по теме диссертации объясняется тем, что отдаленность ОАО «ТАЛКО» от поставщиков, большие транспортные расходы и неритмичность поставок электродных изделий приводят к несвоевременному проведению капитального ремонта алюминиевых электролизеров и их пуску в эксплуатации. Кроме того, ОАО «ТАЛКО» покупает катодные блоки по высокой цене от 1200 до 1400 долл. США за тону, т.е. влияние стоимости капитального ремонта электролизеров, в частности за счета бортовых и

подовых блоков на себестоимость выпускаемого электролитического алюминия весьма ощутимо, что в итоге делает ОАО «ТАЛКО» не конкурентоспособным среди других производителей алюминия.

Использование антрацита месторождения Назарайлок в производстве углеграфитовых материалов, получение криолитоглиноземного концентрата (КГК) из углеродсодержащих отходов накопившихся в ОАО «ТАЛКО» компенсирует недостающее количество свежего глинозема и фторсолей в производстве алюминия, и в итоге, все эти мероприятия снижают себестоимость выпускаемого первичного алюминия и ОАО «ТАЛКО» может стать конкурентоспособными среди других производителей алюминия.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с принятым Таджикской алюминиевой компанией Проектом «О переходе предприятий данной компании на местные минеральные ресурсы».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования разработка научно-практических и технологических основ использования местного углеродсодержащего сырья-антрацита, каменного угля и углеродсодержащих промышленных отходов в выпуске электродной продукции, а также для электролитического производства алюминия.

Задачи исследования:

- изучена и выявлена на молекулярном уровне структурные превращения антрацита месторождения Назарайлок при температуре окружающей среды и при нагреве до 1700°C ; определены межплоскостные расстояния, текстура, анизотропия отражательной способности, а также области спектров поглощения, приводящих к колебанию имеющихся функциональных групп в антраците;

- комплексно изучены и сопоставлены с зарубежными аналогами физико-химические и физико-механические свойства антрацита месторождения Назарайлок при температуре окружающей среды и при нагреве до 1700°C ;

- определены величины теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи, а также некоторые термодинамические функции антрацита в процессе коксования, которые могут быть использованы при составлении теплового баланса алюминиевых электролизеров и других тепловых агрегатов, футеровка которых выполнена из антрацита месторождения Назарайлок;

- разработана рецептура состава шихты и связующего холодно-набивной подовой массы (ХНПМ), бортовых и подовых блоков, испытанных в лабораторных и промышленных условиях ОАО «ТАЛКО».

- разработан фракционный состав пересыпочногo материала, изготовленного из антрацита, применяемого при обжиге подины алюминиевых электролизеров ОАО «ТАЛКО»;

- на одной из технологических линий производства анодов ОАО «ТАЛКО» получены опытные партии обожженных анодов, набоечных масс (ХНПМ), бортовых блоков и изучены их физико-химические и физико-механические свойства;

- разработаны требования к антрациту месторождения Назарайлок как сырья для производства анодов, набоечных масс, а также бортовых и подовых блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизеров;

- исследованы возможности использования коксующихся углей Фон-Ягнобского месторождения как сырья для получения синтез-газа, используемого для нужд технологических процессов;

- исследовано влияние продуктов сгорания синтез-газа на температурный режим блоков обжига анодов, реакционных печей синтеза плавиковой кислоты в реакторах синтеза фтористых солей, а также в сушилках для сушки химических продуктов;

- исследованы применения искусственного графита, полученного из отработанных катодных блоков ОАО «ТАЛКО», в составе шихты для производства подовых блоков алюминиевых электролизеров;

- исследованы возможности получения криолитоглиноземного концентрата (КГК) из углеродсодержащих твердых отходов ОАО «ТАЛКО» и его использования для производства первичных алюминиевых сплавов.

Объектом исследования являлись антрациты месторождения Назарайлок, каменные угли месторождений «Хакими», «Тошкутан», «Сайёд», «Зидди» и полигон твердых углеродсодержащих отходов ОАО «ТАЛКО».

Предметом исследования являлись антрациты месторождения Назарайлок содержащие минеральные примеси, летучих веществ, зола и влаги. Использование искусственного графита полученного из углеграфитового «боя» в производстве катодных блоков алюминиевых электролизеров.

Методы исследования: Термографические и рентгенографические исследования антрацита осуществлялись соответственно на термографе UNI T71.M (мультиметр), Дериватографе – DO 112 MOM (Венгрия) и установке ДРОН-2 с использованием Си-го излучения на отражение. Регистрация ИК-спектров проводилась в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹ на приборе SPECORD-75IR. Спектры ЭПР образцов антрацита записывались на радиоспектрометре РЭ 1306 при амплитуде развертки магнитного поля – 100 Э. Теплоемкость образцов

определялись калориметрически в режиме «охлаждения», а расчеты велись согласно программе Sigma – Plot.

Отраслям исследования является материаловедения, технология получения термоантрацита и на его основе производства электродных изделий применяемые для капитального ремонта алюминиевых электролизеров.

Этапы исследования включает кальцинация сырого антрацита, исследования структуры и свойства антрацита на молекулярном уровне, разработка рецептуры производства ХНПМ, бортовых, подовых и анодных блоков. Использование каменных углей в производстве синтез – газа и получения КГК из твердых углеродсодержащих отходов ОАО «ТАЛКО» применяемые в производстве алюминия.

Основная информация и экспериментальная база. Экспериментальные исследования выполнены с помощью известных научных оборудований: термогравиметрических весов для определении потери массы антрацита; применялись межгосударственные стандарты по определению физико – химических и физико-механических показателей качеств ХНПМ, катодных и анодных блоков. Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений, каталогов и программ Microsoft Excel и Sigma – Plot.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается применением современных методов исследований на тарированных модернизированных и усовершенствованных приборах и установках, их достаточной воспроизводимостью и сравнением результатов с данными других авторов.

Научная новизна исследований:

- впервые комплексно определены физико-химические и физико-механические, характеристики антрацита месторождения Назарайлок при низких, средних и высоких температурах термообработки (250-1700⁰С), а также ИК-спектроскопией, термогравиметрией, ЭПР и рентгенографией выявлены его

возможные структурные превращения, определены изменения его теплоемкости от температуры;

- впервые дана оценка антрацита месторождения Назарайлок как сырья для производства анодов, ХНПМ, бортовых и подовых блоков, а также в качестве пересыпочногo материала для обжига подины алюминиевых электролизеров;

- впервые предложен состав шихты и связующего (соотношение каменноугольного пека и поглотительного масла) для производства ХНПМ, соотношение масс термоантрацита и каменноугольного пека для изготовления анодных, бортовых и подовых блоков;

- впервые в производственных условиях ОАО «ТАЛКО» получены промышленные партии ХНПМ, анодов и бортовых блоков из отечественного антрацита, отвечающих требованиям технических условий ТУ 1913 -109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров», а также ТУ 48-0128-50-60-04 «Приготовление массы холодноабивной»;

- впервые установлена устойчивость термообработанного до температуры 1400⁰С антрацита месторождения Назарайлок и доказана его пригодность для производства электродных изделий;

- впервые установлена возможность получения первичного электролитического алюминиевого сплава в электролизерах, работающих на криолитоглиноземном концентрате, полученном из углеродсодержащих твердых отходов ОАО «ТАЛКО». Показано, что этим способом можно одновременно наращивать слой электролита в шахте электролизера;

- установлена возможность использования синтез-газа, полученного из антрацита и других углей Республики Таджикистан, вместо природного газа в технологии производства электродных изделий и химических продуктов.

Теоретическая ценность исследования является изучение молекулярную структуру антрацита месторождения Назарайлок разными современными физико-химическими методами и изыскание возможности использования криолитоглиноземного концентрата полученного из углеродсодержащих твердых отходов ОАО «ТАЛКО» с целью получения электролитического алюминия и

алюминиевых сплавов прямо в электролизерах, а также получение синтез-газа в газогенераторах из углей Республики Таджикистан.

Практическая ценность исследований. На основе проведенных исследований разработаны технологии производства анодов, ХНПМ, бортовых и подовых блоков, а также в виде пересыпчного материала для обжига подины алюминиевых электролизеров из антрацита месторождения Назарайлок;

Предложена технология газификации углей Фон-Ягнобского месторождения в газогенераторах ООО «ТАЛКО Кемикал». Предложена технология получения криолитоглиноземного концентрата из углеродсодержащих твердых отходов ОАО «ТАЛКО» и его использования в качестве сырья для производства первичного электролитического алюминия.

Использование антрацита месторождения Назарайлок в качестве наполнителя в составе шихты при производстве анодов, ХНПМ, бортовых и подовых блоков, а также пересыпчного материала для обжига подины алюминиевых электролизеров снижает себестоимость последних по сравнению с аналогичными углеграфитовыми изделиями, завозимыми в ОАО «ТАЛКО» из России, Украины, КНР и других стран. Применение криолитоглиноземного концентрата, искусственного графита из твердых отходов ОАО «ТАЛКО» позволяет уменьшить объёмы, компенсировать использование свежего глинозема и криолита в производстве алюминия, производить подовые блоки для капитального ремонта алюминиевых электролизеров.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты комплексного исследования химического состава, физико-химических свойств сырого и прокаленного при высоких температурах антрацита месторождения Назарайлок в сравнении с зарубежными аналогами;

- рецептура и технология производства ХНПМ для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров на основе антрацита месторождения Назарайлок;

- технология получения первичного электролитического алюминиевого сплава в электролизерах с использованием в качестве сырья криолитоглиноземного концентрата, полученного из твердых углеродсодержащих отходов;
- фракционный состав пересыпочногo материала, изготовленного из антрацита с целью проведения обжига подины алюминиевых электролизеров;
- рецептура и технология производства бортовых и подовых блоков, изготовленных из антрацита, для футеровки подины алюминиевых электролизеров;
- результаты промышленных испытаний и использования криолитоглиноземного концентрата в производстве электролитического алюминия, алюминиевого сплава в электролизерах ОАО «ТАЛКО»;
- результаты комплексного исследования по производству синтез-газа из углей Таджикистана с целью его использования в технологии производства обожженных анодов, пара и химических продуктов;
- величины теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций углей с целью составления энергетических балансов алюминиевых электролизеров и других тепловых агрегатов.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в анализе и обобщения литературных данных, постановке задачи, планирования проведению экспериментов, обработке, анализ полученных результатов с теоретическими выводами и их формулировке, подготовке и публикации научных статей.

Автор конструировал лабораторного образца вибропресса для прессовки «зеленых» масс опытных образцов катодных блоков, ХНПМ. Руководил внедрению технологии получения электролитического алюминиевого сплава в ваннах, ХНПМ, катодных блоков, синтез-газа на основе использования местного углеродсодержащего сырья в ОАО «ТАЛКО» и ООО «ТАЛКО Кемикал».

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов.
Основные положения диссертации обсуждались на:

Международных: Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения одного из основателей ТТУ им.акад.

М.С.Осими Сулейманова А.С. (Душанбе, 1998); I Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» ТТУ им. акад. М.С.Осими (Душанбе, 2005); V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ», ТТУ им. акад. М. С. Осими (Душанбе, 2011); XIII Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения» «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённой 70-летию образования Института химии им. В.И Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); VI Международной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 110-летию акад. АН РТ С.У. Умарова и 90-летию акад. АН РТ А.А. Адхамова, (Душанбе, 2018); Международной научно-практической конференции «Ускоренная индустриализация-основной фактор развития Таджикистана», ИЭТ (Кушониён, 2019).

Республиканских: Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им. акад. М. С. Осими (Душанбе, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Геология и геоэкологические проблемы использования горючих полезных ископаемых Таджикистана» (Душанбе, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производство», Технологический университет Таджикистана (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвященной Дню химика и 80-летию профессора Вахобова А.В., Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Республиканской научно-практической конференции «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», посвященной 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 10-летию Горно-металлургического института Таджикистана (Чкаловск, 2016); Республиканской научно-практической

конференции «Вклад молодых ученых в развитие химической науки», посвященной XIV Нумановским чтениям, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, (Душанбе, 2017); Республиканской научно-практической конференции «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в среднеобразовательных школах и ВУЗ-ах», посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева», ТНУ (Душанбе, 2019);

Опубликование результатов диссертации. По материалам диссертационной работы опубликовано 1 монография, 25 статей, в том числе 13 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 12 тезисов докладов, а также получено 5 малых патентов Республики Таджикистан.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5-и глав, заключения, выводов, списка использованной литературы, включающего 225 наименований. Изложена на 305 страницах компьютерного набора, включая 57 рисунков, 88 таблиц и приложений.

ГЛАВА 1. УГЛЕРОДНОЕ СЫРЬЁ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Анализ литературного обзора)

1.1. Общая характеристика углей Республики Таджикистан: распространение, геологическое происхождение, прогнозные и промышленные запасы [1-А]

На территории Республики Таджикистан встречаются практически месторождения всех типов углей от высокосортных антрацитов до простых разновидностей, которые можно использовать в различных технологических производствах и даже получении кокса. Расположение, геологические происхождения, петрографический состав и прочие их характеристики, в том числе прогнозные и промышленные запасы приведены в монографии [1] (см. таблицы 1.1, 1.2). Среди приведенных угольных месторождений особое место занимает Фон-Ягнобское угольное месторождение и Назарайлокское месторождение антрацита. Угли месторождения Фон-Ягноба в основном используют как топливо и сырьё для получения синтез-газа, хотя они являются источником получения металлургического кокса, каменноугольного пека, поглотительного масла при изготовлении футеровочных изделий электроэнергетических установок (в том числе алюминиевых электролизеров). Антрациты как наполнитель в составе шихты широко используются в производстве набоечных масс, футеровочных изделий тепловых агрегатов (электролизеров, доменных печей и др.), а также из него изготавливают сорбенты, фильтранты [2-3] и прочие химические и технические продукты. Предварительные исследования химического состава, физико-химических и физико-механических свойств антрацитов месторождения Назарайлок создали базу для всестороннего исследования возможности использования данного вида угля в промышленности [4].

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

Таблица 1.1 - Прогнозные и промышленные запасы угольных месторождений центрального и южного Таджикистана

№ п/п	Наименование меторождения	Зольность, % масс.	Содержание Углерода, %	Теплотворность, Ккал/ кг	Промышленные запасы, тыс .т.	Прогнозные ресурсы, тыс .т.	Общие запасы, тыс.т.
1	Назарайлок	2-15	88,26	7975-8100	14983	49659	64842
2	Миёнаду	21,9-19,2	77-86	6700-7500	2262	2549	4811
3	Зидди	22,1-26,4	76,11-80,17	6708-7989	20840	25069	45909
4	Фон-Ягноб	15-37	-	6126-8000	160179	331086	491265
5	Тошкутан	12,7-52,7	-	3280-7070	2054	5945	8000
6	Суффа	24,1-37,4	-	3280-7070	33500	33500	67000
7	Хакими	14,2	-	7372	-	1866	1866
8	Равнов	10-35	-	7168-8103	6393	178419	184812
9	Шуробод	4,8-19,7	-	6963-7780	-	294080	294080
10	Даштиджум	22-25	-	6900-7257	-	165150	165150
11	Сайед	30,7	-	-	-	1758	1758
	Итого:				208165	1089301	1297466

Таблица 1.2 - Показатели качества некоторых угольных месторождений Таджикистана

№ п/п	Показатель	Назарайлок	Миёнаду	Зидди	Фон-Ягноб	Сайёд	Тошкутан	Хакими	Равнов	Примечание
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Угли соответствуют гост-у	2554 3-82	255 43- 88							
2	Зольность, % (масс.)	2,0- 21,5	22,9 - 29,2	22,1- 26,94	15- 18	30,7	12,7- 52,7	14,2 - 40	10,35 - 34,77	
3	Средняя серность	0,55	0,2- 2,9	1,06	0,2- 2,0	1,01	0,02- 0,10	0,12	0,36- 11,78	
4	Выход летучих веществ, % (масс.)	0,75- 20,3	21- 50	32,2- 34,3	23- 24	39,30	19,6- 28,7			
5	Средняя низшая теплота сгорания, ккал/кг	7005 - 7975	670 8- 750 0	6708- 7989	650 0- 730 0		3280- 7070	737 2	7168 - 8103	
6	Среднее содержание углерода, % (масс.)	88,26 - 96,26	77,0 - 80,1	7611- 80		80,0 - 88				
7	Среднее содержание водорода, % (масс.)	0,84- 3,72	4,36 - 5,28	4,36- 5,28						

Продолжение таблицы 1.2

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	Среднее содержание азота, % (масс.)	0,56-1,95								
9	Среднее содержание кислорода, % (масс.)	0,9-7,42								
10	Содержание фосфора, % (масс.)	0,005-0,06	0,10		0,034-0,375					
11	Содержание германия, г/г	0,4-6,8								
12	Плотность, кг/м ³	1407								
13	Влажность, % (масс.)		2,4-3,4	3,03-5,77	0,7-1,9	3,7-0	0,88-6,68		3,21-9,61	
14	Температура плавления золы, °С		1290-1510	1290-1450						
15	Содержание SiO ₂ , % (масс.)			47,0-56,6			55,6-59,04			
16	Содержание Al ₂ O ₃ , % (масс.)			32,6-42,6			27,36-28,67			
17	Содержание Fe ₂ O ₃ , % (масс.)			3,9-7,8			5,93-7,89			

Антрацит месторождения Назарайлок особенно IV-ый пласт, уникальны и хорошо метаморфизованы. Степень метаморфизма углей увеличивается вниз по разрезу. Макроскопические угли черные, блестящие, однородные, реже полублестящие, полосчатые. По вещественному составу относятся к однородным витринитовым типам. По ГОСТ 25543-82 угли всех пластов относятся к антрацитам (А).

В странах СНГ антрациты встречаются на Украине (Донецкий бассейн), России (Горловский, Колыванский, Ургунский бассейны), Российском Донбассе [5-10]. Из стран дальнего зарубежья, где антрацит очень похож на антрацит Назарайлока, является месторождение Ха-Ту (Вьетнам). В других европейских странах антрацит встречается в Германии, Великобритании, Венгрии и др. Из дальних азиатских стран антрацит встречается в КНР и др.

Антрациты разных месторождений отличаются как по петрографическому составу, так и по степени метаморфизма. Например, по данным петрографических исследований, антрациты Донецкого бассейна содержат преимущественно компоненты группы витринита (70-80%), антрациты же Горловского бассейна характеризуются большим содержанием компонентов группы фюзенита (55-60%) и представлены, в основном, кларенодюреновыми и дюреновыми литотипами. Антрациты Российского Донбасса подробно исследованы Кураковым Ю.И. [11]. По составу угли пластов IV и VI месторождений Назарайлока близки к уникальным по техническому качеству антрацитам вьетнамского месторождения Ха-Ту.

Сравнительная оценка исходных материалов показывает, что антрациты Назарайлока и Ха-Ту заметно отличаются от антрацитов Донецкого и Горловского бассейнов (таблица 1.3). У Назарайлокского антрацита пониженная плотность, несравненно большой выход летучих веществ и низкая отражательная способность. Подобная картина наблюдается у антрацита Ха-Ту. Эти антрациты отличаются благоприятным сочетанием свойств, низким содержанием серы и золы.

Антрацитовое угольное месторождение Назарайлок расположено в природораздельной части южного склона Зеравшанского хребта на абсолютной

отметке 3550-4050 м. В административном отношении месторождения находятся на территории Раштского района Республики Таджикистан.

Таблица 1.3- Сравнительная характеристика свойств исходных антрацитов

№ п. п	Показатели	Месторождение Назарайлок*	Месторождение Ха-Ту	Донецкий бассейн**	Горловский бассейн***
1	Кажущаяся плотность, г/см ³	1,42	1,42	1,71	1,66
2	Выход летучих веществ, мл/г	290,00	280,00	75,00	117,50
3	Содержание золы, % (масс.)	2,30	2,60	3,40	3,95
4	Содержание серы, % (масс.)	0,19	0,57	1,14	0,26
5	Отражательная способность	3,11	4,00	5,57	4,80
6	Электросопротивление, Ом·мм ² /м	1,5*10 ⁶		1,0*10 ⁵	1,0*10 ⁷

Примечание : * соответствует IV пласту.**- соответствуют антрацитам шахты № 66,67 и «Красный партизан».***-соответствуют антрацитам «Калыванский» и «Листвянский» (величины усреднены) (Россия).

Месторождение вытянуто в широтном направлении на 8,5 км в виде полосы шириной до 2-х км и делится рекой Шикорхона на 2 почти равных участка: западный – участок «Кафтархона» и восточный – «Шикорхона». Участок «Шикорхона» протяженностью 2,8 км и шириной до 1,6 км - наиболее изученная часть месторождения. По промышленным категориям (B+C и C₂) и прогнозным ресурсам (P₁+P₂) запасы составляют более 150 млн. тонн [1].

В геологическом строении месторождения «Назарайлок» принимают участие силурийские, юрские и четвертичные отложения. Нижнесилурийские отложения шингской свиты (SiSn) представлены переслаиванием; альбит – хлорид – мусковит кварцевых и хлорид-мусковит кварцевых сланцев. Юрские отложения на участке «Шикорхона» представлены кафтарханинской свитой ниже среднеюрского возраста, подразделяющейся на 2 подсвиты: нижнекафтарханинскую ($J_{1,2}kf1$) и среднекафтарханинскую ($J_{1,2}kf2$) [1].

На площади месторождения установлены 16 угольных пластов и масса линз и прослоев. Промышленную ценность представляют 15 пластов. Мощность угольных пластов колеблется от 0,73 м до 37,37 м. К мощным угольным пластам относятся пласты: IV, V, V^a , VI, VI^a , VIII, X, XI, XII, пласт $XIII^a$ является непромышленным, остальные по мощности относятся к средним пластам [1].

1.2. Углеродное сырьё для производства анодов, набоечных масс, катодных (бортовых и подовых) блоков алюминиевых электролизеров

1.2.1. Каменноугольный пек

Как известно, для производства углеродных изделий используют антрацит, нефтяной кокс, искусственный графит в качестве наполнителя и связующего-каменноугольного пека, а в производстве набоечных масс, например ХНПМ, дополнительно к пеку добавляют поглотительное масло. Пек и поглотительное масло являются продуктами дисстиляции каменноугольной смолы. Эти добавки к наполнителю сыграют цементирующую роль.

Республика Таджикистан имеет огромные запасы различных углей: от бурых-матовых до высококачественных блестящих антрацитов. Среди углей самыми подходящими с точки зрения получения кокса и каменноугольного пека является Фон-Ягнобское месторождение, а среди антрацитов- месторождение Назарайлок. Угли других месторождений можно использовать как топливо или получить синтетический газ в газогенераторах.

Угли разных месторождений сосредоточены более в южной части РТ с промышленным запасом более 206 млн. тонн, по Фон-Ягнобскому (Айнинский

район) около 260 млн. тонн. Для ОАО «ТАЛКО» наиболее подходящими являются угли Фон-Ягноба (как коксующие угли) и месторождения Назарайлок (антрациты), используемые в производстве ХНПМ, подовых, бортовых блоков, а также как добавка в производстве анодов и получении пересыпочногo материала для предварительного обжига алюминиевых электролизеров перед пуском.

Республика Таджикистан не имеет заводы по получению каменноугольного пека, образующегося в результате перегонки каменного угля. ОАО «ТАЛКО» закупало каменноугольный пек в большом количестве из других стран: России, Украины, Казахстана и Туркменистана. В настоящее время пек поступает исключительно из Туркменистана. Потребность ОАО «ТАЛКО» к пеку составляет 47000-48000 тонн.

ОАО «ТАЛКО» в ближайшей перспективе проектирует завод по производству катодных блоков мощностью 30 тыс. тонн в год, и потребность в пеке возрастет до 60 тыс. тонн/год. ОАО «ТАЛКО» использует среднетемпературный пек (с температурой размягчения 75-85⁰С).

Химический состав каменноугольного пека сложный и состоит из следующих фракций: α_1 , α_2 , β и γ . Состав, структура и свойства пеков подробно исследованы авторами [12-29]. Указанные фракции растворяются в соответствующих растворителях и играют определенную роль в формировании физико-химических свойств [30-32], например спекаемость, выход коксового остатка, вязкость и температура размягчения пека. Эти свойства придают пеку цементирующую роль в формировании анодных и катодных блоков.

1.2.2. Поглотительное масло

При производстве холодно-набивной подовой массы в качестве пластификатора к пеку добавляют поглотительное масло. Данное вещество является продуктом перегонки каменноугольной смолы. После перегонки из состава поглотительного масла перегоняются фенол, нафталин, легкие масла и пары воды.

По своему качеству поглотительное масло должно соответствовать технологической инструкции ТИ 48-0126-50-06-04. Согласно данной ТИ объёмная доля воды не должна превышать 0,5%, массовая доля нафталина не более 20%, а фенола не более 0,8%. Ценным компонентом в поглотительном масле считается отгон при 230-300⁰С и служит пластификатором [33]. Содержание его должно быть не менее 90%. Следует отметить, что при температуре +5⁰С осадкообразование должно отсутствовать.

Отгон при температуре 270-300⁰С содержит самые ценные компоненты, такие как аценафтен, флуорен, бензоиден, бензоиден дифениленоксид, которые обеспечивают сцепляемость частиц и пластичность подовой массы.

Основные показатели качества поглотительного масла приведены в [34], и следует отметить, что температура начала кипения его составляет 235⁰С. Самый высокий выход отгона от 90 до 98% соответствует температуре 290-300⁰С, содержание фенола равняется 2-4%, а нафталина 8-13%, плотность при температуре 20-22⁰С составляет 1050-1060кг/м³.

Следует отметить, что определенная часть поглотительного масла используется как шпалопропиточное масло, а также применяется для обработки древесины [34-35]. Поглотительное масло имеет ряд недостатков: недостаточная стойкость, увеличение плотности и его вязкость при длительном хранении, а также повышается температура кипения.

В силу ряда причин, особенно растворение в масле смолистых веществ, вызванное полимеризацией содержащихся непредельных соединений, приводит к уменьшению срока хранения изготовленной набоечной массы. Поэтому срок годности холодно-набивной подовой массы не превышает 3-4 месяцев.

1.2.3. Нефтяной кокс

Как известно, первичная (сырая) нефть состоит из смеси углеводородов, имеющей температуру кипения от 0 до 400⁰. После перегонки и ректификации удаляются легкие продукты, а остаточный тяжелый продукт направляется в

аппарат вакуумной дистилляции. Тяжелый нефтяной остаток является сырьем для коксования.

В зависимости от географического расположения месторождений тяжелые нефти содержат асфальтены, представляющие полиароматические соединения и парафинистые с низким содержанием асфальтенов. Для производства нефтяных коксов используют тяжелые нефти, обладающие высокой объемной плотностью зёрен, что важно для изготовления анодов, катодных блоков, футеровочных материалов и др.

Различают нефтяной и пековый кокс. Пековый кокс получают из каменноугольного пека при термической обработке. Пековый кокс содержит незначительное количество серы и другие элементы-примеси. Мировое производство пекового кокса составляет 6-7%. Остальное приходится на долю нефтяного кокса. Нефтяной кокс дешевле и более доступен нежели пековый кокс. Нефтяной кокс больше содержит серы и других примесей металлов (Fe, Si, Ni, V и др.). Изготавливая из него аноды, в процессе электролиза примеси загрязняют получаемый алюминий.

Ниже в таблице 1.4 приведены качественные показатели нефтяных коксов, получаемых в странах СНГ.

Таблица 1.4 – Качественные показатели нефтяных коксов стран СНГ

Показатель	К 3-8 высш. сорт	К 3-8	К 30
1	2	3	4
Выход летучих веществ, % (масс), не более	7	9	11,5
Массовая доля общей влаги, % (масс), не более	3	3	3
Массовая доля серы, % (масс), не более	1,0	1,5	1,5
Зольность, % (масс), не более	0,4	0,6	0,8
Действительная плотность после прокаливания (1300 ⁰) в течение 5 часов, г/см ³	2,10-2,13	2,08-2,13	-

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4
Массовая доля кусков размером $\leq 8\text{мм}$, % (масс), не более	8	10	-
Массовая доля примесей, % масс, не более:			
Si	0,06	0,08	-
Fe	0,07	0,08	-
V	0,008	0,015	-

Примечание: КЗ- коксования замедленная, и число характеризует размер кусков (зерен).

Технологическая схема переработки нефти приведена на рисунке 1.1 Основным принципом дистилляции является разделение жидкой смеси на отдельные компоненты, соответственно, их температуры кипения.

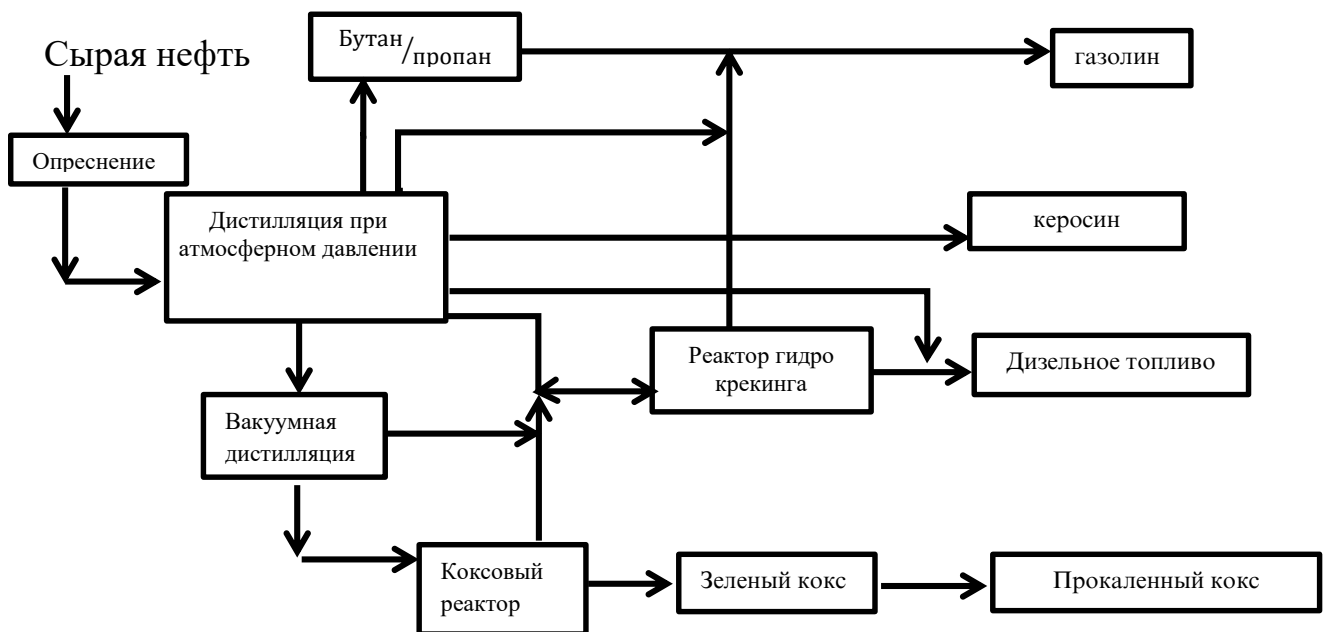


Рисунок 1.1 - Технологическая схема переработки нефти
дистилляцией и крекинга

Подробное описание данной схемы со схемой установки замедленного коксования приведено в монографии Янко Э.А [36].

1.2.4. Антрацит

Угольные пласты месторождения антрацита классифицируются по следующим разновидностям: фюзеновые (матовые), дюреновые (полуматовые), витреновые (блестящие), клареновые (полублестящие), а также встречаются угли смешанного типа. Степень их углефикации зависят от углепетрографического состава и геологогеохимических условий на ранних стадиях формирования.

Различают следующие марки углей: длинопламенная-Д, жирная-Ж, буроугольная-Б, коксовая-К, тощая-Т, антрацитовая-А и др.

Наша республика располагает практически всеми залежами углей: от бурых до антрацитов высокого качества, из которых можно производить различные углеродные изделия. Практика показала, что эти угли можно вполне использовать для получения синтетического газа в газогенераторах, например в ОАО «ТАЛКО», который работал на синтез-газе в течение 5 лет.

Антрацит месторождения Назарайлок располагает 16 угольными пластами, 15 из них имеют промышленную ценность. К мощным промышленным пластам относятся IV, V, VI, VIII, XI. По вещественному составу они относятся к однородным витринитовым типам [1].

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 [1].

Многими исследовательскими институтами, например ВУХИН, ЦНИИМ, ВостИО г. Екатеринбург, Гос НИИ-ЭП г. Челябинск, предприятием

«Артемовскгеология», «Узбекским металлургическим заводом», доказана пригодность пластов IV, V^A, V, VI, VI^A в производстве углеграфитовых изделий, а также в производстве карбюризатора, применяемого в получении спецсталей, чугуна, пригодны для производства графитизированных огнеупоров, карбида кальция, электрокорунда, сорбентов, чешуйчатого графита и многое другое [1].

В России антрациты в основном сосредоточены в Западной Сибири, (Горловский бассейн) и Ростовской области (Российский Донбасс). Этим антрацитам присуще низкое содержание золы, минеральных примесей и высокая механическая прочность [37-38].

Сырой антрацит практически не используется в производстве углеграфитовых изделий, его необходимо термообрабатывать (кальцинация). Как известно, существует газовая и электрическая кальцинация антрацита. Обычно газовую кальцинацию проводят во вращающихся трубчатых печах при температуре 1250-1350⁰C [36,39], а в странах дальнего зарубежья распространена электрокальцинация при температуре 1600-1800⁰C [37]. Кроме того, в работах [40-42] показана перспективность технологии получения термоантрацита в печах графитации при температуре порядка 2750⁰C в центре зерна.

Температура прокалики играет основную роль в формировании структуры антрацита, которая изменяет все его свойства. В зависимости от цели и назначения подбирают температуру прокалики.

Для производства набоечных масс, например, кальцинацию проводят при температуре 1150-1200⁰C, а для производства катодных блоков при температуре 1250-1350⁰C. При этих условиях происходят молекулярно-структурные превращения (уплотнение структуры, термическая деструкция) и другие процессы.

Одним из важных показателей качества антрацита является удельное электросопротивление (УЭС). Оно должно быть низкое, в зависимости от цели и назначения УЭС меняется от 100 до 1200 Ом·мм²/м. Эти величины относятся к набоечным массам и катодным блокам (бортовым и подовым).

В интервале температур прокалики 650-950⁰C УЭС сильно уменьшается. Далее при температурах 1200 – 1700⁰C УЭС остается постоянным. Процесс

карбонизации и предкристаллизации антрацита заканчивается при 1800⁰С, и при температурах свыше 2000⁰С начинается процесс графитации антрацита, и УЭС заново плавно снижается [37-38].

Представляет интерес проведение сравнительной характеристики антрацитов разных месторождений (см. таблицу 1.5). Как видно из таблицы, антрацит Назарайлока имеет относительно большой выход летучих, низкую отражательную способность и низкую кажущуюся плотность. Такие характеристики имеет антрацит Вьетнама (Ха-Ту). Оба антрацита имеют низкую золу и серу.

Таблица 1.5 - Качественные показатели сырых антрацитов различных месторождений [39, 43-45]

Показатели	Назарайлок	Вьетнам, Ха-Ту	Донецкий бассейн	Горловский бассейн
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
Содержание золы, % (масс)	2,30	2,6	3,40	3,95
Содержание серы, % (масс)	0,19	0,57	1,14	0,26
Отражательная способность, % (масс)	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

Кальцинация приводит к изменению свойств антрацитов; уплотнению углеродных слоев антрацита и росту истинной плотности, особенно у антрацитов

Назарайлока и Ха-Ту. Представляет интерес сравнить показатели качества, например при температуре 1000⁰С (см. таблицу 1.6).

Из приведенной таблицы 1.6 видно, что содержание серы и золы в антраците месторождения Назарайлок ниже по сравнению с антрацитами Донецкого и Горловского бассейнов. Что касается кажущейся и истинной плотностей, антрациты Назарайлока по этим параметрам уступают российским. Данное обстоятельство, очевидно, связано с низким метаморфизмом, который испытывал антрацит Назарайлока.

Таблица 1.6 - Сравнительные качественные показатели антрацитов разных месторождений, термообработанных при температуре 1000⁰С [39, 43-45]

Антрацит	Показатели					
	Зола, % масс.	Сера, % масс.	Прочность при сжатии кг/см ²	Электроспро тивление, Ом·мм ² /м	Кажущ. плотность, г/см ³	Истинная плотност ь, 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

1.2.5. Графит искусственный и природный

Встречаются искусственный и природный графиты. Природный графит практически не используется в технике и технологии производства углеграфитовых изделий, а используется искусственный. Природный графит встречается в Раштском (месторождение Сангикар) и Рушанском (Риддадара, Равмиддара) районах и в других проявлениях - контактово-метаморфическими

типами в ГБАО (Багуш-Дара, Наматгут, Шакар-Дара, Даршай, Птуп, Враш и др.) [1].

Природный графит представляет собой порошок серебристо-черного цвета, жаростоек, инертен в самых агрессивных средах, прекрасный тепло- и электропроводник, обладает хорошими смазочными и антистатическими свойствами благодаря чему используется в металлургии, машиностроении и более в 25 различных отраслях народного хозяйства. Особенно он применяется в композитных сплавах с металлами, пластмассами и другими искусственными материалами.

Искусственный графит обладает железно-черным, стально-черным цветом с металлическим блеском. Его получают из углерода под высоким давлением и температурой. Он может образовываться из углеграфитовых изделий при длительной эксплуатации, например в алюминиевых электролизерах под действием электролита и высокой температуры. Это показано в «боях» подовых блоков алюминиевых электролизеров ОАО «ТАЛКО».

В состав графита может включаться до 14% золы, состоящей из различных неорганических оксидов (FeO , CuO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и др.), иногда может включаться битум, вода и газы [1].

Графит благодаря своей высокой стойкости в агрессивных средах, а также по электропроводности широко используется в электролизном производстве расплавов. При изготовлении подовых блоков алюминиевых электролизеров в состав шихты вводят от 30 до 70% (по массе) графита. Некоторые западные страны при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров используют подовые блоки из чистого графита. При этом сильно увеличивается срок эксплуатации электролизеров и доходит в среднем до 8 лет. Например, некоторые производители алюминия в США закупают подовые блоки из чистого графита из КНР по цене 4000 долларов за тонну. ОАО «ТАЛКО» закупает подовые блоки с содержанием графита, равным 30%.

1.3. Технологии производства угляграфитовых изделий, используемых при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров

Бортовые и подовые угляграфитовые блоки алюминиевых электролизеров изготавливаются почти с одинаковой технологией лишь с той разницей, когда в состав шихты, предназначенный для производства подовых блоков, добавляют искусственный графит. Общепринятая в странах СНГ технология производства бортовых и подовых блоков алюминиевых электролизеров заключается в том, что в состав шихты при производстве бортовых блоков графит не добавляется. Основным наполнителем является антрацит.

Следует отметить, что в некоторых китайских компаниях, например Shanxi Liangyu Carbon Co/ LTD; ТОО Синьцзянская торгово-промышленная корпорация «САН-БАО», используется почти такая же технология. Процесс изготовления катодных блоков сводится: прокаленный антрацит с различной степенью дисперсности (фракций) в смесителе смешивается со связующим (пеком), после чего полученная масса прессуется в вибропрессформах. После прессования возникает необходимость произвести обжиг так называемых «зеленых блоков» в открытых или закрытых камерных печах при определенной температуре (1250⁰С). После чего производят механическую обработку, чтобы придать блокам соответствующий размер и товарный вид.

Производства катодных блоков осуществляется определенной рецептурой и включает в себя несколько фракций (размеры частиц наполнителя). Перед фракционированием прокаленный антрацит подвергается дроблению, измельчению и расसेву. Свойства частиц антрацитов исследовались авторами [42]. Комплекс свойств частиц углеродного материала закладывается в правильном подборе гранулометрического состава. Этим вопросам посвящен ряд работ [46-47]. Необходимо отметить, что при смешивании материала со связующим (пеком) происходит распределение частиц между собой и со связующим, в результате образуется «зеленая» масса. На поверхности частиц происходит адсорбция высокомолекулярных соединений (ВМС) [48]. Все эти приемы направлены на

формирование структурно-механических свойств электродных изделий, что, в свою очередь, зависит от метода прессования.

Как известно, прессование «зеленой» массы осуществляют вибропрессованием, или подовые блоки получают экструзией. Независимо от метода прессования в объеме блоков происходят сложные деформационные процессы. Зависимость физико-механических свойств катодных блоков зависит от состава шихты и связующего, который носит экстремальный характер [47-51]. Завершающей стадией является обжиг. Процесс обжига заключается в превращении связующего (пека) в кокс, и этим обеспечивается монолитность электродных изделий.

Обжиг обычно производится в открытых (закрытых) многокамерных печах при температуре 1200-1250⁰С согласно графику обжига. В ОАО «ТАЛКО» предусмотрены открытые многокамерные печи обжига. Продолжительность нагрева, обжига и охлаждения блоков обычно продолжается 500-550 часов.

Основные процессы, протекающие при обжиге: удаление паров H₂O, углекислого газа, легкие и тяжелые фракции масел, адсорбированные углеродными частицами и связующими. Основными задачами при обжиге считаются обеспечение максимального выхода коксового остатка из пека (связующего) и получение электродных изделий бездефектной структуры. На стадии обжига закладываются основные физико-механические свойства катодных блоков [52-55].

Технология производства катодных блоков отличается от технологии производства холодно-набивной подовой массы (ХНПМ). Для получения ХНПМ, кроме пека как связующего, необходимо к пеку добавить пластификатор (поглотительное масло). На рисунке 1.3 приведена принципиальная технологическая схема производства ХНПМ. Заранее прокаленный антрацит после дробления, измельчения и отсева поступает в сортовые бункера (1, 2, 3, 4). Подготовленный антрацит дозаторами подается в шнек (5) предварительного смешивания. Заранее приготовленное связующее (пек + поглотительное масло) в смесителе дозатором подается вместе с наполнителем (антрацитом) в общий смеситель. После тщательного перемешивания ХНПМ подается в контейнера и

далее поступает в склад готовой продукции или прямо в цех капремонта электролизеров.

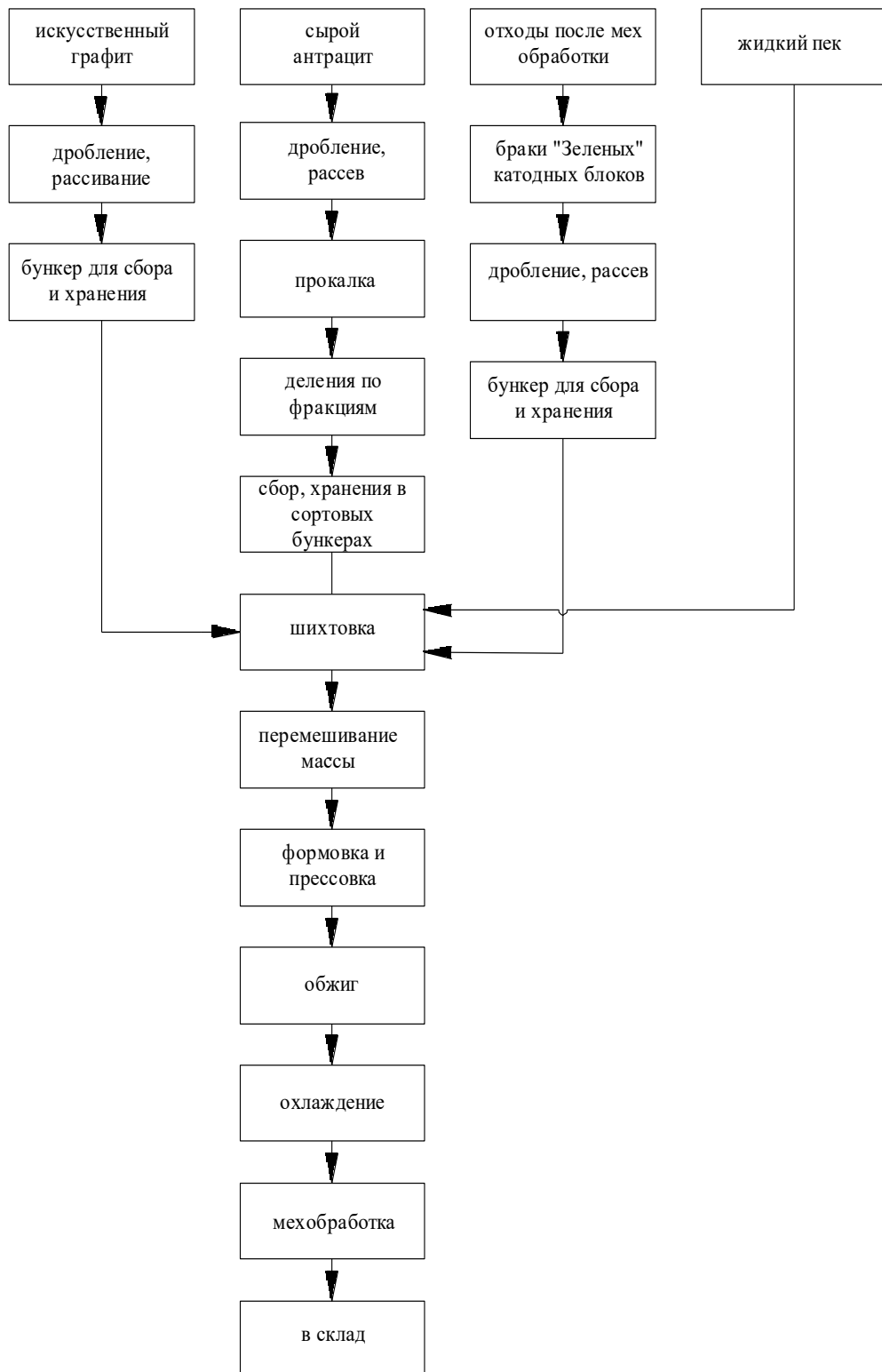


Рисунок 1.2 - Принципиальная технологическая схема производства бортовых и подовых блоков

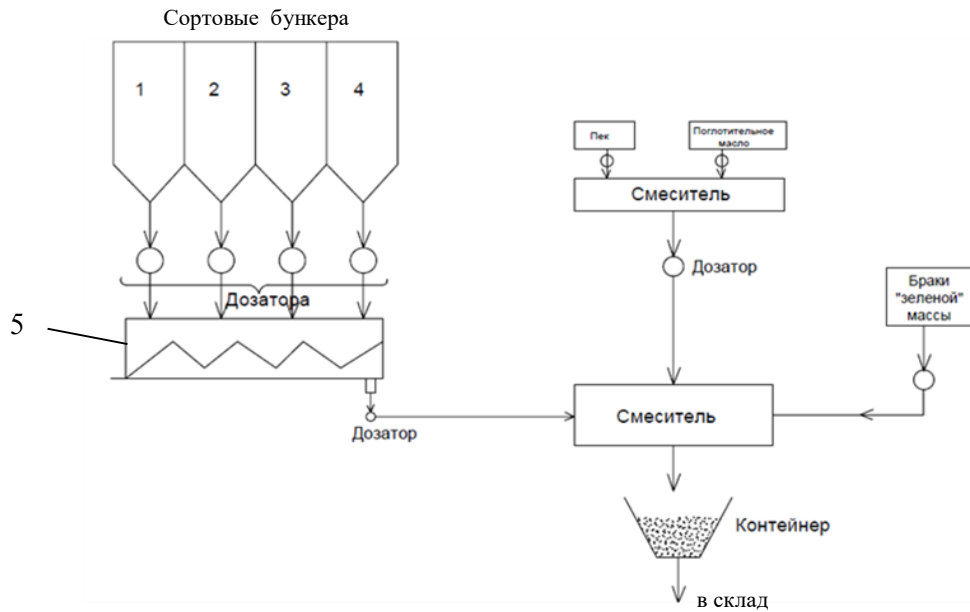


Рисунок 1.3 - Принципиальная технологическая схема производства ХНПМ. 1,2,3,4- сортовые бункера с разными фракциями, 5- шнек предварительного смешивания

1.4. Футеровочные материалы, применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизеров, и их качественные показатели

При проведении капитального ремонта алюминиевых электролизеров в зависимости от токовой нагрузки и конструкции катодного устройства применяют различные футеровочные материалы. В алюминиевых электролизерах ОАО «ТАЛКО» на силу тока 160 и 175 кА применяют теплоизоляционные и огнеупорные кирпичи, подушку накатывают из ХНПМ, подовые блоки из углерадита с добавкой 30% (по массе) графита, бортовые блоки из углерадита без добавки графита, межблочные швы набивают ХНПМ, бровка формируется из огнеупорного кирпича.

В современных высокоамперных алюминиевых электролизерах (до 500 кА) используют теплоизоляционные плиты из силиката кальция, сухую барьерную смесь (СБС), углерадитовые подовые блоки с содержанием графита до 70% (по массе), и бортовые блоки изготавливаются из карбида кремния (SiC).

Общий вид катодного устройства современного высокоамперного алюминиевого электролизера, в котором используют самые разные типоразмеры подовых углеграфитовых блоков, приведен на рисунках 1.4 и 1.5. Например, китайская компания Shanxi Liangyu Carbon Co, LTD производит и реализует следующие типоразмеры, мм: [56].

515 × 450 (480) × 2000 (4000); 660 × 450 (490) × 2000 (4000);

740 × 450 (530) × 2000 (4000); 560 × 800 × 4350.

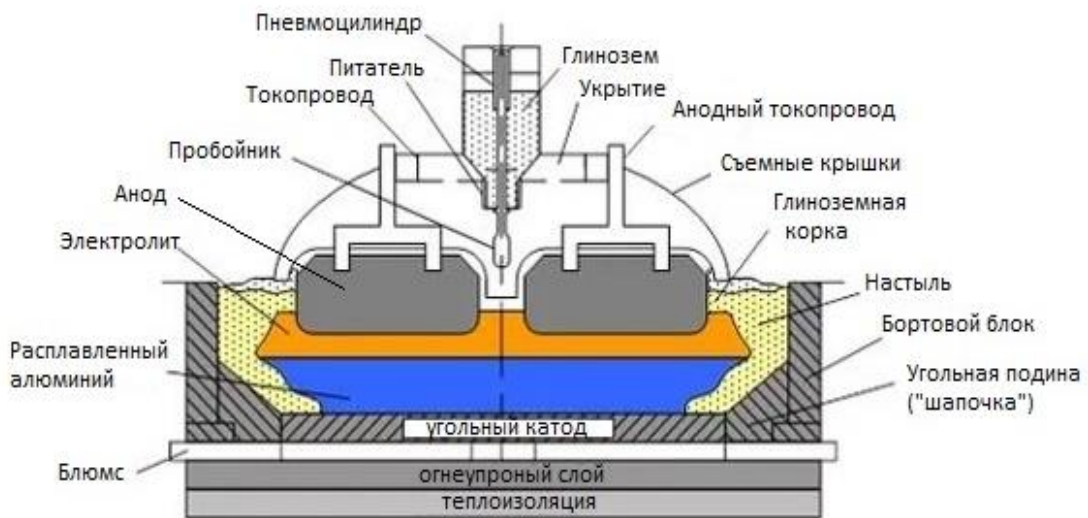


Рисунок 1.4 - Электролизер с обожженными анодами

Указанная китайская компания выпускает подовые блоки с содержанием графита 30, 50, 100% (по массе) и экспортирует в Индию, Россию, а также реализует свою продукцию на 12 алюминиевых заводах Китая.

КНР поставляет подовые блоки, содержащие до 30% (по массе) графита с другими типоразмерами, в ОАО «ТАЛКО» (400 × 550 × 1400); (400 × 550 × 2000); (400 × 550 × 1600); (400 × 660 × 2200) мм.

Как уже отмечалось, в ОАО «ТАЛКО» эксплуатируются электролизеры при проектной силе тока 160 и 175 кА с обожженными анодами, и используются углеграфитовые бортовые блоки размеров: 200 × 550 × 650; 115 × 400 × 600 мм. В среднем расход бортовых и подовых блоков на одном электролизере ОАО «ТАЛКО» составляет 25 тонн. При использовании современных алюминиевых электролизеров 400-600 кА с обожженными анодами проблемы материаловедения

углеграфитовых катодных блоков приобретают актуальный характер. К подовым блокам предусмотрены другие требования. Они должны иметь самые высокие технические характеристики, иначе не будем иметь лучшие эксплуатационные характеристики, таких как желаемый срок службы ван (более 5 лет), а также достигать высокие технико-экономические показатели, особенно для сверхмощных алюминиевых электролизеров.

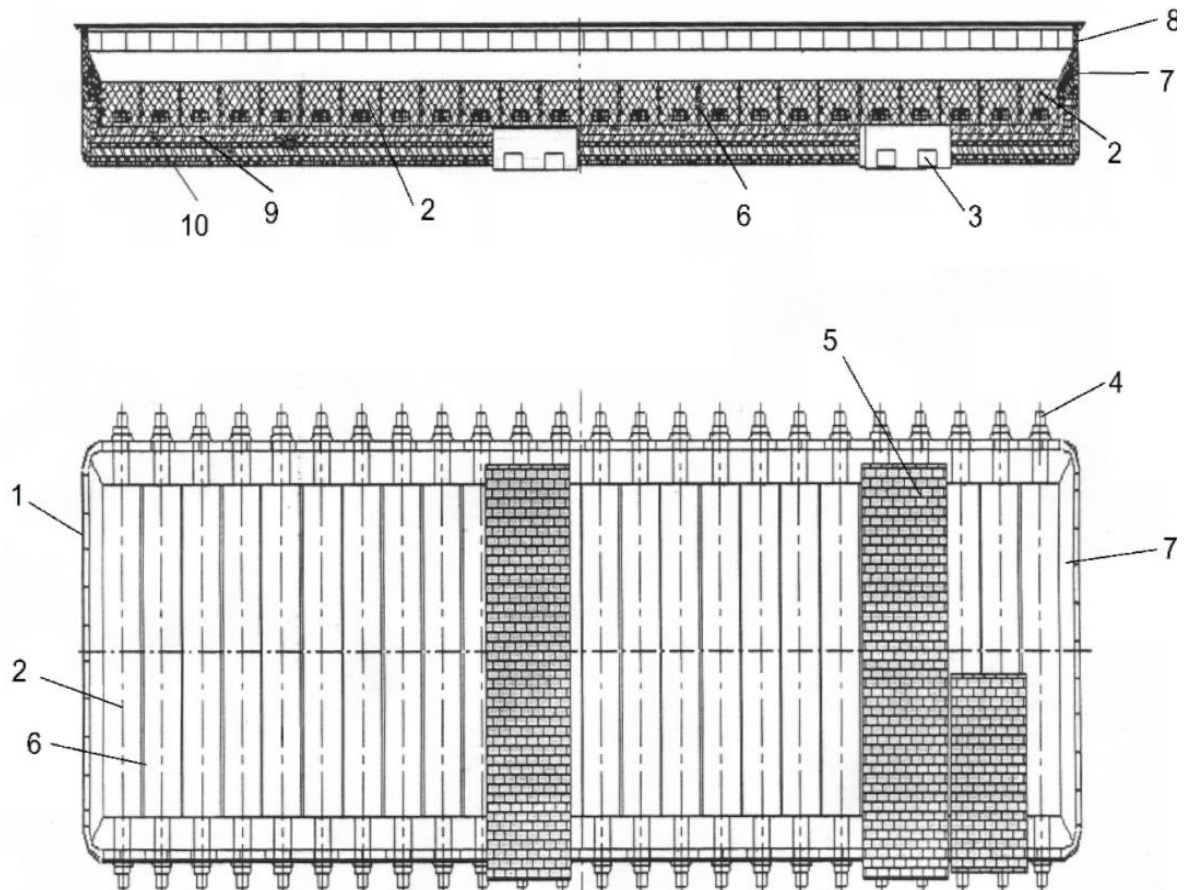


Рисунок 1.5 - Схема катодного устройства современного высокоамперного электролизера: 1- кожух , 2 - подовый блок, 3 - блюмсы, 4 - выход блюмса, 5-цоколь из огнеупорного кирпича, 6 - межблочный шов, 7 - шапочка, 8 - боковой блок, 9-теплоизоляционный кирпич, 10 – шамотная (глиноземная) засыпка

Подовые блоки по сравнению с бортовыми блоками должны иметь большие кажущуюся (d_k) и истинную (d_n) плотности, низкую УЭС, пористость и золы, а также иметь высокую теплопроводность и электропроводность. Дело в том, что подовые блоки выступают в качестве углеграфитового катода. Необходимо отметить,

что для подовых блоков теплопроводность на играет существенной роли, т.к в электролизерах тепловые потери происходят через бортовые блоки.

В ближайшие годы при ОАО «ТАЛКО» запланировано проектирование и строительство новой электролизной серии, работающей на высокой силе тока более 500 кА. Обеспечение таких электролизеров высококачественными подовыми блоками приобретает актуальный характер.

С учетом этого возникает вопрос создания научных основ конструирования углеграфитовых катодных материалов с повышенной стойкостью в криолит-глиноземном расплаве, имеющего температуру до 1000⁰С. Все это возможно на основе моделирования 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.

Основные технические характеристики катодных блоков и их качественные показатели, принятые в странах СНГ, приведены в таблицах 1.7-1.10 [57-63, 77].

Таблица 1.7 - Свойства подовых блоков разных производителей [57-59]
 I-газокальцинированный +30%графита; II-электрокальцинированный +30% графита; III-электрокальцинированный +50% графита; ГБ-графитизированный блок

Показатель качества	Термоантрацит			100% графит	ГБ
	I	II	III		
1	2	3	4	5	6
Плотность истинная, г/см ³	1,94-1,97	1,94-2,0	2,01-2,03	2,09-2,16	2,21-2,24
Плотность кажущаяся, г/см ³	1,59-1,62	1,54-1,63	1,56-1,63	1,59-1,64	1,62-1,63
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 ⁰ С, Ом·мм ² /м, не более	56/43	30/40	25/32	18/25	11/13
УЭС* при 1000 ⁰ С, Ом·мм ² /м, не более	-	22/30	18/26	16/20	10/12

1	2	3	4	5	6
Теплопроводность* при 20 ⁰ С, Вт/(м·К), не менее	8/6	14/10	19/14	30/22	125/100
Теплопроводность* при 1000 ⁰ 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 ⁰ 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 1.8 - Зависимость электросопротивления (УЭС) и теплопроводности (λ) материала подовых блоков от температуры [59-60]

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 1.9 - Зависимость электросопротивления ($\text{Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$) материалов подовых блоков от времени электролиза [58]

Материал	Время, мин						
	0	20	40	60	80	100	120
Термоантрацит+30%графита по масс.	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

Таблица 1.10 - Технические характеристики бортовых блоков ОАО «Укрграфит» [62]

Показатель качества	Ед. измерения	Величина
Объемная плотность	$\text{г}/\text{см}^3$	1,55-1,62
Истинная плотность	$\text{г}/\text{см}^3$	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)	$1/^\circ\text{C}$	2,5-3,5
Коэффициент теплопроводности при 293 К	$\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{к}$	9-12

Для сравнения качественных показателей футеровочных материалов разных производителей в таблице 1.11 приведены качества футеровочных материалов,

применяемых в алюминиевых электролизерах КНР [64], которые соответствуют китайским стандартам.

Таблица 1.11 - Основные характеристики футеровочных материалов (КНР)

Показатель	Ед. изм	Значения	Потребность на 1 электролизе р, т	Примечание
1	2	3	4	5
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	% масс.	< 5		
Коэффициент натриевого расширения (тест Раппорта)	%	< 0,6		
Удельное сопротивление (УЭС)	Ом·мм ² /м	< 40		
б) Бортовые карбидкремниевые			4,9	
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		
Коэффициент теплопроводности	Вт/м ⁰ ·К	≥ 1.6		

1	2	3	4	5
Подовая масса:				
а) для набойки швов между блоками (марки BSTH)			2,27	
Содержание летучих	% масс.	8-12		
Содержание золы	% масс.	< 7		
Содержание углерода	% масс.	> 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	% масс.	7-11		
Содержание золы	% масс.	< 7		
Содержание углерода	% масс.	> 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	

Продолжение таблицы 1.11

1	2	3	4	5
Содержание летучих	% масс	9-13		
Содержание золы	% масс.	< 4		
Содержание углерода	% масс.	> 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		
Объемная плотность	г/см ³	> 1,54		
Прочность на сжатие	МПа	> 24		
Содержание графита	% масс.	30		
Содержание золы	% масс.	< 5		
Удельное электросопротивление	Ом·мм ² /м	< 40		
Коэффициент натриевого расширения	%	< 0,6		
Теплоизоляционные плиты из силиката кальция: в том числе , а) (500×500×100)мм б) (250×250×85)мм в) (500×307×85)мм	кг кг кг		9,97 5,75 1,22 3,0	

1	2	3	4	5
Объёмный 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		
III. 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		
Объёмная плотность	г/см ³	0,6-0,8		
Применяемая температура	°С	> 1000		
б) Низкопрочный изоляционный кирпич (230×114×65)мм	т		0,36	
Коэффициент линейного расширения при нагреве при 900 °С (8 часов)	%	< 2,0		

Продолжение таблицы 1.11

1	2	3	4	5
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		
Огнеупорный кирпич (230×114×65)мм	т		0,67	
Удельный вес	г/см ³	2,3		
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		
Бетонная заливка (бровка)				

Продолжение таблицы 1.11

1	2	3	4	5
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 прочности 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		
б) Легкая огнеупорная заливка	т		0,79	Химический состав, %:
Применяемая температура	°С	1200		SiO ₂ -45-55
Насыпная плотность	кг/м ³	800		Al ₂ O ₃ -30-40
Предел прочности на изгиб при 110 °С	МПа	0,70		Fe ₂ O ₃ -3-5

Продолжение таблицы 1.11

1	2	3	4	5
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		

Футеровочные материалы, которые используют в алюминиевых электролизерах стран СНГ и в ОАО «ТАЛКО», классифицируют по температурам обжига и добавляют в состав шихты графита [65-66]. Например, изготавливаемые катодные блоки с небольшими добавками графита обжигают при 1200⁰С, а при температуре 3000⁰С термообработывают графитизируемые материалы с получением графитированных блоков. Из графитизированных наполнителей при температуре 1200⁰С получают полуграфитовые блоки.

В таблице 1.12 приведены основные показатели качества подовых блоков [65-66]. Из-за относительной дешевизны широко используются полуграфитовые блоки, которые имеют почти такие же показатели как графитированные блоки. Технические характеристики основных групп катодных блоков для сравнения приведены в таблице 1.13. Основные физико-механические и химические показатели подовых блоков согласно ТУ 1931-109-021-99 приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.12 - Основные характеристики подовых блоков [65-66]

Свойство	Антрацит- 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

Таблица 1.13 - Качественные сравнения свойств основных групп катодных блоков [67]

Свойство	Антрацитовый	Полугра- фитовый	Графити- зированный
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

Таблица 1.14 - 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	12
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	-	

Продолжение таблицы 1.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	Температурный коэффициент линейного расширения при $t = 20-520$ °С, $\times 10^{-6}$, К ⁻¹ , не более	4,5	3,5	4,5	3,5	4,5		3,5	4,5		-
11	Зольность, %, не более	1,5		4,5							-

Для алюминиевых заводов России согласно техусловиям ТУ 1913-109-021-99 изготавливают подовые блоки разных марок: ПБ и ПБП («подовый блок» и «подовый блок пропитанный»). В таблице 1.14 приведены физико-механические показатели, и цифра после обозначения марки означает удельное сопротивление блока в Ом·мм²/м.

ОАО «ТАЛКО» подовые блоки покупает в основном из КНР, и их показатели качества не должны быть ниже по сравнению с российскими, т.е. должны соответствовать требованиям ТУ 1913-109-021-99.

Бортовые блоки. Технология производства бортовых и подовых блоков почти одинаковые, и изготавливаются они из термообработанного антрацита и связующего (каменноугольного пека). Поэтому следует отметить, что бортовые блоки не должны хорошо проводить электрический ток.

В состав шихты графит не добавляется, за исключением особых случаев. Из технических характеристик, например, как прочность на изгиб, модуль упругости Юнга не учитываются, также на бортовые блоки не распространяется натриевое расширение (тест Рапопорта). Содержание золы допускается в составе бортовых блоков до 5,0% (по массе).

Бортовые блоки в среде расплава электролита должны быть стойкими, достаточно прочными. Должны обладать высокой теплопроводностью, не

смачиваться с расплавом, обеспечивать надежные бортовые настывы, не окисляться под действием кислорода воздуха. Тем не менее, китайские изготовители бортовых блоков в состав шихты добавляют до 15% (по массе) графита. На сверхмощных алюминиевых электролизерах бортовые блоки изготовливают из карбида кремния (SiC), хотя они дороже относительно углеграфитовых. Физико-механические показатели бортовых блоков, выпускаемых в странах СНГ, приведены в таблице 1.15.

Таблица 15- Физико механические показатели бортовых блоков согласно (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			

Подовая масса. После кладки цоколя шахты электролизера, а также расстановки бортовых и подовых блоков образуются периферийные и межблочные швы. Образовавшиеся межблочные швы имеют ширину 3,5-4,0 см, а глубина соответствует высоте подового блока (40-45 см). Эти швы с периферийными швами

набивают по слоям перфоратором при давлении не менее 5,0 кгс/см². После набойки образуется сплошная поверхность подины электролизера. После обжига подины перед пуском электролизера набитая масса обжигается, и создается монолитность между массой и блоками. Подовая масса изготавливается из антрацита, каменноугольного пека и поглотительного масла. Длительность эксплуатации катодного устройства также зависит от качества подовой массы, правильной выдержки технологии обжига, пуска и послепускового периода электролизера. В таблице 1.16 приведены некоторые свойства подовых масс, прокаленные при разных режимах.

Таблица 1.16 - Некоторые свойства подовых масс [66-67]

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, % масс.	4-10	4-10	0,5-2,0

Примечание ЭПА, ГПА- электропрокаленный и газопрокаленный антрациты.

В зависимости от температуры набойки различают холодонабивную и горяченабивную подовую массу. В производстве горяченабивной подовой массы поглотительное масло не добавляют. Обычно срок пригодности ХНПМ составляет

3-4 мес, т.е. срок хранения массы ограничен. Этот фактор является недостатком ХНПМ. Недостатком горяченабивной массы являются неэкологичность и неэкономичность.

Для подовых масс (холоднабивная или горяченабивная) важными свойствами является её уплотняемость, расширение или усадки в процессе обжига ванн, ибо срок службы в некоторой степени зависит от этих свойств. Безусловно на качество подовой массы сыграют важную роль качество и количество вводимого наполнителя и связующего. Следует отметить, что время уплотняемости набоечных масс в странах СНГ предусмотрено не более 10 сек, и при обжиге не должна дать усадку, а наоборот должна расширяться.

В работах [68-75] подробно изложены вопросы производства электродной продукции, используемой в электролизерах: анодных и подовых масс, подовых и бортовых блоков.

Свойства, качественные показатели и способы применения огнеупорных и теплоизоляционных материалов футеровки электролизных ванн приведены в [76] и отражены в таблицах 1.17-1.19.

Таблица 1.17 - Характеристика барьерных материалов [66-67]

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

Таблица 1.18 - Основные свойства огнеупорных материалов

Свойство	Шамот			Глинозем	
	Объемная плотность, кг/м ³	2100	2200	2100	2600
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, %(масс.):					
SiO ₂	56	52	64	23	8,3
Al ₂ O ₃	36	44	32	73	90

Таблица 1.19 - 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

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что углеграфитовые материалы по своей структуре и свойствам не имеют аналогов в электродной продукции. Свойства холоднонабивной подовой массы, бортовые и подовые блоки, которые определяют эксплуатационные характеристики катодного устройства алюминиевых электролизеров, зависят от петрографического состава, геологогеохимического происхождения, степени метаморфизма основного компонента наполнителя-антрацита и добавляемого связующего.

Петрографическими методами выявлены сложности вещественно-петрографического состава антрацитов Горловского бассейна (Россия), значительно отличающегося от состава донецких антрацитов. Так, содержание микрокомпонентов группы витринита в них всего 25-35% (масс), тогда как в донецких их более 80% (масс); содержание компонентов группы фюзенита более 50% (масс), в донецких всего 8-10%. Следует отметить, что во многих пластах антрацитов России содержание золы превышает 5,0% масс. Из 15 пластов антрацита месторождения Назарайлок только 2 пласта (№ 4 и 6) имеют низкую зольность (1,5-3,0% масс). В других пластах зола тоже превышает 5,0% (масс).

При углефикации обычно происходит уплотнение органической массы угля и постепенная убыль его массы за счет отщепления высокомолекулярных веществ, приводящие к увеличению электропроводимости угля. Антрацит месторождения Назарайлок испытывал относительно низкий метоморфизм. Поэтому для уплотнения его органической массы необходимо большего затрата энергии. У антрацита Назарайлок пониженная плотность, несравненно большей выход летучих веществ и низкая отражательная способность. Тем не менее антрацит месторождения Назарайлок является важным технологическим сырьём, и требуется огромных исследовательских работ, определяющих расширение его использования; получить из него ХНПМ, бортовые и подовые блоки и другие углеграфитовые материалы, используемые для нужд Республики Таджикистан, в частности для ОАО «ТАЛКО».

Исходя из этих соображений, следует изыскать пути переработки антрацита месторождения Назарайлок, для того чтобы антрацит приобрел те свойства (качественные показатели), которые соответствовали бы получению различных углеграфитовых материалов, таких как ХНПМ, бортовые и подовые блоки. Для достижения этой цели прежде всего необходимо изучить молекулярную структуру антрацита месторождения Назарайлок разными современными физико-химическими методами.

Необходимо изучение влияния характеристик наполнителя (антрацита, нефтяного кокса) и связующего-пека и поглотительного масла на качество

углеграфитовых изделий.

В сроке службы электролизеров и других тепловых агрегатов особую роль играет качество применяемых футеровочных материалов; ХНПМ, бортовых и подовых блоков, теплоизоляционных материалов, сухих барьерных компонентов (смесей) и прочих материалов, поэтому исследование их характеристик является важной частью исследований.

Представляет интерес получить искусственный графит из «боя» отработанных подовых блоков с целью использования его в составе шихты для производства катодных блоков алюминиевых электролизеров.

Немаловажной задачей является изыскание возможности получения криолитоглиноземного концентрата из углеродсодержащих твердых отходов с целью получения электролитического алюминия и алюминиевых сплавов прямо в электролизерах.

Электролизеры со сроком эксплуатации 5 и более лет, материал футеровки которых будет выполнен из антрацита месторождения Назарайлок, имеющего относительно низкую степень метоморфизма, является трудной задачей.

Целью работы являются научное обоснование, разработка и освоение технологии лабораторного и промышленного производства ХНПМ, лабораторного способа производства бортовых и подовых блоков, а также разработка технологии промышленного производства бортовых блоков на основе угольного месторождения Назарайлок в условиях ОАО «ТАЛКО» для футеровки алюминиевых электролизеров; изыскание возможности переработки и использование углеродсодержащих твердых отходов в производстве алюминия, а также получение синтез-газа в газогенераторах из углей Республики Таджикистан.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

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

2. Комплексное исследование 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 улучшение физико-механических свойств полученных лабораторных образцов катодных блоков.

5. Подбор оптимального состава шихты и связующего, имеющих наилучшие физико-механические свойства исследуемых углеграфитовых электродных изделий в условиях применения синтез-газа.

6. Выпуск опытных партий бортовых блоков на основе антрацитов месторождения Назарайлок с различной температурной обработкой, гранулометрическим составом и сравнительным анализом их физико-механических свойств с зарубежными аналогами.

7. Исследование зависимости физико-механических свойств ХНПМ от содержания в их рецептуре наполнителя и связующего.

8. Подбор оптимального состава шихты и связующего, имеющих наилучшие физико-химические и физико-механические свойства производимого ХНПМ на основе антрацита Назарайлок.

9. Выпуск промышленной партии ХНПМ для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров ОАО «ТАЛКО» и сравнительный анализ их показателей качества с зарубежными аналогами.

10. Возможности использования зерен термоантрацита в качестве пересыпочногo материала для проведения обжига алюминиевых электролизеров перед пуском.

11. Разработка технологии получения искусственного графита из «боя» отработанных подовых блоков алюминиевых электролизеров ОАО «ТАЛКО».

12. Предложение по комплексному использованию антрацитов месторождения Назарайлок, а также использованию углеродсодержащих отходов в производстве электролитического алюминия.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АНТРАЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК

Макросвойства и микросвойства твердых тел определяются на молекулярном уровне. К макросвойствам можно отнести прочностные характеристики. Например, для антрацитов является функция трещиноватости. К микросвойствам можно отнести оптические, электрические, тепловые (теплоемкость) и другие свойства, которые зависят от структуры вещества.

Дебай и Шерер впервые доказали, что ископаемые угли имеют дифракционные максимумы с меньшим количеством по сравнению с другими твердыми телами. Было показано, что в углях и антрацитах присутствуют микрокристаллиты графита. По мнению Веселовского В.С. [77], во всех углистых материалах лежат полициклические ароматические соединения в виде графитосом-зародышей кристаллов графита. То есть угли рассматриваются как высокодисперсная форма графита.

Болдырев А.К. и Ковалев Г.А. [78] при изучении каменного угля, антрацита и шунгита доказали, что существует кристаллическая фаза на подобие графита, но в очень дисперсном состоянии.

Седлецким И.Л. [79] проведена большая работа по рентгеноструктурному исследованию органического материала от гуминовых кислот до антрацитов и графитов. Показано, что основным компонентом в исследованных материалах являются бензолные шестиугольники и могут сохраняться при высоких температурах.

Интересен тот факт, что при кристаллизации углей кристаллизуется вся масса, имеющая свои собственные сочетания атомов углерода в кристаллической решетке. Авторы [80] считают, что кристаллизация углей происходит от бурых углей до антрацитов. В процессе метаморфизма происходит упорядочение имеющихся молекул с созданием плоских ароматических слоев, обладающих собственной кристаллографической структурой и связями в кристаллической решетке.

Авторы [81-82] в ряде работ, изучая структуры карбонизованных материалов, установили в витреновых углях (антрацитах) стеклоподобное вещество, имеющее двухмерный характер атомной сетки углерода подобно монослою графита. Установили, что число атомов углерода, входящих в состав ароматических колец, уменьшается вплоть до газовых углей, потом увеличивается при переходе к более зрелым углям, особенно в антрацитах; преобладают органические вещества неароматического характера, обуславливающие трехмерное строение.

Уголь по Ван Кревелену [81] состоит из системы конденсированных колец. По его мнению, важным структурным параметром является отношение содержания углерода, находящегося в составе ароматических колец, к общему содержанию углерода. Это обстоятельство также относится к водороду, который присутствует в составе углеродного материала как ароматический и неароматический. Поэтому для ароматического водорода введено понятие отношения Н/С в боковых цепях.

Изучая оптические свойства антрацитов, Гейхмюллер [83] подчеркивает, что нельзя считать антрацит кристаллическим телом, т.е. он не имеет кристаллическое строение. Только в графите проявляется трехмерная кристаллическая решетка.

Анизотропия многих углей связана с расположением молекулярных комплексов, зависящая от степени метаморфизма, включающего функциональные группы, циклоалкановые фрагменты, конденсированные кольца, алкильные заместители и прочие, но не зависит от степени химической углефикации. Суть модели состоит в том, что в зависимости от степени метаморфизма органической массы угля учитывается изменение соотношения структурных фрагментов. Модель применима для всего ряда метаморфизма углей.

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

Использование антрацита в народном хозяйстве, в частности для производства электродных продукций находится ещё в начальной стадии своего

развития. Природный антрацит как сложный объект выдвигает ряд проблем, требующих научных разработок.

В Таджикистане, несмотря на большие запасы антрацитов, ученые, специалисты, производственники стали уделять внимание этому уникальному материалу с 2000 года. Жесточайшая конкуренция, различные отношения, сырьевая зависимость ОАО «ТАЛКО» требуют серьёзных научных разработок по исследованию и получению электродных изделий и других углеграфитовых материалов из отечественного антрацита для нужд предприятий нашей республики.

Следует отметить, что для изучения углей использовались геолого-генетические приемы и методы, основанные на петрографии. Позже сложилось и геолого-технологическое направление в изучении антрацитов [84-94]. Благодаря обоим направлениям исследования позволяют дать качественную и количественную оценку вещества угля. Благодаря этим исследованиям Тимофеев [94] нашел генетические связи углей между собой.

Самым современным физико-химическим исследованиям в области структуры и свойств органической массы угля (методы квантовой химии, химической термодинамики и формальной кинетики) посвящена фундаментальная монография «Теоретические основы химии угля» (Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.) [95].

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

Молекулярная структура и свойства антрацитов регионального метаморфизма отражены в работах [95-96].

В ИК-спектрах антрацитов была обнаружена полоса поглощения 2920 см^{-1} , свидетельствующая о содержании углерода, равного 95,5%. По мере углефикации антрацита авторам [95] не удалось установить количественные изменения интегральной интенсивности полос поглощения из-за большого фона поглощения. При содержании углерода 95,5% ИК-спектр дает полную потерю CH_2 и CH_3 -групп в антраците.

По соотношению интенсивностей полос поглощения для углей разных стадий углефикации [97] обнаружены углеводородные структуры (ν , см^{-1}) типа CH_2 и $\text{C}=\text{C}$ -групп с полосами поглощения, соответственно (3040, 740-870) и $\text{C}=\text{C}$ -групп (1580-1680), и $\text{C}-\text{H}$ связей в алкильных CH_2 и CH_3 – группах (2925;2850; 1460;1380), карбонильных групп в кислотах и сложных эфирах (1700-1750). В области полос поглощения, равных 1040-1300 см^{-1} , обнаружены $\text{C}-\text{O}$ связи в простых и сложных фенолах, спиртах, эфирах.

Интенсивные полосы поглощения (3200-3600) см^{-1} и (1710 см^{-1}) соответствуют кислородосодержащим структурным фрагментам гидроксильных и $\text{C}=\text{O}$ групп [98].

Молекулярная структура антрацитов российского Донбасса подробно исследована Кураковым Ю. И [11].

Таким образом, для полной оценки молекулярной структуры углей ИК-спектроскопия не достаточна, а необходимы комплексные физико-химические исследования, такие как рентгенография, ЭПР, рефракция, ДТА и др.

2.1. Методы исследования структуры и свойств антрацитов

Молекулярная структура антрацитов исследовалась следующими методами:

1. Термогравиметрические исследования осуществлялись на дериватографе DERIVATOGRAPH –OD 112 MOM (Венгрия).
2. Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-2 с использованием Си-го излучения на отражение.
3. Регистрация ИК-спектров проводилась на приборе SPECORD-75 IR в диапазоне частот 400-4000 см^{-1} на порошках антрацита, смешанного с порошком монокристаллического KBr. Смесь прессовалась в виде таблетки на специальной прессформе под вакуумом, а затем снимались ИК- спектры.
4. ЭПР антрацитов исследовался на радиоспектрометре РЭ-1306 при амплитуде развертки магнитного поля-100Э, скорость развертки магнитного поля-40 Э/мин амплитуды ВЧ модуляции-0,3Э, время 0,3 с и частота ВЧ модуляции-100 кГц при затухании СВЧ мощности -5ДБ. Интенсивность сигнала образца

сравнивалась с интенсивностью сигнала эталонной навески двухвалентного Mn^{2+} в окиси магния (MgO) по количеству парамагнитных центров [99].

5. Теплоёмкость определялась колориметрически, измерения проводились в режиме охлаждения по методу, описанному в работе [100]. Расчёты проводились по специально разработанной программе «Sigma plot» [100].

6. Прочность зёрен антрацита до и после проковки определялась по методу, предложенному Сысковым К.И. [101].

7. Содержание минеральных примесей в золе антрацитов определялось вакуумным волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром типа “СПЕКТРОСКАН МАКС GV”. Химический состав золы определяли химическими методами согласно ГОСТ-10538-87

2.2. Определение содержание минеральных примесей в антрацитах [8-А]

В антрацитах, кроме основных элементов, таких как углерод, водород, азот, летучие компоненты и сера, содержится зола. В зависимости от содержания золы антрациты могут быть использованы для производства определённого вида углеродного материала. Например, для получения катодных блоков (с содержанием графита 30% масс.), содержание золы в антраците не должно превышать 4,0% (масс.), для производства холоднонабивной подовой массы (ХНПМ) – не более 6,0% (масс.), а для производства электродов от 0,1 до 1% (масс.) [102]. Поэтому одним из наиболее важных показателей качества антрацитов является их зольность.

Необходимо различать минеральные примеси от вмещающих пород (пустых пород). Природный антрацит (даже любой уголь) всегда содержит те или иные количества минеральных примесей, имеющих различные источники. Это, прежде всего, материнские примеси неорганических веществ, таких как Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti и др., попадающих в торфяник вместе с отмирающими растениями – углеобразователями. Второй источник примесей-минеральные частицы, приносимые в торфяные болота текучими водами и ветрами. Такие частицы иногда поступали в болото в столь больших количествах, что нередко прекращалось накопление органического вещества. В результате обильного

выпадения песчано-глинистого материала, образующего минеральные прослойки пустых пород внутри угольного пласта, или сильно загрязняющего продолжавшего накапливаться органического материала.

При подземной разработке угольных пластов количество минеральных примесей возрастает за счёт вмещающих пород, способных разрушаться при отделении угля от массива. Частицы вмещающих пород также могут иметь малые размеры, чаще всего это кварц и полевые шпаты. Значительную роль играют глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, иллит, аргиллит и другие алюмосиликаты). Обычен пирит или марказит (сульфид железа), сидерит и кальцит.

Химический состав золы удобно выразить через содержание оксидов железа, алюминия, кремния и относительно в малых количествах оксидов магния и кальция. В то же время в золе отдельных пластов или на отдельных площадках наблюдается резкий сдвиг в сторону повышенного содержания одного или двух из этих оксидов.

Заметным является присутствие серы во всех без исключения пластах антрацита. Содержание серы может колебаться от 0.15 до 1.2% (по массе) и встречается при практически полном отсутствии пирита (FeS_2); это органическая сера, химически связанная с органическими веществами. Наличие пирита значительно повышает сернистость углей и может достигнуть 3-5% (масс.).

Сера как органическая, так и пиритная при сжигании или термообработке антрацита переходит в сернистый газ, который при взаимодействии с парами воды образует сернистую кислоту, из-за чего повышенное содержание серы ведёт к нежелательным последствиям (образованию кислотного тумана и коррозии металлоконструкций зданий, сооружений, а также оборудования).

В антрацитах наличие содержания фосфора составляет сотые доли процента, многие другие элементы также содержатся в очень малых количествах.

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

состав золы антрацитов пластов 4-го и 6-го участков «Шикорхона» и «Кафтархона» месторождения Назарайлок и для сравнения некоторые пласты российского Донбасса [11] приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав золы месторождений российского Донбасса и Назарайлок

Участки	Зольность антрацита, % (масс)	Химический состав золы, %(масс.)			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO и MgO
Шикорхона (пласт №4)	2.70	13.43	37.54	3.14	3.37
Шикорхона (пласт №6)	3.00	14.55	38.73	2.88	3.05
Кафтархона (пласт №4)	2.80	12.86	39.47	3.07	2.84
Кафтархона (пласт №6)	3.20	13.87	36.63	2.95	3.68
Шахта Великан - 2	22.60	48.80	29.50	17.20	1.50
Шахта Красная Звезда	6.00	45.90	37.40	10.40	3.10
Шахта им. Лагутина	4.00	26.60	8.10	35.80	20.30
Шахта № 15 - 16	9.40	38.80	15.50	38.30	3.00

Как видно из таблицы 2.1, содержание оксидов кремния, алюминия, железа, суммы оксидов кальция и магния во всех пластах месторождений Назарайлока распределено более равномерно, о чем свидетельствует общность геологического происхождения обоих участков. В месторождениях российского Донбасса в состав углей здесь входит пирит (FeS₂), а в углях Назарайлока железо входит в состав органической массы. Поэтому концентрация его низкая.

В таблице 2.2 приведены результаты спектрального анализа содержания элементов в антрацитах месторождений Назарайлок и для сравнения использовались некоторые шахты антрацитов российского Донбасса [11]. Как видно из таблицы 2.2 в антрацитах российского Донбасса отсутствует мышьяк, а содержание стронция во много раз превышает относительно антрацитов месторождений Назарайлок. Такая же ситуация наблюдается с содержанием меди.

Содержание Zn, Ni, Co, V в антрацитах месторождений Назарайлок больше по сравнению с аналогичными показателями в антрацитах российского Донбасса, хотя исследуемые антрациты по петрографическому составу относятся к витриниту, но имеют разные геологические строения и степени метаморфизма.

Таблица 2.2 - Спектральный анализ содержания элементов в антрацитах месторождений Назарайлок и российского Донбасса

Элемент, % (масс.)		Участки Назарайлок		Шахты российского Донбасса	
		«Шикорхона»	«Кафтархона»	«Обуховская»	«Алмазная»
Sr	10 ⁻²	1.687	1.585	10.0	20.2
Pb	10 ⁻³	8.133	8.153	15.0	2.0
As	10 ⁻²	1.288	1.258	-	-
Zn	10 ⁻²	8.937	8.873	0.80	0.30
Cu	10 ⁻³	2.543	2.515	20.2	10.0
Ni	10 ⁻²	8.089	8.068	1.00	0.80
Co	10 ⁻³	7.118	7.015	2.00	1.50
Mn	10 ^{-2x}	2.091	2.085	6.00 ^x	2.00 ^x
Cr	10 ⁻²	1.335	1.314	1.00	1.00
V	10 ⁻²	6.680	6.725	2.00	1.00
TiO ₂	10 ^{-1x}	4.690	4.546	4.00 ^x	5.00 ^x

Примечание : x – соответственно в пересчете на чистый Ti.

При преобладающем содержании Al, Si, Fe, Mg и Ca во всех пробах (пластах) присутствуют в микроколичествах Pb, Cu, Co, Sr, As, Mn, V, Cr. Отмечено полное отсутствие таких элементов, как W, Ta, Sb, Bi, Ag, Cd, Sn, Ge, In, U. В антрацитах российского Донбасса микроэлементы встречаются лишь в отдельных случаях, например, Mo, Pb, и Zn [103].

Представляет определенный интерес содержание золы в различных фракциях, которые получают при дроблении крупных кусков угля или при добыче антрацита. Для производства катодных блоков, подовой массы, сорбентов используют антрацит следующих фракций, мм : (12 - 5) ; (5 - 1) ; (3 - 1); (1 - 0.5) и

менее 0,5. Для получения сорбентов используют антрацит фракции (3 - 1) мм. Фракционный состав определяли по ГОСТ 4790–80 «Топливо твердое». Метод фракционного анализа и ГОСТ 2093–82 «Топливо твердое». Ситовой метод определения гранулометрического состава. Результаты анализов приведены в таблице 2.3 и сравнивались с данными антрацита шахты «Шерловская-Наклонная» российского Донбасса.

Таблица 2.3 - Распределение золы по фракциям при дроблении антрацита

№ п.п	Фракция, мм	Зола, %(масс.)	
		Назарайлок	ш. Шерловская - Наклонная
1	- 12 + 5	2.56	-
2	- 5 + 3	2.64	3.30
3	- 5 + 1	2.73	-
4	- 3 + 1	2.77	3.60
5	- 1 + 0.5	2.86	5.00
6	менее 0.5	3.00	9.70
7	исходный антрацит	2.70	4.00

Как видно из таблицы 2.3, по золе антрацит Назарайлока с фракцией (- 3 + 1) мм вполне можно использовать для получения сорбентов. Для этой фракции также важны такие показатели качества, как кажущаяся и истинная плотность, насыпная плотность, а также общая пористость (см. таблицу 2.4).

Таблица 2.4 - Показатели качества антрацитов с фракцией (- 3 + 1) мм

Антрацит Назарайлока	Кажущаяся плотность, г/ см ³	Истинная плотность, г/ см ³	Насыпная плотность, г/ см ³	Общая пористость, %
участок «Шикорхона»	1.23	1.73	0.633	28.90
участок «Кафтархона»	1.24	1.74	0.635	28.95

Таким образом, минеральная часть антрацитов имеет негативное влияние на качественные показатели катодных блоков, подовой массы, используемой для футеровки алюминиевых электролизеров, а также сорбентов и других производимых углеродных изделий. Например, большое содержание золы снижает механическую прочность, увеличивает окисляемость и осыпаемость полученных электродных материалов, а при работе сорбента в жидких средах зольные компоненты могут вымываться, загрязняя раствор.

При термообработке антрацитов зольная часть увеличивается в несколько раз, вследствие чего для процессов получения углеродных материалов и сорбентов используют низкозольное сырье.

2.3. Термогравиметрическое исследование антрацитов [3, 6, 9, 10-А]

Сырой антрацит в производстве электродной продукции и набоечных масс не используется – обязательно надо термообрабатывать. Потому что, термообработка изменяет свойство антрацита в определенном нужном направлении. Известны случаи, например, термографит и некоторые другие продукции изготавливаются на основе термонеобработанного сырого антрацита.

Метаморфизм в условиях земной коры привел к устойчивому температурному воздействию органического материала (слагающего из растительных материалов и микроорганизмов) соединений. При температурной воздействию (800-900 °С) возможно выхода летучих компонентов из состава сырого антрацита в пределах 8-9% (масс.). Указанная температура может вызывать термическую деструкцию. Можно отметить, что выход летучих веществ снижается с ростом метаморфизма.

Летучие вещества состоят в основном из H_2 (80%), CH_4 (10%), остальные 10 % приходятся на H_2S , CO , и CO_2 [25]. За счет уменьшения количество CH_4 количество H_2 в составе летучих возрастает. Это обстоятельство связано с ролью (увеличение) метаморфизма.

На рисунке 2.1 приведены кривые термограммы антрацита месторождения Назарайлок, снятые с помощью термографа, сконструированного по [104], а также

для сравнения антрациты российского Донбасса. Нагревание измельченного материала производилось под слоем сухого Al_2O_3 . Нагрев и охлаждение каждого образца производились дважды со скоростью $20^\circ C/мин$.

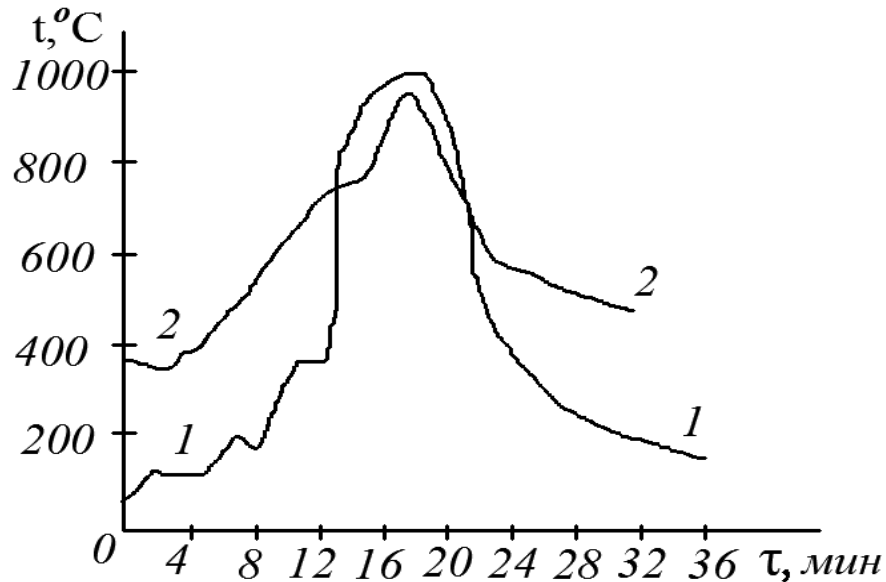


Рисунок 2.1 - Кривые термограммы антрацитов различных месторождений: 1 - Назарайлок, 2 - российский Донбасс

На термограмме видны один прямой участок (кривая 1) ($t=110^\circ C$), связанный с удалением адсорбированной влаги, далее два экстремума, соответствующие температурам 190 и $330^\circ C$, которые связаны с удалением внутренней влаги и некоторых сорбированных газов - O_2 , N_2 , CO_2 , а также выходом легколетучих органических компонентов. Далее при температуре $500^\circ C$ наблюдается резкий подъем кривой, что связано с реакциями, затрагивающими изменения ядерных частей ароматических структур органической части с интенсивным выделением органических компонентов. При $t=950 - 1000^\circ C$ прекращаются газовыделения [105].

Для сравнения приведена термограмма (кривая 2) антрацита российского Донбасса (шахта «Алмазная») [11]. Как видно из кривой, потеря воды начинается при температуре $330^\circ C$. После $450 - 550^\circ C$ начинается термическое разложение органического материала, достигающее максимума при $680-780^\circ C$. Эти обстоятельства характеризуют высокометаморфизованность антрацита.

Например, для шахты «Шахтерская» (тот же российский Донбасс) первый экстремум (200°C) связан с удалением влаги и некоторых сорбированных газов O₂, N₂, CO₂ [11]. Данный антрацит по метаморфизованности схож с антрацитом месторождения Назарайлок.

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

Антрацит является основным компонентом для производства катодных блоков алюминиевых электролизёров, холодно- и горяченабивных подовых масс, угольных электродов и других углеграфитовых изделий [105].

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 криолитглинозёмного расплава, технологические условия обжига, пуска и эксплуатации ванн, а также качество набоечных углеграфитовых масс [62].

Антрациты разных месторождений отличаются как по степени метаморфизма, так и по петрографическому составу [105].

Сравнительные характеристики различных исходных антрацитов, например Донецкого (Украина), Горловского (Россия) бассейнов, российского Донбасса, Назарайлока и Вьетнамского (Ха-Ту), приведены в работах [106]. По вещественному составу антрацит месторождения Назарайлок соответствует ГОСТу 25543-82 и относится к антрацитам (А) (группы витринит).

Следует отметить, что Открытое Акционерное Общество «Гаджикская алюминиевая компания» (ОАО «ТАЛКО») закупает катодные углеграфитовые блоки из Украины, России, КНР и других стран. В ближайшей перспективе ОАО «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%(масс.) и пека (в качестве связующего). Пригодность

антрацита Назарайлока для производства катодных блоков всесторонне не исследована, но имеются отдельные случаи определения механической прочности на сжатие, содержание 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 табл. 2.5 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.

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

Как известно, сырой антрацит месторождения Назарайлок является почти диэлектриком - имеет удельное электросопротивление $1,0-1,5 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ [106] и межплоскостное расстояние d_{002} , равное 0,357 нм [107]. Кроме прочего, содержание летучих составляет 8-9% (по массе) [1]. 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.

Таблица 2.5 - Основные показатели качества катодных блоков производства КНР

Подовые блоки		Бортовые блоки	
Показатель	Значение	Показатель	Значение
1	2	3	4
Истинная плотность, г/см ³	$\geq 1,95$	Истинная плотность, г/см ³	$\geq 1,91$
Кажущаяся плотность, г/см ³	$\geq 1,57$	Кажущаяся плотность, г/см ³	$\geq 1,56$

1	2	3	4
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	-
Коэффициент термического расширения (300 °С), 1/°С	≤ 4·10 ⁻⁶	Коэффициент термического расширения (300 °С), 1/°С	≤ 4,2·10 ⁻⁶
Коэффициент натриевого расширения, %	≤ 0,8	Коэффициент натриевого расширения, %	≤ 1,0
Зольность, % масс.	≤ 5,0	Зольность, %	≤ 8,0

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; летучие – 9,00; зольность – 2,50; объёмная плотность – 1400 кг/м³[1].

Изменение массы антрацита изучалось дериватографически на приборе DERIVATOGRAPH – OD 112 MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10⁰С/мин до 1000⁰С в воздушной среде и на высокочувствительном термографе [107-108]. При снятии термограмм антрацит находился под слоем сухого Al₂O₃. 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 [108]. Обычно в промышленных вращающихся трубчатых печах в зависимости от грансостава, влажности и объёма летучих компонентов выход годного продукта в ОАО «ТАЛКО» составляет в пределах 55-65% (по массе).

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 наблюдается 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 процессу 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 [109].

На участке *cd* (рисунок 2.2) происходит размягчение органической массы антрацита и выхода некоторых сорбированных газов: O_2 ; N_2 , CO_2 . Это характерно для малометаморфизованного антрацита (Назарайлок). У высокометаморфизованного антрацита при нагревании со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. этот интервал смещается в области 330°C [11]. 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 – $0,30 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

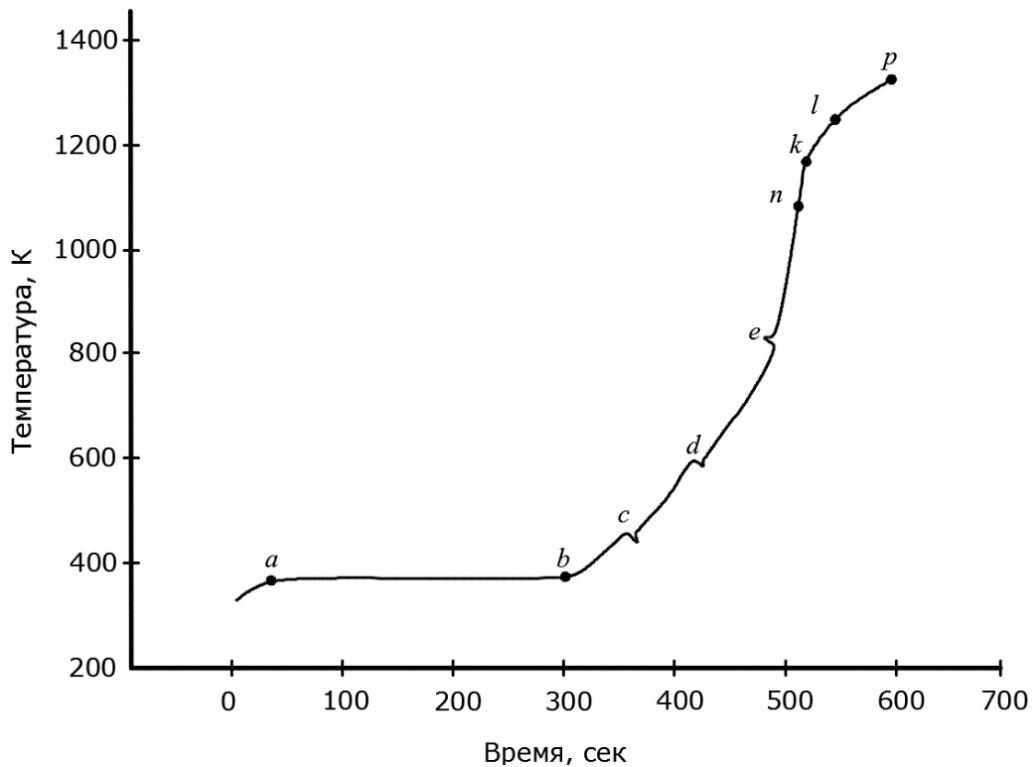


Рисунок 2.2 -Термограмма антрацита месторождения Назарайлок

Высокотемпературный эндоэффект на кривой ДТА (рисунок 2.3) (620°C) может быть обусловлен термической деструкцией (или фазовыми превращениями) тяжёлых органических фрагментов. Этому соответствует участок *nkl* (рисунок 2.2). Для этого участка подсчитана энергия активации, 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°C . При этой температуре возможно завершение выхода всех органических составляющих, происходит уплотнение углеродных слоёв, рост степени углефикации, частичного сгорания углерода в атмосфере кислорода воздуха. На кривой термограммы эндоэффект (рисунок 2.2) соответствует участку *np* [108]. Этому соответствует энергия активации, равная $99,24 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, реакция соответствует первому порядку, а максимальная скорость процесса равняется $0,30$

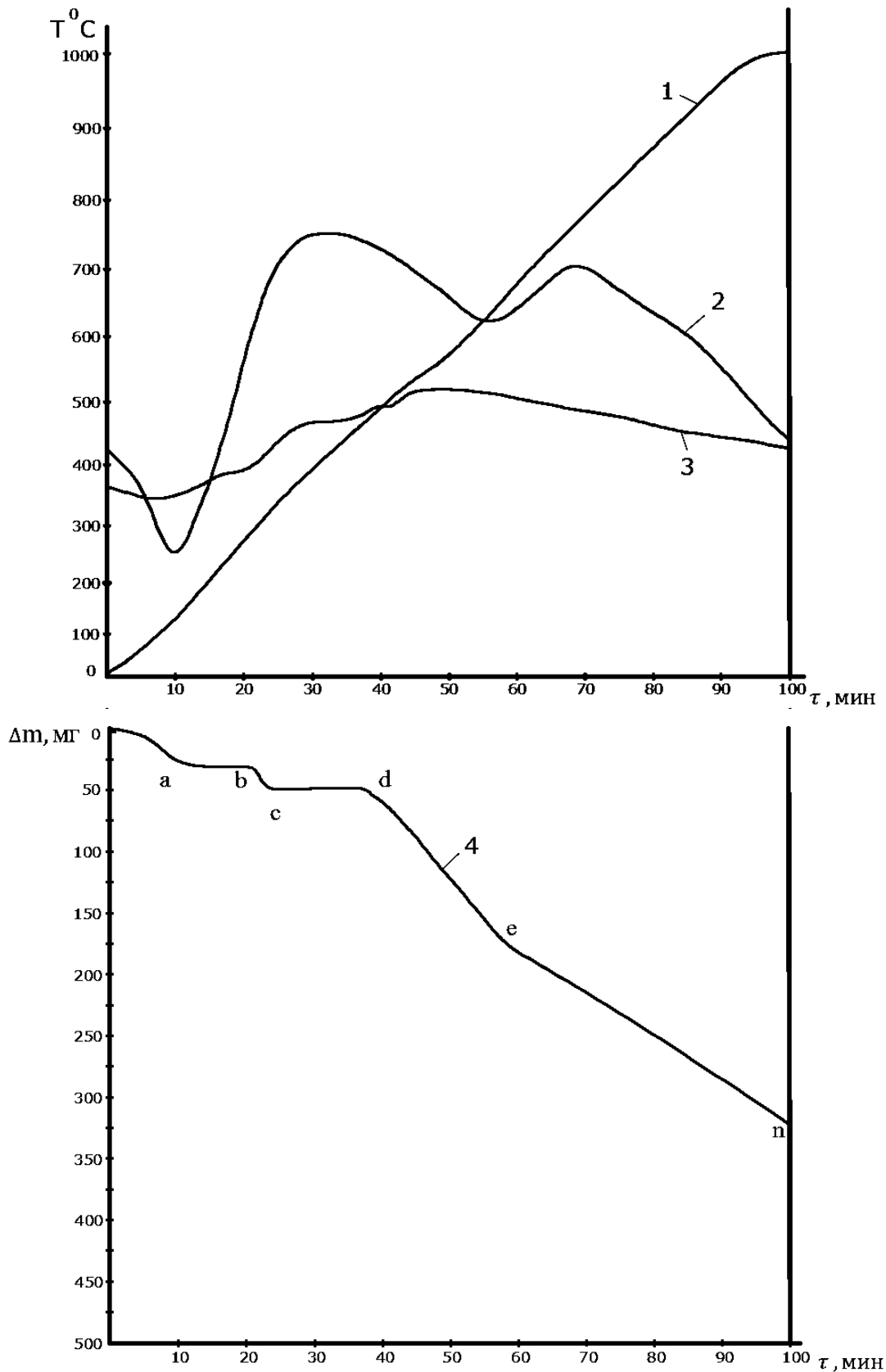


Рисунок 2.3 - Дериватограмма антрацита месторождения Назарайлок:
 1 – скорость изменения температуры; 2 – скорость потери массы антрацита; 3
 – скорость потери массы Al_2O_3 ; 4 – потеря массы антрацита

мг/см²·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 [103]. Кроме этого, при $t = 1050^\circ C$ начинается интенсивное сгорание углерода и теряется общая масса [108].

На кривой 4 (рисунок 2.3) приведены данные по потере массы антрацита в зависимости от температуры. Подсчитано, что до температуры 480°C потеря массы образца составляет 5,4% (масс.) и происходит за счёт общего содержания влаги, выхода газов O_2 , N_2 , CO_2 . Потери массы в пределах 17,5% (масс) в интервале температур 500-660°C происходят в основном за счёт сгорания органических составляющих, далее при более высоких температурах (выше 660°C) потери массы антрацита происходят за счёт сгорания углерода. Общая потеря массы антрацита составляет 35,0-38,6% (масс) [108].

В реальных условиях при прокатке 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 % (масс), то есть выход годного продукта равняется в среднем 60%(масс). Это свидетельствует о том, что антрацит Назарайлока низкометаморфизован. Например, некоторые пласты антрацитов российского Донбасса высокометаморфизованные, обычно содержат углерода более 94% (масс), летучих компонентов в пределах 3-4% (по массе), а плотность органической части в среднем составляет 1600 кг/м³ [110].

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°C, а при 800-900°C вступает в завершающую стадию разрушения первоначальной молекулярной структуры. При более высокой температуре 1300°C происходит её перестройка, на что указывает развитие 2-го

экзоэффекта и образование муллита из минеральной части угля, содержащей Al_2O_3 и SiO_2 .

Исследованный антрацит термостоек; индекс термостойкости (выхода класса +13 мм) равен 65-90%(масс). Термообработанный антрацит при 1100-1300°C оказывает большое сопротивление истиранию и дроблению. Истираемость фракции +5 мм, определённая на истирателе RDC – 141 (Швейцария), составляла в среднем 3,0%(масс). Отсюда можно предполагать, что антрацит месторождения Назарайлок пригоден для производства катодных блоков алюминиевых электролизёров.

2.4. Кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита

[3, 6, 9, 10-А]

Сырой антрацит редко используется в производстве электродных изделий. Наличие летучих веществ в составе антрацита делает его непригодным в производстве углеграфитовых материалов. Обязательно требуется термообрабатывать (газокальцинацией или электрокальцинацией). При термообработке антрацита в зависимости от петрографического состава, геологического происхождения и степени метаморфизма скорость выделения и общий выход летучих веществ разные. Например, выход летучих веществ из состава антрацита Донецкого бассейна составляет, л/кг: 72-78, Горловского бассейна – 95, Коливанского – 140, российского Донбасса-94, Вьетнамского (Хату)-280 [7, 11, 33, 43-45, 103, 106-108, 110-112].

Химический состав исследованного антрацита месторождения Назарайлок был следующий % (по массе): С – 91,5; летучих – 9,0; Н – 3,5; N – 1,02; О – 1,5; S – 0,19; зола -2,5.

С помощью дериватографа OD 112 MOM (венгерского производства) и китайского газоанализатора QF1901-1904 определялись общие потери массы антрацита, доля потери массы за счет влаги и органических потерь, которые соответственно составляли 40,0 и ~20,0% (по массе). Далее, потеря веса антрацита происходит за счет сгорания углерода.

Антрациты месторождения Назарайлок начинают разлагаться при 330°C , а при $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ вступают в завершающую стадию (см. глава 2, пункт 2.3). До 330°C из пор антрацита в основном удаляется адсорбированная и генетическая вода [106-107].

На рисунке 2.4 приведены кривые зависимости скорости газовыделений антрацита от температуры. Как видно из рисунки 2.4, при термическом разложении газовая смесь богата водородом ($\sim 65\%$), метаном ($\sim 25\%$). Остальное составляют кислородсодержащие газы. Интенсивный выход компонентов газа происходит при температуре выше 500°C .

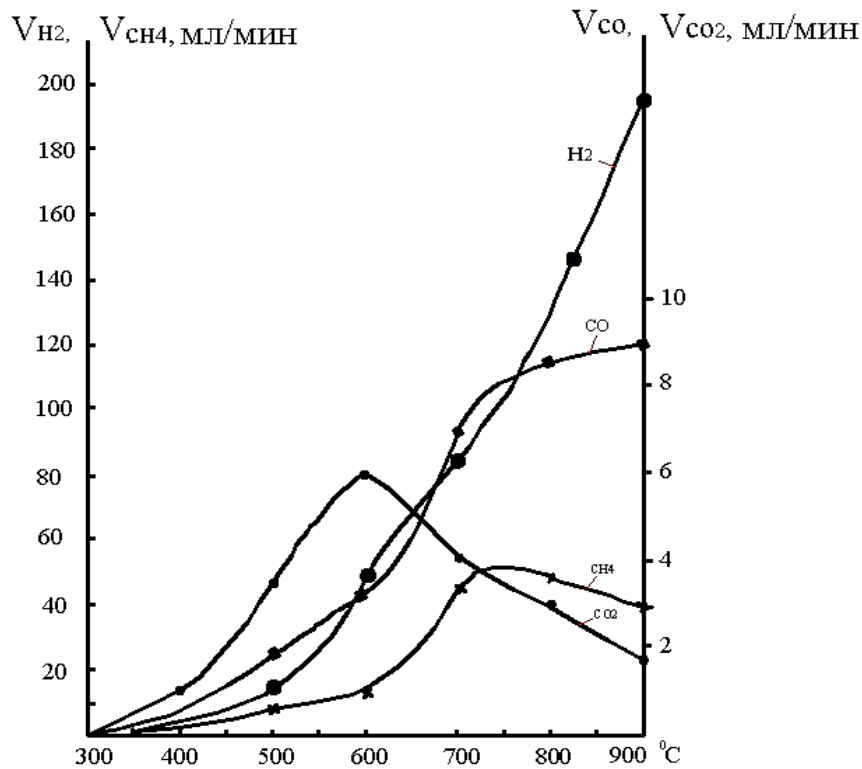


Рисунок 2.4 - Зависимость скорости газовыделения при термическом разложении антрацита Назарайлок

В интервале температур $500\text{-}900^{\circ}\text{C}$ исследовалась кинетика газовыделения антрацита в изотермических условиях в муфельной печи в течение 60 мин. Зависимость степени выхода летучих веществ от времени при разных температурах приведена на рисунке 2.5.

Как видно из рисунка 2.5, кинетические кривые на всех интервалах температур и времени имеют параболический характер. Как видно из рисунка 2.5, в начальном периоде скорость выделения газов резко увеличивается (от 20 до 30 мин.), особенно легколетучие компоненты, после чего уголь теряет тяжелые фракции ароматических углеводородов, далее потеря массы происходит за счет сгорания частиц углерода. При высокой температуре (900^oC) интенсивность выхода органических веществ и влаги увеличивается и достигает максимума, где α может равняться 95%. Практика показала, что после прокалики антрацита в интервале температур 900-1000^oC остаточная летучесть составляет 1,0-1,5% (по массе) против исходного антрацита 9,0% (по массе).

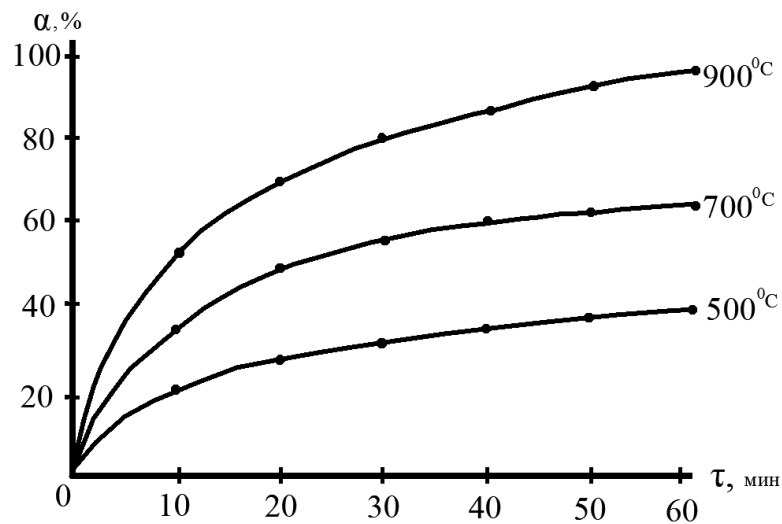


Рисунок 2.5 - Зависимость степени выхода смеси газов от продолжительности прокалики антрацита при разных температурах

Для описания полученных кинетических кривых применяли топокинетическое уравнение Колмогорова –Ерофеева [113]:

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

где α - степень выхода компонентов из состава антрацита по времени τ ; k –константа; n - параметр, зависящий от формы ядра частицы.

Значение константы скорости находили по уравнению Саковича:

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

где K - константа скорости реакции; τ - время; n -кинетический параметр.

После двойного логарифмирования уравнения Колмогорова-Ерофеева можно получить уравнение прямой линии вида $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln \tau + \ln k$. Прямая, построенная в координатах $\ln \tau + \ln[-\ln(1-\alpha)]$, отсекает на оси ординат отрезком, соответствующий $\ln k$, а тангенс угла ее наклона равен значению кинетического параметра n . Основные полученные данные приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Основные параметры кинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева

τ , мин	$Lg \tau$	$\alpha, \%$	$1 - \alpha$	$-\lg(1 - \alpha)$	$Lg [-\lg(1 - \alpha)]$	lgK	n	$K, \text{мин}^{-1}$	$\frac{1}{\tau} \cdot 10^3$
T= 500°C									
10	1,000	20,0	0,800	0,097	-1,013				
20	1,300	28,0	0,720	0,143	-0,844	-1,5		$3,15 \cdot 10^{-2}$	
30	1,477	32,0	0,680	0,167	-0,777				
40	1,602	35,5	0,645	0,190	-0,721		0,626		
50	1,699	38,0	0,620	0,207	-0,684				1,294
60	1,778	40,5	0,595	0,225	-0,648				
T=700°C									
10	1,000	34,5	0,655	0,184	-0,735				
20	1,300	49,0	0,510	0,292	-0,534	-1,06			
30	1,477	55,0	0,450	0,347	-0,459			$8,71 \cdot 10^{-2}$	1,028
40	1,602	60,0	0,400	0,398	-0,400		0,420		
50	1,699	63,0	0,370	0,432	-0,364				
60	1,778	65,0	0,350	0,456	-0,341				
T=900°C									
10	1,000	52,5	0,475	0,323	-0,491				
20	1,300	69,0	0,310	0,508	-0,294	0,97			
30	1,477	78,5	0,215	0,667	-0,176		0,358		0,852
40	1,602	86,0	0,140	0,854	-0,068			$1,07 \cdot 10^{-1}$	
50	1,699	92,0	0,080	1,097	0,040				
60	1,778	95,5	0,045	1,346	0,129				

Зависимость в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ (рисунок 2.6) представляет собой прямую линию, что удовлетворяет условию применимости указанного уравнения. При значении $n < 1$ процесс газовой выделения при прокатке относится к кинетической области [108]. Для нахождения энергии активации и с целью более точного определения области протекания процесса построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной температуры (рисунок 2.7). По тангенсу угла наклона рассчитывали значение энергии активации:

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

где R – универсальная газовая постоянная; α – угол наклона прямой линии.

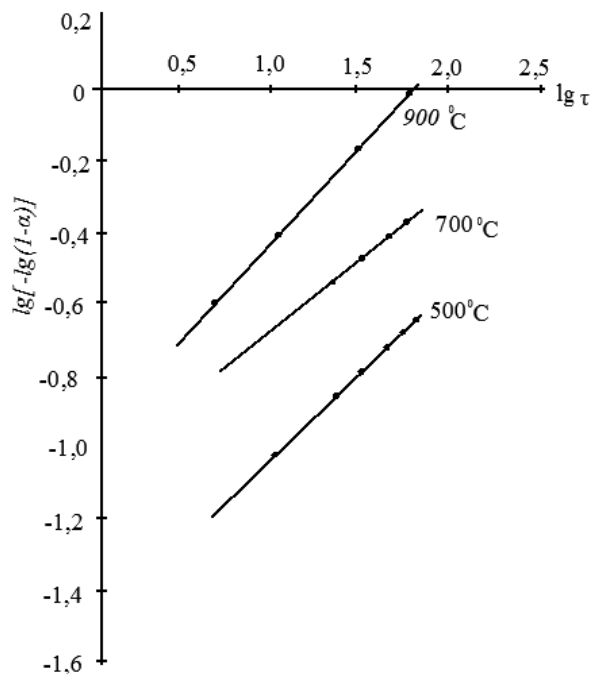


Рисунок 2.6 - Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ при разных температурах

Из рисунка 2.7 найдем $\operatorname{tg} \alpha$, которая равна 1,515. После соответствующей подстановки значений в уравнение (2.3) находим кажущуюся энергию активации процесса газовой выделения из состава антрацита:

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

Это означает, что процесс газовой выделения протекает в кинетической области.

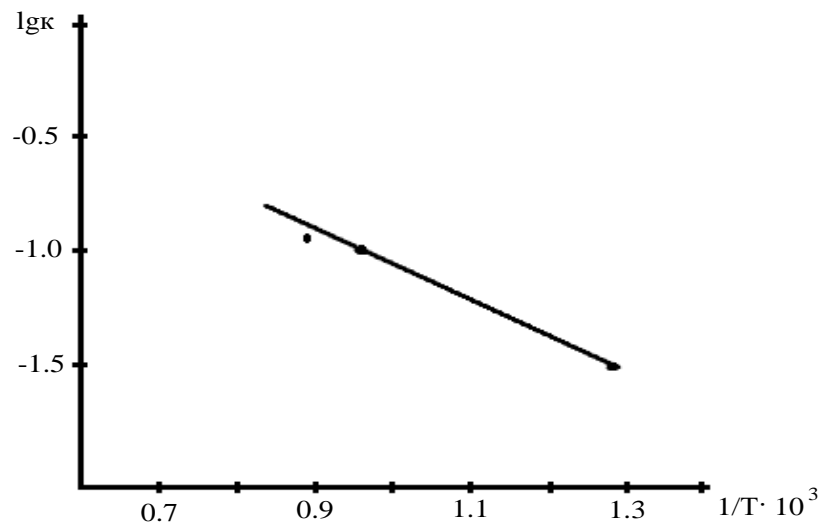


Рисунок 2.7 - Зависимость $\lg K$ от величины обратной температуры

2.5. Рентгенографическое исследование антрацита до и после термообработки [6, 9, 25, 27-А]

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

Антрацит месторождения Назарайлок принадлежит к классу витринит и малометоморфизирован, содержание летучих веществ колеблется в пределах 8-9% (по массе). По электропроводимости является диэлектриком. Мы должны получать антрацит с хорошей электропроводимостью. Этого можно достичь при термообработке и изменении межплоскостного расстояния после выхода из состава антрацита летучих веществ.

На рисунке 2.8 приведены штрихрентгенограммы исходного (сырого) антрацита (а), прокаленного антрацита при 1200⁰С (б) и 1400⁰С, (с), а результаты расчетов приведены в таблице 2.7 и сравнивались с антрацитами других месторождений.

Сырые и термообработанные антрациты подвергались рентгенографическому исследованию в интервале углов рассеивания 04-80⁰. При анализе кривых рассеяния сравнивали участки кривых, соответствующие

максимумам [002] и [100]. Далее рентгенограммы обрабатывались и идентифицировались с полученными данными согласно [107, 115-116].

Зависимость изменения межплоскостного расстояния (d_{002}) от температуры термообработки приведена на рисунке 2.9. Как видно из рисунка 2.9, с увеличением температуры термообработки межплоскостное расстояние уменьшается и при температуре 1700°C (d_{002}) равняется $0,340$ нм. При высоких температурах происходит сильное уплотнение межплоскостных слоев за счет улетучивания органической массы и упорядочения кристаллитов в объеме угля.

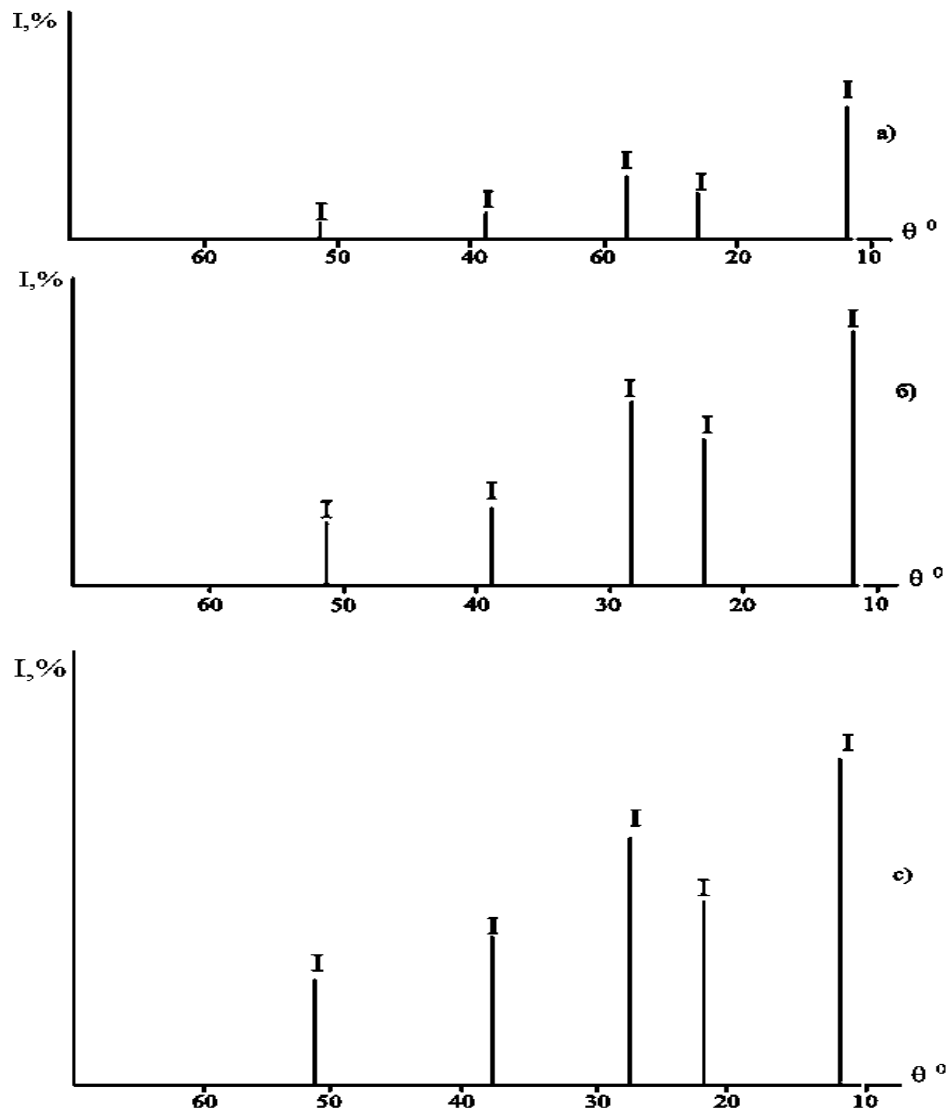


Рисунок 2.8 - Штрихрентгенограммы: а) исходный антрацит; б) антрацит после прокалики (при температуре 1200°C); антрацит после прокалики (при температуре 1400°C)

Таблица 2.7 - Рентгеноструктурные характеристики антрацитов разных стран до и после термообработки [11, 107]

№ 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
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

Продолжение таблицы 2.7

	1	2	3	4	5	6
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)					
4	Назарайлок (Таджикистан, участок «Шикорхона»)		0,340			
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)					

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.

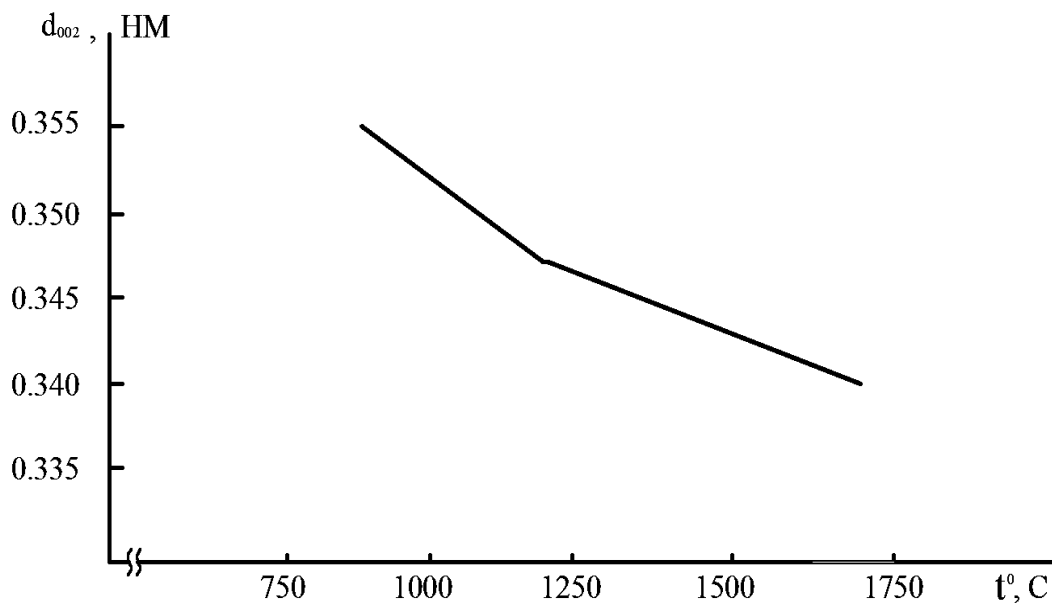


Рисунок 2.9 - Изменения межплоскостного расстояния (d_{002}) антрацита месторождения Назарайлок от температуры термообработки

2.6. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) антрацитов до и после термообработки [4-А]

Метод ЭПР-спектроскопии основан на использовании эффекта поглощения парамагнитным веществом энергии высокочастотного электромагнитного поля в условиях электронного парамагнитного резонанса, возникающего при одновременном воздействии на исследуемое вещество поляризирующего магнитного поля определенной напряженности и высокочастотного электромагнитного поля определенной частоты [117-120].

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

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

$$h\nu = g\beta H_0, \quad (2.4)$$

где h – постоянная Планка; ν – угловая частота СВЧ поля; g – фактор спектроскопического расщепления; β – магнетон Бора; H_0 – напряженность постоянного магнитного поля в эрстедах [99, 118].

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

$$f = 2,8 H_0, \quad (2.5)$$

где f – частота колебаний СВЧ поля в мегагерцах.

Данный параграф посвящен исследованию ЭПР-спектроскопических свойств антрацитов месторождения Назарайлок до и после термообработки. В вещественном составе органической массы исследуемого антрацита преобладает витринит, что указывает на клареновый и ультраклареновый характер угля [105].

В работе [106] показаны характерные различия и изменения свойств антрацитов в процессе термообработки. Термическая обработка антрацита месторождения Назарайлок производилась в печи сопротивления при температуре в среднем 1000⁰С. Интервалы термообработки от 100 до 1000 ⁰С со скоростью нагрева 5⁰С в мин. и выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Следует отметить, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, особенно у антрацитов Назарайлока и Ха-Ту (Вьетнам).

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

Спектры ЭПР образцов записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 при следующих условиях: затухание СВЧ мощности – 5 Дб, амплитуда развёртки магнитного поля – 100 Э, скорость развертки магнитного поля – 40 Э/мин, амплитуда ВЧ модуляции – 0.3 Э, время – 0.3 с и частота ВЧ модуляции – 100 кГц. Интенсивность сигнала образца сравнивалась с интенсивностью сигнала эталонной навески двухвалентного Mn^{+2} в окиси магния (MgO) по количеству парамагнитных центров [121].

На рисунке 2.10 представлен спектр ЭПР исходного антрацита. Как видно из рисунка, спектр ЭПР для исходного антрацита при комнатной температуре имеет синглетное состояние, которое по отношению к базовой линии верхней и нижней части сигнала является симметричным, с шириной линии $\Delta H_0 = 1,2 \text{ Э}$, и количество парамагнитных центров (КПЦ) составляет $3,7 \cdot 10^{15}$ спин/мг, что соответствует условиям резонанса (1) и свидетельствует о суперпозиции сигналов ЭПР, то есть о присутствии нескольких свободных радикалов (компоненты с разными свойствами антрацита) и отсутствии сверхтонкого взаимодействия.

Для термообработанных образцов антрацитов при проведении эксперимента в резонаторе происходит сильное поглощение, что является причиной сложности настройки прибора, а также согласно [107] происходит уплотнение углеродного материала антрацита, увеличение истинной плотности и количества парамагнитных центров, что свидетельствует о появлении эффекта сильного резонансного поглощения энергии образца [65, 66]. Эти факты свидетельствуют о том, что после термообработки появляются не только новые компоненты с различными структурными свойствами, а также увеличивается локализация π -электронов, которые являются ответственными за электропроводность. Термообработанный антрацит (1000°C) имеет удельное электросопротивление в среднем $1200 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$.

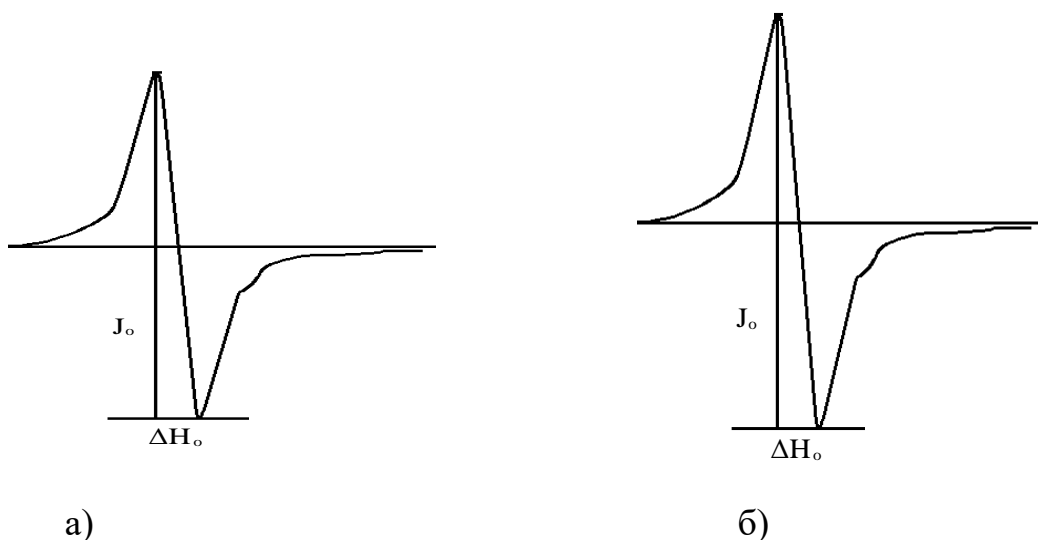


Рисунок 2.10 – ЭПР-спектр исходного антрацита (а) месторождения Назарайлок и при температуре пражки 1000°C (б)

Для сравнения приведены концентрации парамагнитных центров (N) антрацита российского Донбасса и антрацита Назарайлок (см. рисунок 2.11).

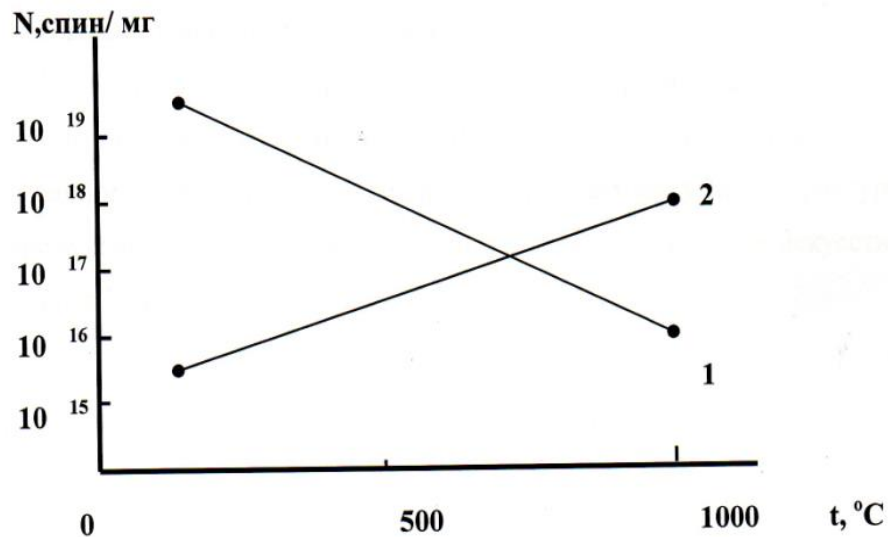


Рисунок 2.11 - Зависимость концентрации парамагнитных центров (N) от термообработки антрацита (t): 1 - соответствует антрациту российского Донбасса; 2 - соответствует антрациту месторождения Назарайлока (Республика Таджикистан)

Как видно из рисунка 2.11, с увеличением температуры термообработки концентрация парамагнитных центров (N) для антрацита российского Донбасса падает. Данное обстоятельство обусловлено не только высоким метаморфизмом исходного антрацита, а также происходит разрыв цепей с образованием свободных радикалов [119-120].

Антрацитам месторождения Назарайлок присущ низкий метаморфизм. Поэтому при термообработке, наоборот, увеличивается наличие свободных π – электронов, и при температуре до 1000⁰C разрыва цепей, по-видимому, не происходит. Следует отметить, что оба антрацита по типу относятся к витриниту.

Таким образом, антрацит месторождения Назарайлок является низкометаморфическим и при термообработке до 1000⁰C появляются локализованные π –электроны, что увеличивает электропроводность образцов и, с другой стороны, в антраците происходят структурные изменения с появлением

новых компонентов. Именно эти обстоятельства способствуют сильному поглощению сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения [121-122].

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

2.7. ИК - спектроскопия антрацитов до и после термической обработки [7-А]

Молекулярной структурой антрацитов занимались ряд исследователей [11, 122-124 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 $\leq 9,0$ ($V^{daf} = 9\%$) и содержанием углерода $C \geq 91,0\%$ (масс).

Исходный сырой антрацит термообработывался при температуре 1000 – 1200⁰С в промышленной вращающейся барабанной печи ОАО «ТАЛКО». Печь имела длину 45 м с внутренним диаметром 3,0 м, угол наклона 1,06⁰. Скорость вращения печи составляла 1,06 об/мин. После завершения прокали антрацит охлаждался во вращающемся барабанном холодильнике до $t = 40-45^0\text{C}$. Подобная печь используется для прокали сырых нефтяных коксов.

Образцы 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 навеской массой 2 мг с помощью прибора SPECORD-75 IR в диапазоне частот 400 – 4000 см⁻¹. Указанный диапазон

выбран для обнаружения деформационных и валентных колебаний алифатических и ароматических органических составляющих в составе антрацита [98]. Антрациты месторождения Назарайлок подвержены низкому метаморфизму, поэтому после термообработки должны появляться локализованные π – электроны [121].

При снятии ИК-спектров сырого антрацита месторождения Назарайлок (см. рисунок 2.12) наблюдались полосы поглощения с частотой (ν) 1150, 1500, 2300, 3350 и 3750 см^{-1} . Полоса поглощения 1150 см^{-1} относится к наличию колебания полярной связи С-О или С-О-С. Наличие этой полосы поглощения зависит от структуры имеющегося эфира, например, в алициклических эфирах эта полоса расположена в области 1150-1060 см^{-1} , а у непредельных ароматических эфиров она соответствует области поглощения 1270-1200 см^{-1} . Аминогруппы имеют деформационные колебания в интервале полос поглощения 1650-1580 см^{-1} . Вторичные амины NH-группы имеют полосы поглощения в области 1600-1500 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям [125].

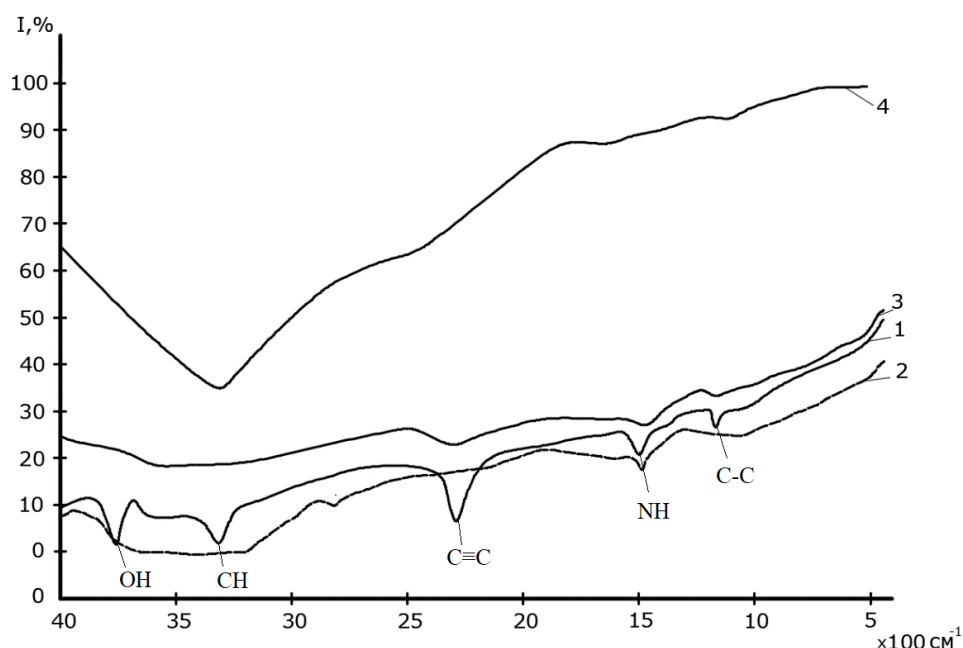


Рисунок 2.12 - ИК-спектры сырого и термообработанного антрацита месторождения Назарайлок (пласт №4): 1- сырой антрацит; 2 - термообработанный при 1000⁰С; 3- термообработанный при 1200⁰С; 4 - термообработанный при 1400⁰С

С введением в молекулу углеводорода тройной связи в колебательных спектрах появляется характерное поглощение в области 2300-2100 см^{-1} (алкины). В ИК-спектрах полоса валентного колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ слабая. 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 см^{-1} .

Для концевой ацетиленовой группы наблюдается узкая полоса поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ в области 3300 см^{-1} . Полосы поглощения в областях 3600-3000 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям ОН-группы в органических соединениях, содержащие кислород. Полоса поглощения 3750 см^{-1} обнаруживалась в антраците с валентными колебаниями О-Н группы, являющимися характеристическими, т.к. принимает участие легкий атом водорода. Эти гидроксильные группы способны образовывать водородные связи и наблюдаются в интервале частот (3600-2500 см^{-1}) [125]. В гидроксилсодержащих органических соединениях обнаружена полоса поглощения, равной 3670-3580 см^{-1} , которая показывает на наличие свободных неассоциированных гидроксильных групп в спиртах и фенолах.

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

Как видно из рисунка 2.12, при температуре 1000-1400 $^{\circ}\text{C}$ на кривых ИК-спектров наблюдается сглаживание пиков, свидетельствующие об исчезновении органических составляющих, особенно при $t=1400^{\circ}\text{C}$ (кривая 4). При этой температуре происходит углефикация антрацита, образовавшийся углерод до 95% (масс) поглощает электромагнитные излучения. Полоса поглощения 3500-3000 см^{-1} (минимум на кривой 4), по-видимому, соответствует образованию водородной связи [133]. Полученные данные сопоставлялись с данными [74].

В низкочастотной области частот наблюдаются четыре полосы поглощений с ν_{max} при 1618, 1480, 972, и 640 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 [125].

2.8. Теплоемкость антрацитов месторождения Назарайлок [14, 29-А]

На территории Республики Таджикистан встречаются практически месторождения всех типов углей от высокосортных антрацитов до простых бурых разновидностей, которые можно использовать в различных технологических производствах и даже получении кокса. Расположение, геологическое происхождение, петрографический состав, тип антрацитов, химический состав, а также их прогнозные и промышленные запасы приведены в монографии [1].

Физико-химические строения и физико-механические свойства антрацитов до и после прокалики, а также потери массы и выход летучих компонентов исследовались авторами [11,39, 95-96, 110-113,126-128 и др.].

Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных превращений как изотропных, так и анизотропных тел. К анизотропным телам относятся антрациты и другие угли. Теплоемкость антрацитов и других углей определялась многими исследователями [129-138], и на его основе рассчитывались термодинамические функции: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Для нас, кроме этих параметров, представляет интерес определение коэффициента теплоотдачи.

Анализ литературы показывает, что самым лучшим методом для изучения теплоемкости считается метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов: исследуемого и эталонного - по закону охлаждения Ньютона-Рихмана [100].

Теплоемкость углей является важной физической характеристикой любого вида угля. Теплоемкость углей различных марок до и после термообработки исследовалась авторами [134-135]. Определение теплоемкости углей в процессе термообработки имеет не только теоретическое, но и практическое значение, особенно при составлении теплового баланса любого теплового агрегата, футерованные материалы которых изготовлены из антрацита.

Агроскин А.А. и Гончаров Е.И. [143-144] предложили методику определения теплоемкостей углей с использованием специального калориметра до температуры нагрева образцов 900-1000К. Ими предложено уравнение для расчета истинной теплоемкости (C_p) образцов, которое имеет вид

$$m \cdot C_p = K \frac{\Delta t}{V} - h, \quad (2.6)$$

где m - масса образца угля, г; K , h -константы калориметра, V - скорость нагрева.

Авторы [136] на основе опытных данных предложили уравнение для расчета удельной теплоемкости антрацита от 0 до 25К при различных содержаниях летучих веществ

$$C_p = (0.170 + 0.0054 \cdot V^c + 0.00061 \cdot t) \cdot 4.1868 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}, \quad (2.7)$$

где V^c - содержание летучих компонентов в антраците, %; t - температура.

Данное уравнение выведено для пенсильванских, уэльских и германских антрацитов, и опытные данные хорошо согласуются с теоретическими данными в интервале температур 0-250К.

Как известно, на теплоемкость углей влияет не только выход летучих, но и температура прокалки, влажность, зольность. В силу сложности строения углей (антрацитов), а также степени их метаморфизма зависимость в пределах 0-300К имеет прямую зависимость с определенным углом наклона даже для различного содержания летучих веществ [134-135].

Портер и Тейлор [134] установили зависимость теплоемкости углей от содержания влаги, что этим была доказана теория коллоидного строения угольного вещества. Данная зависимость выражается уравнением вида

$$C_p = \frac{1}{100} [(100 - w^p) \cdot C^c + w^p], \quad (2.8)$$

где C^c -теплоемкость сухого угля, кДж / кг·К; w^p - влажность угля, %.

Найдено, что теплоемкость сухого угля равна 1.213 кДж/кг·К. При влажности угля, например, равной 10%, теплоемкость равняется 1.511 кДж/·К. Отсюда теплоемкость влаги в угле составляет: 1,511-1,213=0,298 кДж/ кг·К.

Гладков Л.И. и Лебедев А.Н. [130], обобщая зависимость теплоемкости углей от различных факторов, предложили следующее уравнение для расчета средней теплоемкости углей (в пределах 24-100К):

$$C_{24-100} = \left[\frac{1}{100} \cdot 0,242 \cdot (1 + 0,008 \cdot V^C \cdot B^C + 0,19A^P + W^P) \right] \cdot 4,1868 \text{ кДж} / \text{кг} \cdot \text{К}, \quad (2.9)$$

где V^C – выход летучих веществ на сухой уголь, %; B^C - содержание органической массы в сыром угле, %; W^P - влажность сырого угля, %; A^P - зольность %.

Таким образом, обобщая литературные данные, уравнение, выведенное авторами [130], которое учитывает большинство факторов (содержание летучих, органической массы, зольность, влажность) зависимости теплоемкости углей в пределах рассматриваемых температур представляется наиболее надежным. Позже данное уравнение было проверено многими исследователями, и были получены удовлетворительные результаты с опытными данными в рассматриваемом интервале температур. Однако при температуре выше 250К наблюдаются существенные расхождения.

Приведенные эмпирические уравнения соответствуют исследованным углям с содержанием золы от 8,55 до 23,30%, выхода летучих от 4,70 до 56,6%. Для антрацитов хорошего качества, в которых зола обычно составляет от 2,5 до 5,0%, а выход летучих от 5,0 до 9,0% эмпирическое уравнение вида (2), показывающее зависимость теплоемкости от других факторов, считается наиболее надежным.

Целью настоящего раздела является исследование теплоемкости антрацита месторождения Назарайлок при термической обработке и нахождение коэффициента теплоотдачи, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в процессе коксования. Получение значений теплоемкости при произвольной температуре для неизвестного материала является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей. Одним из методов является метод сравнения скоростей

охлаждения двух образцов: исследуемого и эталонного - по закону «охлаждения» Ньютона-Рихмана [100].

Исследования температурной зависимости теплоемкости антрацита проводились в режиме «охлаждения» с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot. В качестве эталона использовалась медь марки М00. Параллельно изучались вышеуказанные параметры для заранее прокаленного антрацита при температуре $1100 \pm 25 \text{K}$ во вращающейся промышленной трубчатой печи ОАО «ТАЛКО» [139].

График зависимостей температуры охлаждения образцов от времени приведен на рисунке 2.13. Из рисунка 2.13 видно, что процесс охлаждения для всех образцов достаточно близок друг другу и носит логарифмический характер.

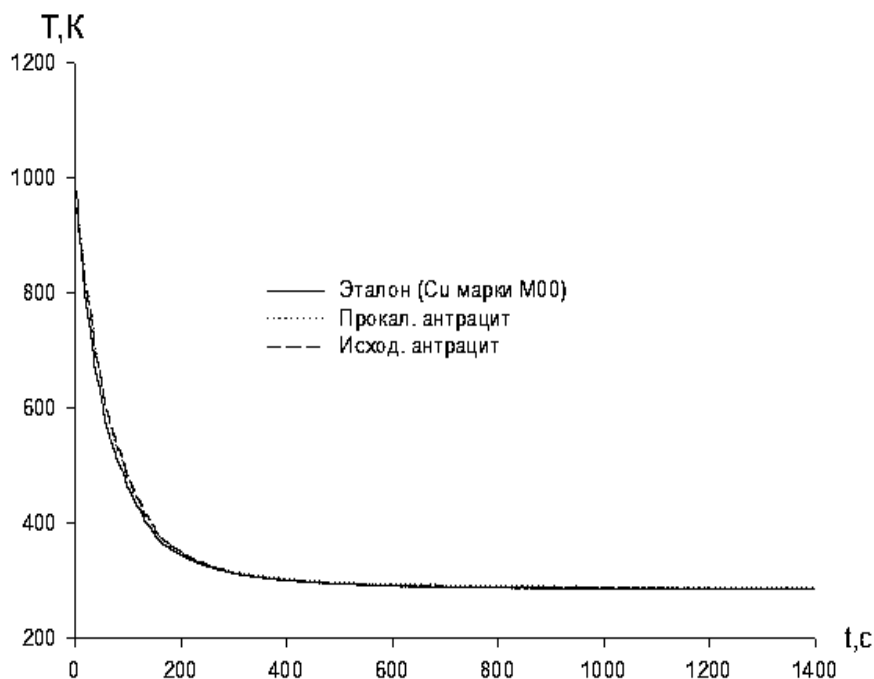


Рисунок 2.13 - Зависимость температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) антрацитов и эталона

Данную зависимость можно выразить уравнением

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}, \quad (2.10)$$

где a , b , p , k -являются эмпирическими коэффициентами. Расчетные значения коэффициентов приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Значение коэффициентов a , b , p , k , ab , pk , в уравнении (2.10) для исходного и заранее прокаленного антрацитов

Наименование образцов	a, K	$b \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	P, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$ab, K c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Эталон (См марки МОО)	652,5522	1,50	315,1655	1,15	9,79	3,61
Прокалённый антрацит	676,8516	1,36	304,9718	0,464	9,21	1,42
Исходный антрацит	662,0032	1,29	300,5304	0,401	8,54	1,21

Как видно из таблицы 2.8, значения коэффициентов для заранее прокаленного антрацита больше по сравнению с исходным антрацитом. В процессе нагрева, когда происходит обезвоживание, выход летучих веществ из состава сырого антрацита, увеличивается процесс углефикации и, когда температура приближается к температуре коксования, значения коэффициентов должны выравниваться. В нашем эксперименте мы не смогли поднять температуру до 1100К (1373⁰К), а ограничились подъемом температуры до 724К (1000⁰К). В противном случае термопары калориметра могли бы из-за интенсивного газовыделения (коксования) выйти из строя. В связи с этим мы воспользуемся эмпирическими коэффициентами, полученными для заранее прокаленного (коксованного) антрацита. Многие эмпирические формулы расчета удельной теплоемкости углей получены до 700К, т.к. до этой температуры можно получить удовлетворительные совпадения опытных и расчетных теплоемкостей.

На рисунке 2.14 приведена скорость охлаждения исследованных образцов от температуры. Как видно из рисунка 2.14, понижение температуры от скорости охлаждения носит почти прямолинейный характер с определенным углом наклона

относительно абсцисс, и при скорости охлаждения $10^0\text{K}/\text{c}$ температура образцов достигает 0^0K .

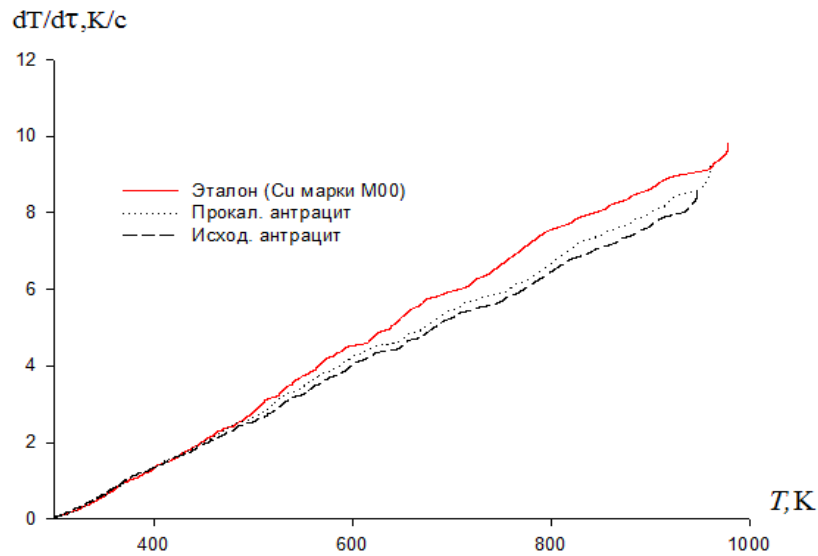


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость охлаждения эталона (Симарки МОО) и антрацитов

На рисунке 2.15 приведена зависимость удельной теплоемкости образцов от температуры.

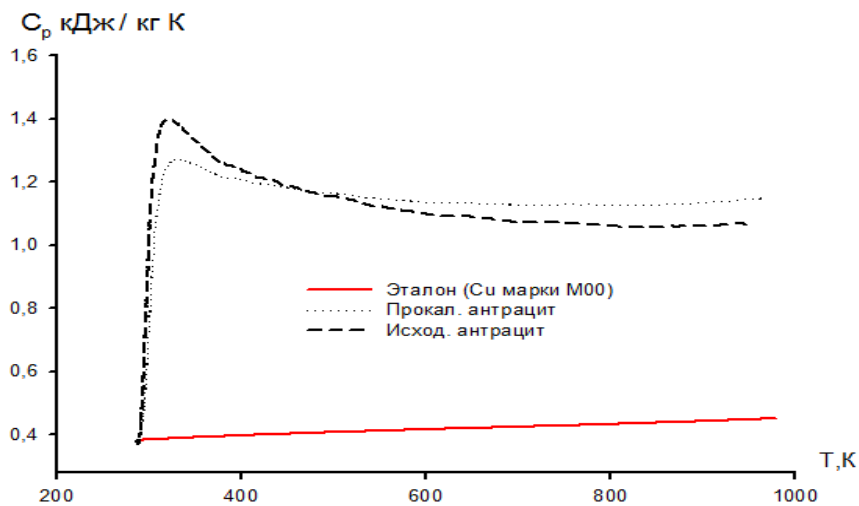


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости эталона и антрацитов

Как видно из рисунка 2.15, при температуре 320^0K удельная теплоемкость сырого антрацита больше ($1.40 \text{ кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}$) по сравнению с заранее прокаленным

антрацитом (1.27 кДж/кг·К). Разница составляет 0.13 кДж/кг·К, что связано с наличием адсорбированной влаги в сыром антраците. Далее по мере повышения температуры, когда влага испаряется, удельные теплоемкости почти выравниваются при температуре 500⁰К, и она в среднем составляет 1.165 кДж/кг·К. При температуре 1000⁰К удельная теплоемкость коксующего антрацита из-за выхода летучих веществ понижается до 1.065 кДж/кг·К., в то время как для заранее прокаленного антрацита она составляет 1.135 кДж/кг·К. Используя уравнение (2.7), можно подчитать удельную теплоемкость антрацита при 900К (1173⁰К).

$$C_p = (0.170 + 0.0054 \cdot 7 + 0.00061 \cdot 900) \cdot 4.1868 = 3,424 \text{ кДж / кг} \cdot \text{К}$$

где число 7 является % выхода летучих веществ из состава антрацита при прокालке. В исходном антраците месторождения Назарайлок содержание компонентов было следующее, % (масс): С-91,5; Н-3,50; О-1,50; N-1,02; S-0,20; зола-2,50; летучие-9,00; объемная плотность – 1400кг/м³.

Как видно из расчета, значение C_p при 900К составляет 3.434 кДж/кг·К, что значительно превышает экспериментальные данные, например, для антрацита донецкого бассейна, которое равняется 1.548 кДж/кг·К [134]. Следует учитывать тот факт, что исследованные донецкие антрациты содержали летучих веществ – 5,02%, золу – 5,60%. Это обстоятельство, безусловно, влияет на теплоемкость угля. Расчетный C_p по уравнению (2.7) при температуре 150К почти совпадает с экспериментальными данными и составляет 1.203 кДж/кг·К.

Таким образом, для составления теплового баланса алюминиевых электролизеров, катодные блоки которых изготовлены из антрацита месторождения Назарайлок, необходимо использовать C_p со средним значением 1.128-1.130 кДж / кг·К в интервале температур 700-900К. В действительности, с целью изготовления катодных блоков в промышленных условиях прокालку антрацита необходимо проводить при температуре 1200-1250К.

Зависимость удельной теплоемкости от температуры выражается четырехчленным уравнением вида

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (2.11)$$

где a , b , c , d , -эмпирические коэффициенты. Для исследованных антрацитов и эталона значения коэффициентов приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов a , b , c , d , в уравнении (2.11) для исходного и заранее прокаленного антрацитов

Наименование образцов	a,К	b	c	d	Коэффициент корреляции R, %
Эталон (Cu марки М00)	324.4543	2,75e-01	-2,87e-04	1,42e-07	1.00
Прокалённый антрацит	1,3237	-8,34e-04	-9,98e-07	8,66e-10	0,94
Исходный антрацит	1,2759	6,37e-06	-2,63e-06	1,62e-09	0,94

На рисунка 2.16 приведена зависимость коэффициента теплоотдачи (α) от температуры (T) для эталона и исследованных антрацитов.

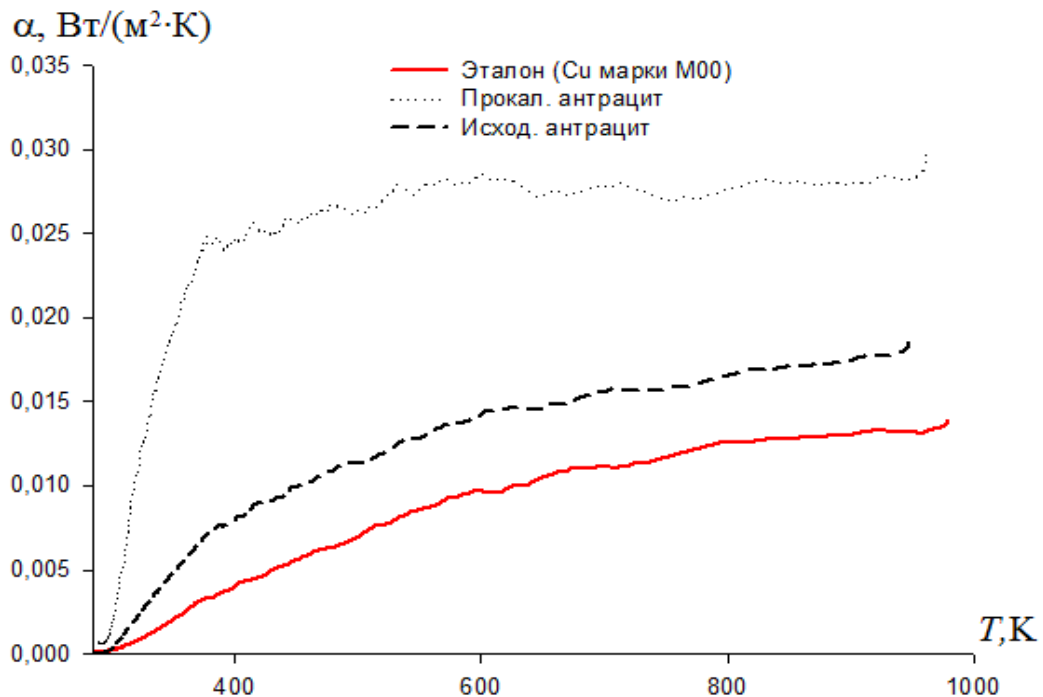


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона и антрацитов

Как видно из рисунка 2.16, коэффициент теплоотдачи заранее прокалённого антрацита гораздо выше по сравнению с сырым антрацитом. Во всех случаях с повышением температуры (α) увеличивается, а затем приобретает постоянные значения. Зависимость α от T носит параболический характер. Однако высокие значения α для заранее прокалённого антрацита связаны с отсутствием в составе угля влаги и летучих веществ. Например, при температуре 800°K коэффициент теплоотдачи заранее прокалённого антрацита составляет $0,027 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$, а не полностью прокалённого антрацита - $0,012 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$. Как уже упоминалось, в производстве углеграфитовых футеровочных блоков используют заранее термообработанный антрацит при $1200\text{-}1250 \text{ К}$. В интервале температур $600\text{-}1000^{\circ}\text{K}$ (α) имеет почти постоянные значения и колеблется в пределах $0.026\text{-}0.028 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$. Для практических расчетов можно использовать (α), равной $0,027 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ [140].

Исследования теплоемкости антрацитов по специальной программе Sigma plot выдали значения термодинамических функций при различных температурах. Температурная зависимость энтальпии ΔH^0 (кДж/кг), энтропии ΔS^0 (кДж/кг·К) и энергии Гиббса ΔG^0 (кДж/кг) для исходного и заранее прокалённого антрацитов приведена в таблице 2.10. Как видно из таблицы 2.10, термодинамические функции обоих антрацитов различны. Это различие объясняется тем, что, когда сырой антрацит нагревается (начинается коксование), уголь освобождается от органических составляющих и влаги. Антрацит по своей структуре приближается к структуре углеграфита; увеличивается процесс углефикации. Вычисленные значения термодинамических функций показывают энергетические затраты на десорбцию воды, выхода летучих веществ, придания антрациту определенной структуры, а также показывают степени метаморфизма угля. Приведенные данные свидетельствуют о низком метаморфизме, который испытывал антрацит месторождения Назарайлок. Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей Украины предложено авторами [137-138].

Таблица 2.10 – Температурная зависимость изменения термодинамических функций антрацитов и эталона [140]

Наименование, образцов	$H^0(T) - H^0(T_0)$ кДж / кг						
	Т.К						
	300	400	500	600	700	800	900
Эталон (Cu марки МОО)	0,711986322	39,8675	80,16671	121,419	163,519	206,4466	250,2666
Прокалённый антрацит	0,001865116	0,096525	0,179061	0,249816	0,249816	0,359947	0,402605
Исходный антрацит	0,002005741	0,104269	0,193355	0,268379	0,329426	0,377555	0,414795
$S^0(T) - S^0(T_0)$ кДж / кг·К							
Эталон (Cu марки МОО)	-0,01033279	0,102223	0,192105	0,267293	0,332174	0,389483	0,441085
Прокалённый антрацит	0,000006296	0,000279	0,00064	0,000593	0,000686	0,000753	0,000803
Исходный антрацит	0,000006717	0,000302	0,000502	0,00064	0,000735	0,0008	0,000845
$G^0(T) - G^0(T_0)$ кДж / кг·К							
Эталон (Cu марки МОО)	3,811822	-1,02179	-15,886	-38,9567	-69,0027	-105,14	-146,71
Прокалённый антрацит	-0,000005	-0,01523	-0,05297	-0,10621	-0,17043	-0,24254	-0,32048
Исходный антрацит	-0,00009	-0,01667	-0,05778	-0,15564	-0,18505	-0,26244	-0,34529

* $T_0 = 298,15$ К

Таким образом, определение теплоемкости анизотропных тел, к примеру, относится антрацит, является сложной и в то же время очень важной научно-технической задачей. Благодаря методу сравнения скоростей охлаждения эталонного и исследуемого образцов определялась зависимость удельной теплоемкости антрацитов от температуры, и далее рассчитывался по специально разработанной программе (Sigma-plot) коэффициент теплоотдачи. Эти параметры могут быть использованы для составления энергетических балансов алюминиевых электролизеров и других тепловых агрегатов, футеровочные блоки которых изготовлены из антрацитов месторождения Назарайлок [140].

2.9. Прочность зёрен антрацита месторождения Назарайлок [31-А]

Для изготовления электродных изделий, набоечных масс на основе антрацита или любого другого кокса прочность зёрен частиц имеет огромное значение. Угольные материалы в сыром или в прокаленном виде имеют определенную дробимость. Для дробления и измельчения углей применяют различные дробилки, чтобы получить материал определенной фракции; от условно нулевой до фракции, имеющей размер +15,0 мм (для изготовления набоечных масс и катодных блоков алюминиевых электролизеров).

Однако в зависимости от петрографического состава, геологического строения, степени метаморфизма частицы антрацита имеют разные прочности (твердости). Прочность зёрен зависит от межмолекулярных сил взаимодействия, которая приравнивается работе разрушения материала. По-видимому, наиболее правильно о прочности кусковых материалов судить, как это предлагает Ребиндер П. А., по величине работы поверхности диспергирования на единицу площади вновь образуемой поверхности, т.е. величине

$$\Pi = \frac{dA}{dS}, \quad (2.12)$$

где dA - работа процесса разрушения хрупкого материала; dS - вновь образовавшаяся поверхность.

Следует отметить, что если частицы угля (антрацита) не будут иметь определенной прочности, изготовить какие-либо электродные изделия невозможно.

Работа разрушения кусковых хрупких материалов может быть подсчитана при сбрасывании груза на испытуемый материал. С 1940 г. Сысковым К.И. [101, 141] в этом направлении были начаты работы, и определялись для некоторых видов углей прочностные показатели зёрен (см. таблицу 2.11).

Таблица 2.11 – Прочность углей полукокса и кокса

Наименование угля	Ситовой состав , мм				Потери, г	S см ²	П, г/см
	5-25	3-5	1-3	0-1			
Бурый уголь (Бабаевское месторождение)	7,58	7,86	5,81	3,64	0,11	762	453
Полукокс из Бабаевского угля	-	5,25	11,09	8,54	0,21	1441	224
Кокс Губахинского коксохимического завода	19,69	2,27	1,46	1,51	0,07	337	1270
Кокс ящичных коксований (уголь шахты им. Сталина)	19,54	1,52	0,97	2,75	0,22	460	835
Прокаленный антрацит месторождения Назарайлок	16,5	3,5	2,5	2,0	0,18	433,5	900

Нами в нашей работе использован метод Сыскова К.И. [99]. Класс зёрен (5-25) тщательно перемешивается и применяется для испытания. Для кокса или антрацита кажущийся удельный вес можно принять равным единице. В этом случае, приняв для классов 5-25, 3-5, 1-3, 0-1 мм значения средних диаметров, соответственно, 15, 4, 2, 0,5 мм, можно определить поверхность (S) по формуле:

$$S=4a_1+15a_2+30a_3+120a_4, \quad (2.13)$$

где a_1, a_2, a_3, a_4 – выход классов кокса в граммах с размером кусков; 5-25, 3-5, 1-3, 0-1 мм.

Прочность зёрен (фракций) определяется по формуле [101]

$$П = \frac{300000}{S - 100}, \quad (2.14)$$

где S - поверхность кусков, см^2 ; 300000- работа разрушения кокса (антрацита), г/см; 100- поверхность испытуемой навески, см^2 .

Для определения прочности берём 25 г навески класса 5-25 мм.

Для прокаленного антрацита после раздавливания получили следующий выход;

$$a_1 = 16,5 \text{ г}; a_2 = 3,5 \text{ г}; a_3 = 2,5 \text{ г}; a_4 = 2 \text{ г}; \quad \text{Отсюда}$$

$$S = 4 \cdot 16,5 + 15 \cdot 3,5 + 30 \cdot 2,5 + 120 \cdot 2 = 433,5 \text{ см}^2,$$

$$\text{отсюда } П = \frac{300000}{433,5 - 100} = 900 \text{ г/см}$$

Таким образом, прочность зёрен антрацита месторождения Назарайлок, термообработанного при 1250К составляет 900г/см. Данная величина характеризует о том, что антрацит месторождения Назарайлок ближе к коксам и вполне пригоден для производства электродных изделий.

2.10. Основные требования к антрациту месторождения Назарайлок при производстве электродных изделий [29-А]

По условиям эксплуатации все углеродистые электродные изделия на основе антрацита делятся на три группы: углеродистые футеровочные огнеупоры, электроды угольные и электродная масса, термографит [43].

Углеродистые блоки для доменных печей, работающих в условиях воздействия жидких и газообразных агрессивных сред при температурах 1400-1700°C, подвергаются абразивному износу.

Подовые блоки алюминиевых электролизеров 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 [43].

В данной работе соответствие антрацита поставленным целям устанавливалось эмпирически, путём испытаний в производственных условиях. Что касается набоечных масс, например, горяченобивной или холоднобивной, для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров, которые испытывают различные нагрузки, прежде всего при нагреве, должны расширяться (усадки не допускаются). В этом случае набоечная масса и подовые блоки создадут монолитность, т.е. из межблочных швов протекать электролит или жидкого алюминия не происходит. Это обстоятельство сильно сказывается на сроке службы электролизеров, необходимо создать объемно-расширяющуюся набоечную массу. Этого можно достичь путем правильного выбора температуры прокатки антрацита, грансостава наполнителя, подбора связующего.

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 к₆), шахты «Красный Партизан» (пласт к₂), вьетнамский антрацит месторождения Ха-Ту (контактный метаморфизм), антрациты российского Донбасса (шахта им. 60-летия Ленинского Комсомола) [11] и антрациты месторождения Назарайлок (самые низкочольные пласты № 4,6), состав и свойства которых приведены в работах [11, 33-46].

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 [128].

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 сырья для производства катодных блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизёров. Сырой антрацит первоначально прокаливался во вращающейся промышленной трубчатой печи ОАО «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 [108]. Методом рентгеноструктурного анализа определялись межплоскостные расстояния (d_{002}), показатель анизотропии (ΔR) и текстура (Т) антрацита. Межплоскостные расстояния находили в соответствии с работами [115-116]. Показатель анизотропии (или анизотропия отражательной способности) определялся согласно работе [128] по уравнению,

$$\Delta R = (r_a - r_c)T, \quad (2.15)$$

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

$$T = (1 - 3/2 \sin^2 \theta), \quad (2.16)$$

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

$$\sin^2 \theta = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta}, \quad (2.17)$$

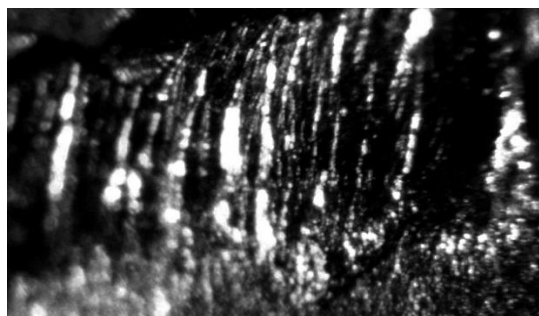
Удельное электросопротивление образцов (в виде порошка) определялось согласно ГОСТ 4668-75. Морфология поверхности антрацитов определялась на микроскопе BM-152SE с боковым освещением при увеличении $\times 450$ раз (рисунок 2.17 a,b,c,d).

На рисунке 2.17 а, б, с, d приведена морфология поверхности антрацита исходного (сырого) и термообработанного при температурах 1000, 1200, 1400, 1700⁰С. Как видно из рисунка 2.17 (а), сырой антрацит имеет слоисто-пластинчатую структуру (прозрачный цвет). По мере термообработки слоистость разрушается и образуются кристаллики небольшого размера (рисунок 2.17, б). При высоких температурах термообработки образовавшиеся кристаллики более мелкозернисты (рисунок 2.17 с, d), наряду с этим наблюдается усадкообразование с появлением трещин, в которых видны тёмные раковины определённой длины [142].

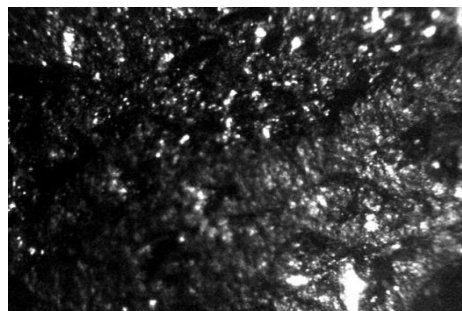
Рассчитанные межплоскостные расстояния и размер кристаллитов в зависимости от температур прокалики приведены в таблице 2.12. Для сравнения приведены аналогичные показатели зарубежных антрацитов.

Из таблицы 2.12 видно, что у антрацита месторождения Назарайлок с увеличением температуры термообработки уменьшается межплоскостное

расстояние, такая же тенденция наблюдается и у других исследованных антрацитов [107].



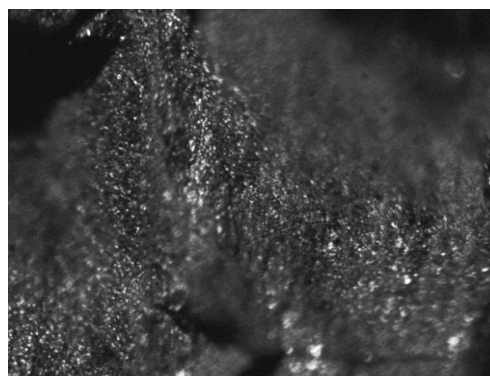
а. Микроструктура исходного антрацита, $\times 450$



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



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



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

Рисунок 2.17- Микроструктура исходного и термообработанного при различных температурах антрацита $\times 450$

Таблица 2.12 - Межплоскостное расстояние у антрацитов при разных температурах термообработки (нм)

Антрациты (витринитовые)	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

На рисунке 2.18 приведена зависимость удельного электросопротивления (ρ) от температуры (t) термообработки антрацитов. Как видно из рисунка 2.18, с

увеличением температуры термообработки до 1400°C 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 $700 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, в то время как у антрацитов донецкого и вьетнамского месторождений оно равно, соответственно, 850 и $900 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$. [142].

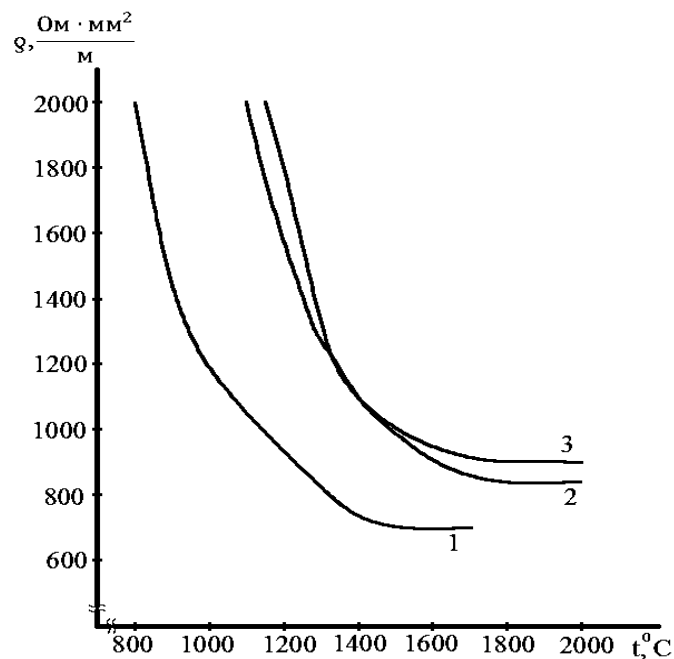


Рисунок 2.18- Зависимость удельного электросопротивления антрацитов от температуры: 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий (шахты № 66-67); 3 - Ха-Ту(Вьетнам)

На рисунке 2.19 показаны зависимости показателя текстуры антрацита Назарайлок от температуры термообработки. Для сравнения приведен показатель текстуры антрацитов донецкого и вьетнамского бассейнов. Как видно из рисунка 2.19, с увеличением температуры показатели текстуры исследуемых антрацитов увеличиваются. 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 2.20, 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 [142].

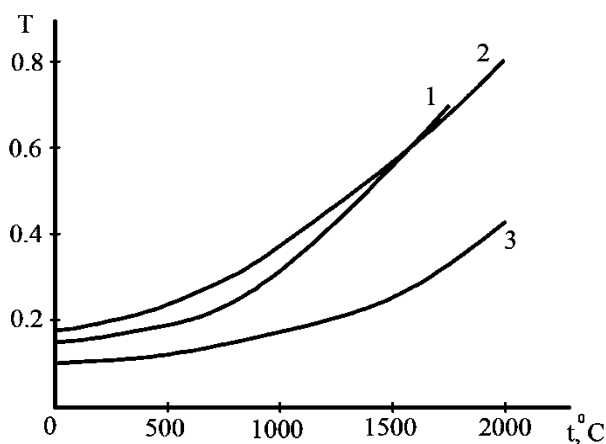


Рисунок 2.19 - Зависимость показателя текстуры (T) антрацитов от температуры (t) их обработки: 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий; 3 - Ха-Ту

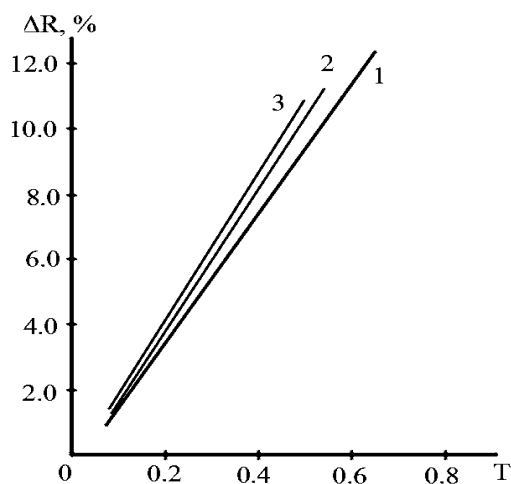


Рисунок 2.20 - Зависимость анизотропии отражательной способности (ΔR) антрацитов от показателя текстуры (T): 1 - Назарайлок; 2 - Донецкий; 3 – Теоретически рассчитанная для графита [142]

2.11. Заключение по второй главе

Разработаны отдельные требования к антрациту месторождения Назарайлок как к сырью для производства катодных блоков, применяемых при футеровке

алюминиевых электролизеров. Определены текстура и анизотропия 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 составляли 38,6%. На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) обнаружены 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.

Исследована 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 определено содержание 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

макропримесисоставляла 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 изучены 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 см^{-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 исчезновение почти всех органических составляющих. Особенно при температуре 1400 $^{\circ}\text{C}$ (кривая 4) происходит углефикация антрацита, и образующийся углерод сильно поглощает электромагнитные излучения, и степень поглощения при частотах 1000-500 см^{-1} составляет около 95%. Следует отметить, что при частотах 3500 – 3000 см^{-1} минимум на кривой (4), по-видимому, соответствует валентному колебанию OH группы, способного образовывать водородные связи. Полученные данные сопоставлялись с данными [74].

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ПОДБОРА РЕЦЕПТУРЫ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАЗАРАЙЛОК

3.1. Общие сведения о свойствах и способах производства

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

Современные тенденции в технологии производства алюминия, характеризующиеся увеличением мощности ванн, привели к новой специфике потребления набивных подовых масс. В соответствии со спросом и ассортиментом подовых футеровочных блоков различными фирмами производятся массы теплопроводные, электропроводные, горяченабивные, холоднабивные, самоотверждающиеся и т.д., каждая из которых предназначена для конкретных типов блоков и способов их монтажа в подине [143].

Необходимо отметить, что ОАО «ТАЛКО» закупал ХНПМ из Донецка (Украина), Новосибирского электродного завода (Россия) и др. стран.

Для того чтобы соответствовать эксплуатационным требованиям по стойкости к воздействию натрия при высокой механической прочности масса должна содержать электрокальцинированные (ЭКА) или термообработанные антрациты (ТА), а также минимальное количество связующего в присутствии спекающих добавок [144].

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

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

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

Каждая фракция играет определенную функцию в формировании структуры материала. При производстве ХНПМ используется несколько фракций; крупные образуют каркас, средние с крупными предотвращают усадку массы при обжиге, но повышают пористость массы в обожженном виде. Поэтому на основе крупных и средних фракций невозможно получить качественные подовые набоечные массы. Исходя из этого, в составе шихты должны добавляться мелкие фракции и связующего. При перемешивании их вместе и проведении обжига можно получить материал с меньшей усадкой, определенной пористостью и без трещинообразования под действием высоких температур.

Следует различать два вида пористости: обычная, являющаяся несквозной - это поры частиц наполнителя, а также капиллярная пористость за счет кокса-связующего. Чем больше размер фракций тем больше пористость, например, на рисунке 3.1 [21] приведенная рецептура подовой массы содержит до 20% крупной фракции. Следует отметить, что когда пористость очень мала изготовленный материал склонен к растрескиванию за счет возникновения внутренних напряжений. Это связано с большим содержанием мелких частиц. Чрезмерная высокая пористость вызывает ухудшение механической прочности подовой массы. Показано, что подовая масса с самым оптимальным значением пористости составляет 20-25%.

Наличие пылевой фракции в составе шихты обеспечивает хорошие

механические и физические характеристики получаемой массы, такие как высокая прочность, меньшее удельное электросопротивление, высокая теплопроводность и другие. Содержание термообработанного тонкого помола антрацита должно составлять в пределах 35-45% в составе шихты и должно соответствовать требованиям, приведенным в таблице 3.1.

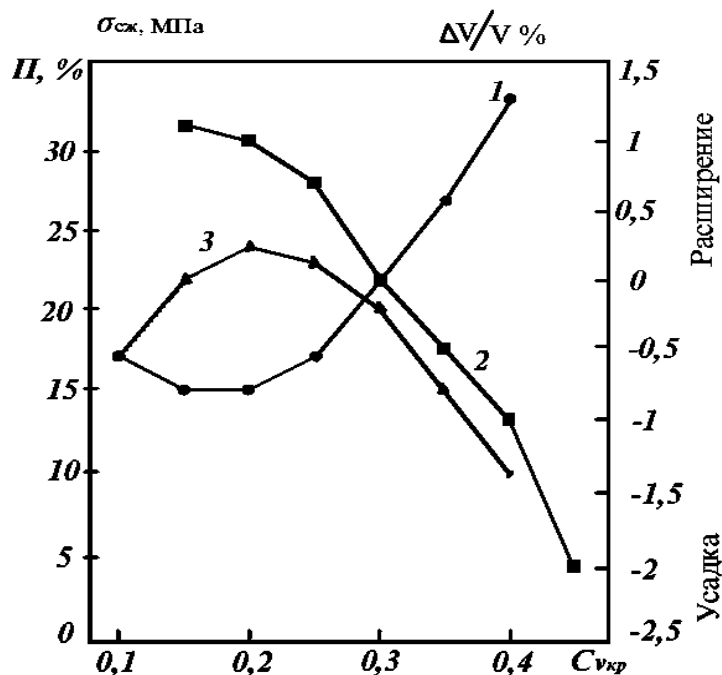


Рисунок 3.1 - Влияние объемной доли крупной фракции $C_{вкр}$ на пористость Π (1), объемные изменения (2) и механическую прочность при сжатии (3) при условии постоянной внешней удельной поверхности шихты

Таблица 3.1 - Гранулометрический состав мелкой фракции наполнителя

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

Как следует из таблицы 3.1, в производстве массы применяют так называемый «грубый» тонкий помол. Он частично снижает плотность укладки при набойке, но позволяет распределить пасту более равномерно среди крупных частиц. Снижение трещинообразования в обожженной массе является важным требованием к качеству материала. При обжиге крупные частицы, которые образуют каркас со связующим, должны образовать компенсирующие усадки, т.е. необходимо создать условия, не вызывающие большие внутренние напряжения за счет расширения. Поэтому подбор рецептуры для изготовления подовой массы с заданными свойствами является главной задачей. Общая удельная поверхность шихты зависит от содержания мелкой фракции. Например, рецептура ХНПМ, изготавливаемая на КрАЗе составляет %: крупная фракция-20; средняя фракция-35-45; мелкая фракция (пылевая)-35-45. Состав шихты-наполнителя состоит из трех фракций.

Подовая масса КрАЗа в необоженном виде имеет кажущуюся плотность, равной 1500 кг/м^3 . Пластичность массы достигается при температуре $25-35^\circ\text{C}$ и считается важным набоечным свойством.

Применяемый сырьевой материал для производства углеродного материала должен сочетать принципы выбора гранулометрического состава со свойствами наполнителя.

На Красноярском алюминиевом заводе в качестве наполнителя для производства ХНПМ используют термоантрацит (ТА) или электрокальцинированный антрацит одинакового грансостава. В этих условиях полученная ХНПМ имеет одинаковую уплотняемость и расширяемость при обжиге, но разным уровнем физико-механических свойств.

В таблице 3.2 приведены основные свойства ХНПМ, полученной на Красноярском алюминиевом заводе [145], с применением ТА и ЭКА. Электрокальцинированный антрацит отличается от термоантрацита наличием в ЭКА графитированной составляющей, образующейся в зоне высокой температуры кальцинатора.

Таким образом, электрокальцинированный антрацит, по сути, состоит из термоантрацита и графитированного составляющего, и доля графитированного в ЭКА составляет в пределах 5-40%. Наполнители на основе ТА и ЭКА различаются характером взаимодействия со спекающей способностью со связующим компонентом, имея различные адсорбционные способности, прочности, пористости и электропроводности. ЭКА в криолит-глиноземном расплаве более стоек, но имеет низкую механическую прочность [145-146].

Таблица 3.2 - Свойства холодноабивной подовой массы КраЗа в зависимости от типа наполнителя

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

Продолжительность между капитальным ремонтом алюминевых электролизёров особенно зависит от конструкции катодного узла ванны, качества монтажа, эксплуатационной стойкости угольных футеровочных материалов, технологии обжига, пуска и эксплуатации электролизёров.

Стойкость углеродистой футеровки определяется качеством углеродистых блоков и межблочных швов. Как показала практика промышленной эксплуатации,

наиболее слабым звеном в углеродистой подине является межблочный шов: по причине его разрушения отключается до 30% электролизёров [146]. Применяемая ранее в СНГ и частично в настоящее время антрацитовая подовая масса перед набивкой в швы разогревается до 160-190°C. В процессе набивки подина электролизёра постепенно остывает; охлаждается и масса, теряя при этом свою пластичность. Качество набивки при этом снижается. Исключить влияние этих факторов можно при использовании массы, не требующей разогрева [147].

Преимущества ХНПМ перед горяченабивной заключается в том, что ХНПМ сохраняет пластических свойств во время набойки. Для персонала важна тот обстоятельство, что в процессе формирования межблочного шва сохраняется благоприятные условия работы. При использовании ХНПМ предварительный разогрев подины не требуется, что приводит к экономии энергоресурсов. В целом повышается надежность эксплуатации электролизеров. В зарубежной практике чаще всего для набойки швов применяют ХНПМ. Качественные характеристики образцов ХНПМ зарубежных компаний приведены в таблице 3.1.

Известно, что ХНПМ не имеет большой срок хранения, обычно составляет от 3 до 4 месяцев. Хранение и транспортировка их осуществляется в контейнерах или в специальных упаковках. ХНПМ имеют относительно не большие механической прочности, для них характерны высокая пористость. Как видно из таблицы 3.1 масса марки TR-IR очевидно из-за долгого хранения (старения) имеет низкие значения прочности. Эксплуатационная стойкость, оцененная по коэффициенту стойкости в криолит-глиноземном расплаве, очень высока для японской массы. Это достигнуто, вероятно, использованием в ее составе в качестве наполнителя электрокальцинированного антрацита ($УЭС=600 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$) и искусственного графита (до 40%) [147]. Авторы изучали свойства подовой массы с целью достижения ее пластичности при температуре набивки $25\pm 10^\circ\text{C}$.

При проведении лабораторных и опытно-промышленных исследований авторы [147] использовали для изготовления холоднабивной массы компаундированное каменноугольное связующее с различными реологическими характеристиками. Известно, что наилучшими пластифицирующими свойствами

из масел каменноугольного происхождения обладает поглотительное масло [147-148], которое и использовалось для получения компаунда со среднетемпературными пеками.

Таблица 3.3 - Физико-механические свойства холоднонабивных масс зарубежных фирм

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

3.2. Методы определения показателей качества ХНПМ

Показатели качества до и после термообработки определялись межгосударственными и отраслевыми стандартами: зола – ГОСТ 11022-95, удельное электросопротивление (УЭС) (порошок) – ГОСТ 4668-75, окисляемость (осыпаемость) – МВИ 055-022-09, механическая прочность – МВИ 055-025-09, истинная плотность – МВИ 055-021-09, пористость – МВИ 055-55-01, 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.

Холоднонабивная подовая масса (ХНПМ) в лабораторных условиях производилась согласно чертежу (установки) АС.7.06.00.000.СБ, разработанной в ОАО «ТАЛКО». Качественные показатели ХНПМ определялись по интегрированной системе менеджмента: уплотняемость, МВИ – 055-55-11, истинная плотность ГОСТ 22-898-78, кажущаяся плотность МВИ – 055-038-10. По истинной (d_u) и кажущейся (d_k) плотностям 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, изменение объема (ΔV) (угар) определялись по

формуле $\Delta V = (V_1 - V) \cdot 100\% / V$, где V_1 - объём обожжённого образца ЖНПМ, V – объём необожжённого образца ХНПМ. Угар образцов ХНПМ можно также определить по изменению массы до и после обжига при 1000°C в течение 12 часов, т.е. $\Delta m = (m_1 - m_2) \cdot 100\% / m_1$, где m_1 - масса образца до обжига, г, m_2 - масса образца после обжига, г.

Реакционная способность образцов ХНПМ определялась в токе CO_2 на установке RDC – 146 и очистном аппарате RDC – 181. Углекислый газ должен соответствовать ГОСТ 8050-85, насыпная плотность - ГОСТ 1690-70, действительная и кажущаяся плотности - ГОСТ 2160-92, ударная прочность – ГОСТ 2128-75.

Результаты анализа даны в % - ах на воздушно – сухое вещество.

3.3. Влияние термообработки на физико-химические и физико-механические свойства антрацитов [1, 6, 20, 25-А]

При термообработке антрацитов повышаются уплотняемость, механическая прочность, истинная плотность, микротвёрдость. Уменьшается удельное электрическое сопротивление, выводятся из состава сырья летучие компоненты, но несколько повышается зольность [10,96, 149-151 и др.]. Следует отметить, что это характерно для всех типов антрацитов. В производстве электродной продукции сырые антрациты не используются, а используются исключительно термически обработанные антрациты. Поэтому их необходимо термически обрабатывать.

В таблице 3.4 приведены основные физико-химические показатели углей различного марочного состава. Как видно из таблицы 3.4, у антрацитов выход летучих веществ (V^r) составляет менее 8,0% (по массе), содержание углерода 91,0% (по массе), теплота сгорания 8100-8750 ккал/кг, отражательная способность 2,50-2,60%.

Показатели качества антрацитов до и после термообработки определялись согласно следующим межгосударственным стандартам: зола [152], удельное электрическое сопротивление (УЭС) (порошок) [153], окисляемость (осыпаемость) - [154], механическая прочность [155], истинная плотность [156], пористость [157],

влага [158], выход летучих веществ [159], сера [160], химический состав золы [161], фракционный состав [162] «Топливо твердое». «Метод фракционного анализа» «Ситовой метод определения гранулометрического состава» [163], реакционную способность определяли согласно [164].

Таблица 3.4 - Основные показатели качества углей различного марочного состава

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

После добычи сырого антрацита его химический состав и свойства усредняются (см. таблицы 3.5) [7, 159-161]. Антрацит месторождения Назарайлок имеет самые низкие содержания золы (2,3%) и серы (0,19%). Антрацит месторождения Назарайлок содержит: летучих -9,0% (масс.), плотность – 1400 кг/м³, отражательная способность – 3,15%. Исходя из этого можно предположить, что антрациты Назарайлока испытывали низкий метаморфизм по сравнению с антрацитом Донецкого и Горловского бассейнов, которые присуще им высокая плотность и малый выход летучих компонентов.

Таблица 3.5 - Химический состав исходных антрацитов различных месторождений и их свойства

Антрациты	Плотность антрацита, кг/м ³	Летучие, мл/л	Содержание, % (вес)						Отражае- льная способно- сть, %	Электросо- противлен- ие, Ом·мм ² /м
			A*	S	C ^r	H ^r	O	N		
Донецк, шахты №№66,67	1660	78	2,9	0,92	92,3	1,87	3,30	0,85	6,10	1,0·10 ⁶
Горловский бассейн (Коливанский фюзенит)	1690	95	3,6	0,22	91,9	1,8	3,70	0,85	4,70	1,0·10 ⁷
Вьетнамский (Ха-ту), контактный метаморфизм, антрацит	1420	280	2,6	0,57	91,0	3,03	2,60	1,00	4,00	
Таджикский антрацит (Назарайлок)	1400	9,0 %	2,3	0,19	91,3	3,5	2,65	1,02	3,85	3,31·10 ⁶
Тоший уголь, фюзонитовый	1410	-	4,8	0,21	88,0	3,40	2,70	2,00	2,00	-

Раньше антрацитов Назарайлока использовался как топливо. В настоящее время он используется как химическое сырьё для производство набоечных масс и электродных изделий. Антрациты как химическое сырьё широко используется в народном хозяйстве. После прокалики из него получают также электродный термоантрацит и углеграфитовых материалов. Хочется отметить, что в мире в последние годы ощущается большая напряженность в поставках антрацита.

Данная напряжённость вызвана тем, что в некоторых странах СНГ произошли истощения некоторых месторождений, кроме того, имеющиеся технологии и техники производства термоантрацита не позволяют определить пригодность антрацитов к использованию в электродной, металлургической,

химической и других отраслях народного хозяйства. Для достижения этой цели необходимо создание научно обоснованного комплекса лабораторных и полупромышленных исследований.

В таблице 3.6 приведены сравнительные качественные показатели антрацитов после термообработки.

Таблица 3.6 - Сравнительная характеристика показателей качества и свойств антрацитов после термообработки

Антрациты	Показатели					
	Содержание золы, %	Содержание серы, %	Удельное электро- сопротивление, Ом·мм ² /м	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Истинная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, кг/см ²
Горловский бассейн	4,60	0,60	2850,0	1540	1780	300,0
Донецкий бассейн	3,00	0,50	1770,0	1450	1800	270,0
Ха-Ту	3,60	0,18	1800,0	-	-	-
Назарайлок	3,22	0,20	1200,0	1420	1750	310,0

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

Известно, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, особенно у

антрацитов Назарайлока и Ха-Ту. Представляет интерес сравнить показатели качества при определенной температуре, например, при температуре 1000 °С (см. таблицу 3.6.).

Как видно из таблицы 3.6, содержание золы, серы, кажущаяся и истинная плотности термообработанных антрацитов Назарайлока меньше по сравнению с антрацитами Горловского и Донецкого бассейнов.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что антрацит месторождения Назарайлок имеет высокое качество и испытывает низкий метаморфизм. Антрациты Украины и России испытывали сильный метаморфизм и, кроме этого, в составе витринита присутствует фюзенит, свидетельствующие о высокой кажущейся и истинной плотностей.

Изменения физико-механических, электрических, физико-химических свойств от температуры термообработки антрацита месторождения Назарайлок приведены на рисунках 3.2-3.7. На рисунках для сравнения приведены аналогичные показатели других антрацитов [165].

Термообработка способствует увеличению истинной плотности и уменьшению УЭС исходного сырья. На первом этапе, до температур 600-800 °С межплоскостное расстояние увеличивается, а при более 1000 °С, наоборот уменьшается. При нагреве в антраците происходит уплотнение органической массы, снижается пористость, выход летучих веществ возрастает. Самая благоприятная температура в пределах 1000-1300 °С способствует формированию структуры антрацита, приводит к упорядочению текстуры. Следует отметить, что угли в том числе антрациты являются анизотропными телами.

На рисунках 3.2. и 3.3. соответственно приведены изменение истинной плотности ($d_{и}$) и УЭС антрацитов разных месторождений. При сравнении, видно, что присутствует общность в геологическом строении, но имеют разные степени метаморфизма. Например, на рисунке 3.2., кривая 1 относится к антрацитом Донецкого бассейна, а кривая 2 к Горловскому бассейну, которые подвергались сильный метаморфизм по сравнению с антрацитом месторождения Назарайлок (кривая 3).

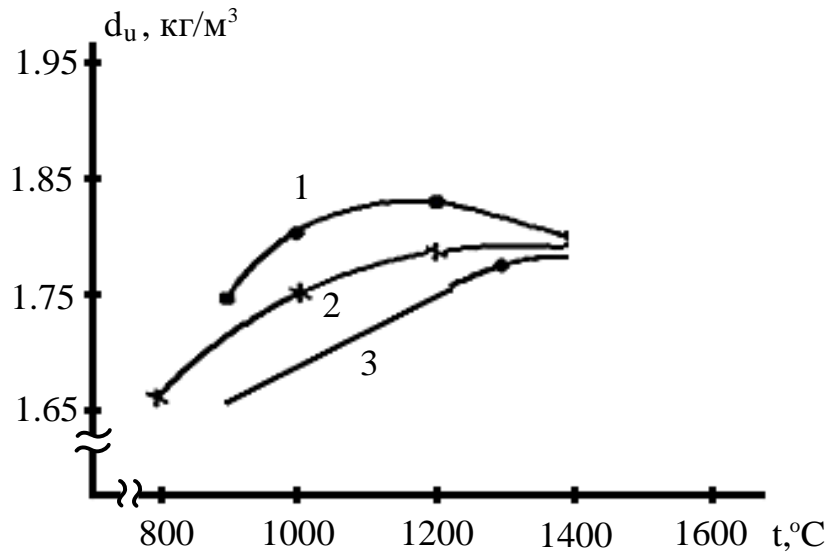


Рисунок 3.2 - Изменение истинной плотности антрацитов в зависимости от температуры обработки: 1 – Донецкого бассейна; 2 - Горловского бассейна; 3 – Назарайлокского бассейна

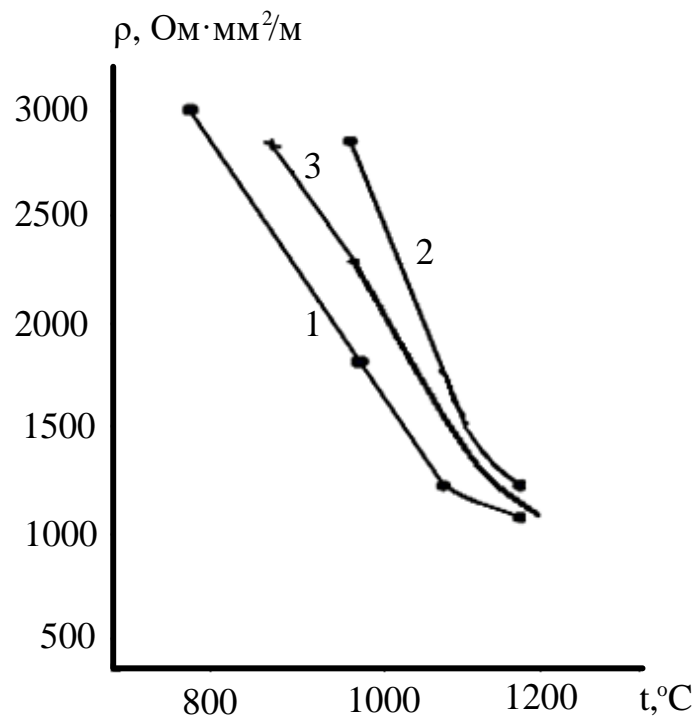


Рисунок 3.3 - Изменение удельного электросопротивления антрацитов в зависимости от температуры обработки: 1 – Донецкий бассейн; 2–Горловский бассейн; 3 – Назарайлокский антрацит

По данным петрографических исследований, антрацит Донецкого бассейна содержит преимущественно компоненты группы витринита (70-80%), антрациты

же Горловского бассейна характеризуются большим содержанием компонентов группы фюзенита (55-60%) [57]. Антрацит Назарайлока принадлежит к группе витринита (~90%) [1] также как и антрациты Донецкого бассейна, но с той разницей, что антрацит Назарайлок образован при относительно низком метаморфизме.

Автором [11] многократно отмечен, что при повышении температуры увеличивается уплотнение межплоскостных слоев, приводящий к увеличению истинной плотности антрацита. Сравнивая антрациты различных месторождений видно, что Донецкий антрацит имеет больше плотности чем Назарайлокский антрацит интервале температур 1300-1500 °С. При температуре больше 1500 °С наблюдается понижение плотности антрацитов Донецкого и Горловского бассейнов.

Антрацит месторождения Назарайлок занимает промежуточное положение между Горловским и Донецким антрацитами. Эти параметры говорят о том, что антрациты месторождения Назарайлок витринизирован и менее метаморфизован. Потому что максимальная плотность подает при температуре 1200°С (см. рисунок 3.3). По величине удельного электросопротивления можно судить о происходящие структурные преобразования. Сырой антрацит до термообработки обладает большой величиной УЭС (см. рисунок 3.3).

Так как обжиг подины алюминиевых электролизеров проводится при температуре до 1000°С, межблочные швы которых набиты ХНПМ, соответственно, изменение УЭС при температуре свыше 1200°С не представляет интереса.

Зависимость выхода летучих веществ от температуры прокалки антрацитов можно иллюстрировать кривыми, приведенными на рисунке 3.4. Кривая 1 соответствует выходу летучих компонентов с антрацита месторождения Назарайлок, а кривая 2-антрациту Горловского бассейна. Интенсивность выделения летучих для антрацита Назарайлока отмечается в интервале температур 800-1000°С, а для Горловского антрацита, наоборот, с ростом температуры выход летучих падает. Выделение летучих с антрацита Назарайлока заканчивается при температуре от 1000 до 1100°С. Для Горловского антрацита при температуре более

1200⁰С остаточная летучесть составляет около 0,5%. Следует отметить, что в состав антрацита Горловского бассейна включен фюзенит, и более метаморфизирован. В интервале температур 800-1000⁰С из состава антрацита Назарайлока выделяются: СН₄, Н₂, СО, СО₂, что подтверждается снятыми ИК-спектрами. Следует отметить, что антрациты российского Донбасса ведут себя аналогично [11].

Для любой угольной продукции, работающей в агрессивной среде, важное значение имеет её стойкость. В кристаллическую решетку углерода внедряются, особенно, легкие щелочные металлы [164]. Поэтому определение химической стойкости проводится в среде углекислого газа (СО₂) при температуре 1000⁰С и будет представлять важную технологическую характеристику сырья.

Как показывают эксперименты, для сырых антрацитов характерна высокая скорость взаимодействия с агрессивными газами, хуже всего наблюдается для Горловского антрацита. Самый лучший показатель химической стойкости достигается при кальцинации антрацита до температуры 1200⁰С (рисунок 3.5, кривая 2). Следует отметить, что антрациты Назарайлока и Донецкого бассейна имеют разный вещественно–петрографический состав, хотя они оба относятся к типу витринита, но антрациты Донецка более метаморфизированы. В силу низкой метаморфизированности антрацит Назарайлока быстрее чувствует воздействие агрессивных газов при относительно низкой температуре (кривая 3). В этом плане антрацит Донецкого бассейна в какой-то мере похож на антрацит Назарайлока. Отличие данного антрацита заключается в присутствии фюзенита в структуре витринита. Данное свойство в любом случае характерно для антрацитов всего метаморфического ряда до 1000-1400⁰С [149].

За реакционную активность углеродного материала приняты значения дифференциальной удельной скорости взаимодействия углерода с двуокисью углерода при определенной постоянной температуре, т.е.

$$K = \frac{\Delta P}{\tau \cdot P}, \quad (2.18)$$

где K – дифференциальная удельная скорость, реакции $\text{мг/г}\cdot\text{с}$; P – масса беззольного карбонизованного остатка, г; ΔP – изменение массы за время τ , мг; τ – время взаимодействия углеродного материала с CO_2 , сек.

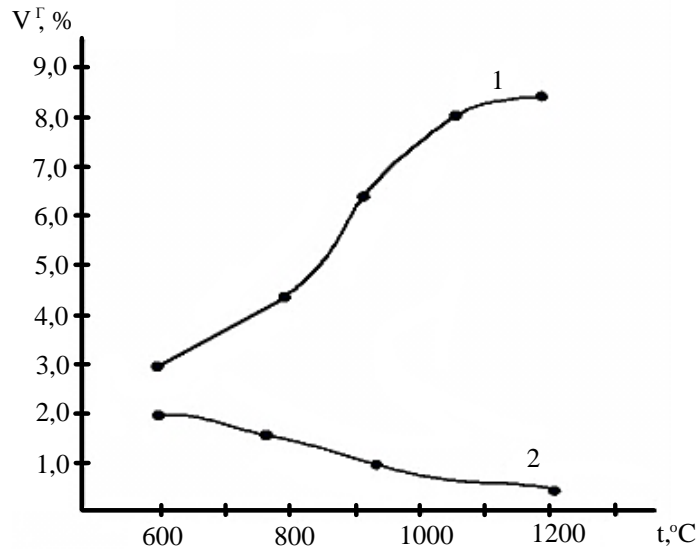


Рисунок 3.4 - Зависимость выхода летучих от температуры прокалки:

1 – Антрацит Назарайлока; 2 – Антрацит Горловского бассейна

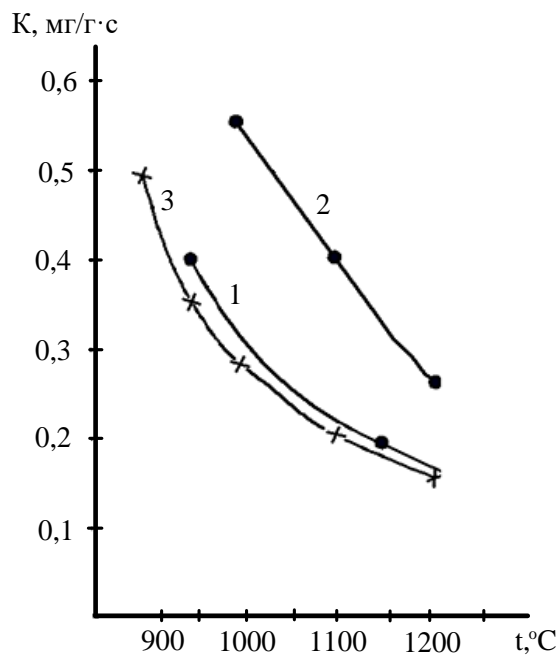


Рисунок 3.5 - Изменение реакционной способности антрацитов в зависимости от температуры обработки: 1.- Донецкий бассейн; 2.- Горловский бассейн; 3.- Назарайлокский бассейн

Высокотемпературная обработка позволяет существенно преобразовать структуру кристаллической решётки углеродного материала. Значительно

уменьшается межплоскостное расстояние, возрастает прочность их связи (рисунок 3.6). Как видно из рисунка 3.6, для антрацитов Донецкого бассейна и антрацита Назарайлока изменение межплоскостного расстояния (d_{002}) от термообработки схожее, что свидетельствует об общности явления метаморфизма, который испытывали эти антрациты по сравнению с антрацитами российского Донбасса (кривые 2,3). Благодаря своей высокой метаморфизированности антрацит российского Донбасса в интервале температур 1000-1700⁰С сохраняет постоянство межплоскостного расстояния или изменяется незначительно. В то время как антрациты Назарайлока и Донецкого бассейна сильно меняют свои межплоскостные расстояния. В интервале температур 1000-1300⁰С антрациты Горловского бассейна сильно изменяют межплоскостное расстояние и далее снижаются плавно до температуры 1600⁰С. Антрациты Горловского бассейна по типу относятся к фюзениту и испытывают высокий метаморфизм.

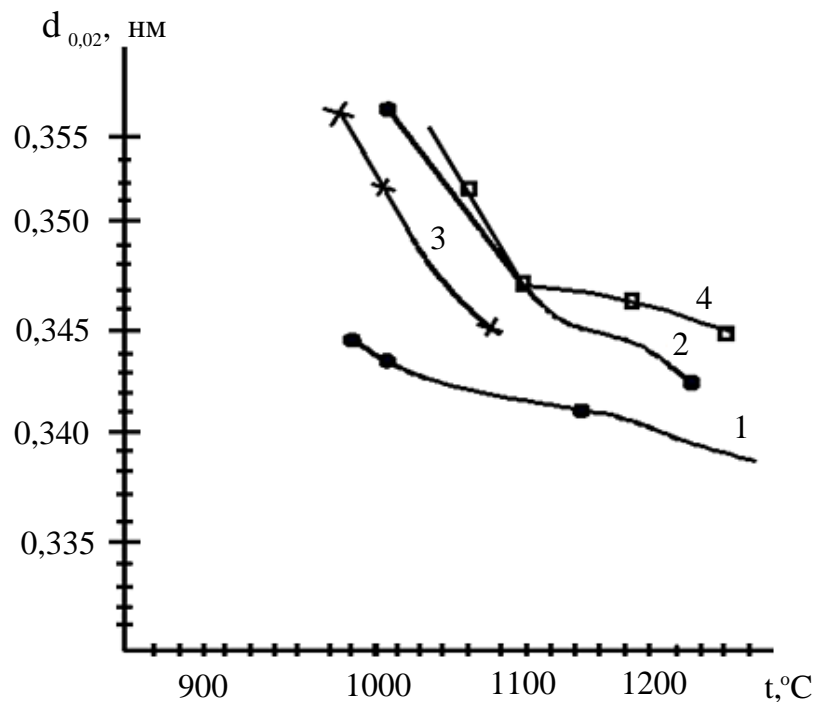


Рисунок 3.6 - Зависимость изменения межплоскостного расстояния d_{002} антрацитов от температуры термообработки: 1. - антрацит российского Донбасса (ш. им. 60-летия Ленинского комсомола); 2- антрацит Донецкого бассейна 3.- антрацит месторождения Назарайлок участок «Шикорхона» 4.- антрацит Горловского бассейна (Россия)

Обычно структура низкометаморфизированных антрацитов при прокатке более склонны к изменению свойств. Это, хорошо видно на примере изменения микротвёрдости (см. рисунок 3.7). До температуры 600⁰С микротвёрдость изменяется плавно и далее резко увеличивается в интервале температур 650-950⁰С. Дальнейшее увеличение температуры снижает микротвёрдость всех рассматриваемых антрацитов. Рассматриваемые антрациты по типу являются витринитами. На рисунке 3.7 (кривая 2) соответствует антрациту российского Донбасса и при 800⁰С имеет большую микротвёрдость по сравнению с другими антрацитами. Это означает, что данный антрацит более метаморфизован. Увеличение температуры при термообработке до 1000⁰С улучшает механические свойства, в частности уменьшает межплоскостное расстояние. Это обстоятельство характерно для всех типов антрацитов. Повышение температуры свыше 1000⁰С снижает микротвёрдость, что связано с усадочными процессами, происходящими в структуре антрацитов [158].

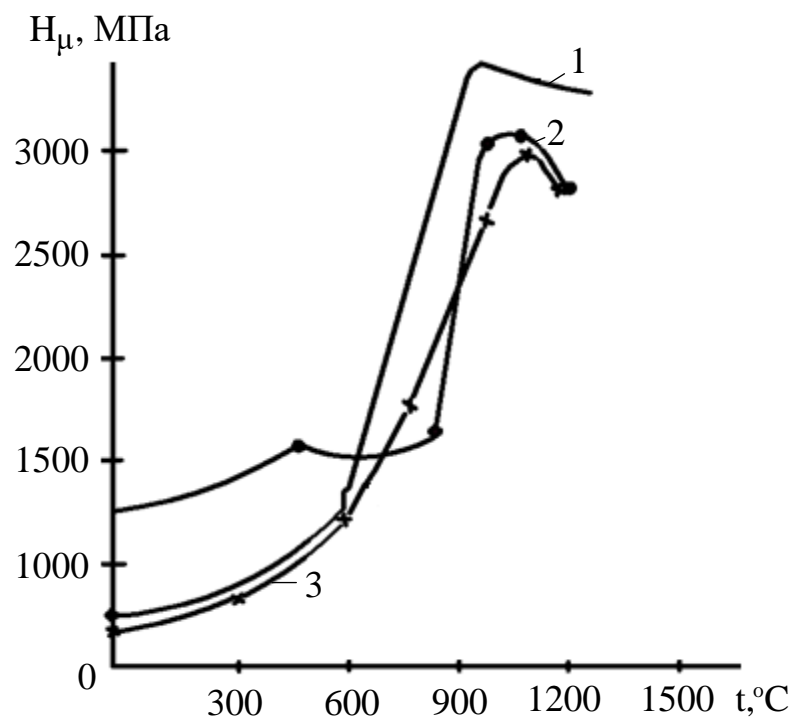


Рисунок 3.7 - Зависимость изменения микротвёрдости антрацитов при термообработке: 1-Донецкий бассейн; 2- российский Донбасс (пласт К₅ ш. им. Ленинского Комсомола); 3 – Назарайлокский бассейн

3.4. Методика приготовления композиционного каменноугольного связующего и холоднонабивной подовой массы [15, 16-А]

Как известно, поглотительные масла полученного на основе каменного угля имеют ряд недостатков: недостаточная стойкость, со временем увеличиваются плотность, вязкость и повышается его температура кипения. Дело в том, что в поглотительные масла растворены смолистые вещества, образующихся в результате полимеризации непредельных соединений.

С практической точки зрения, важной характеристикой поглотительного масла является плотность. Данную зависимость от температуры, например, Украинского поглотительного масла показаны в таблицах 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7 - Зависимость плотности поглотительного масла от температуры

T, °C	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0
ρ , кг/м ³	1075,0	1065,0	1055,0	1045,0	1034,0	1025,0

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

Таблица 3.8 - Зависимость плотности поглотительного масла от температуры

T °C	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0
ρ кг/м ³	1052,0	1048,0	1040,0	1033,0	1025,0	1020,0

В поглотительные масла присутствуют много осадков-примесей. Осадки-примеси при перемешивании и нагревания растворяются, образуют однородную текучую жидкость черного цвета. При отгоне до 300 °C антраценовая фракция (1) содержит до 15% (масс) каменноугольных смол.

Качественные показатели каменноугольного пека и поглотительного масла приведены в главе 1 пункта 1.2. диссертации.

Лабораторная установка (рисунок 3.8) для получения подовой холоднонабивной массы и приготовления композиционного связующего состоит из:

- 1 - рамы;
- 2 - верхнего смесительного барабана с приводом;
- 3 - нижнего смесительного барабана с приводом, состоящим из:
 - а) двигателя;
 - б) редуктора;
 - в) двух муфт;
- 4 - управляющей электроаппаратуры.

Рама представляет собой Г-образный стол, на который крепится все оборудование.

Верхний смесительный барабан служит для получения связующего к подовой массе.

Связующее состоит из каменноугольного пека и поглотительного масла. Связующее получают перемешиванием при температуре 160-180 градусов в течение 40 минут. Общее содержание связующего подбирается экспериментально в зависимости от общего количества требуемой массы. Требования к связующему:

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

коксовый остаток ----- не менее 34%

Соотношение пека к маслу в связующем:

каменноугольный пек -----53 ± 2%

поглотительное масло----- 47 ± 2%

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

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

от 5 до 15 мм

от 1 до 5 мм

от 0,5 до 1мм

от 0,5 и менее

Грансостав мелкой фракции:

+ 0,074 мм	17 – 21%
- 0,074 мм	60 – 66%

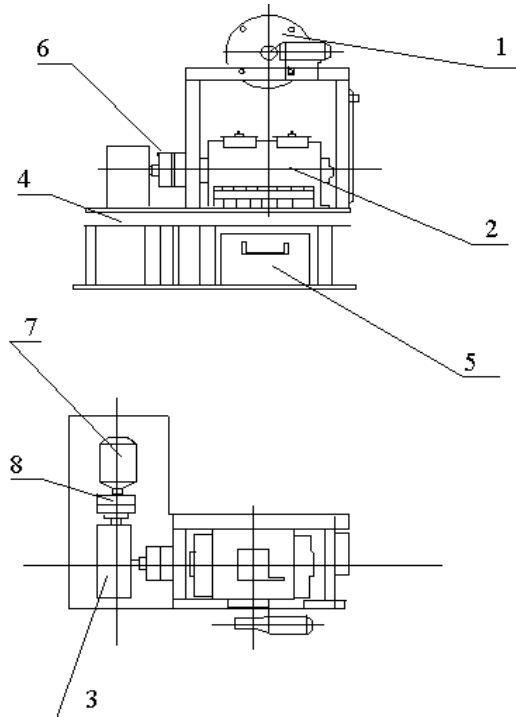


Рисунок 3.8 - Схема лабораторной установки: 1 - верхний смеситель (связующего); 2 - нижний смеситель; 3-редуктор; 4-рама; 5 - ящик; 6 - укрытие муфт; 7 - двигатель; 8 - муфта

3.5. Подбор рецептуры, изучение физико-химических и физико-механических свойств, полученных ХНПМ на пилотной установке

Для отработки оптимального состава шихты, с связующего и технологии получения ХНПМ была использована лабораторная установка типа АС-7.06.00.000 СБ имеющегося в производстве анодов ОАО «ТАЛКО». Благодаря этой установке можно заранее исключить вероятного получения на производстве большого количества бракованной массы. Лабораторная установка рассчитана на получении 10 кг «зеленой» массы и её технические характеристики приведены в таблице 3.9.

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

влажность после сушки, не более ----- 0,5 % масс.
 содержание золы, не более ----- 6,0 % масс.
 истинная плотность, не менее ----- 1740 кг/см³
 содержание серы, не более ----- 1,0 %

Связующее должно удовлетворять следующим требованиям:

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

Таблица 3.9 – Технические характеристики используемого 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	19,3
4ААМ56А4УЗ	1000	1,5	28,7
Редуктор 2Ч80-31,5-2-11-1-УЗ	25	70	19,3

Стойкость углеродистой футеровки определяется качеством углеродистых блоков и набойки межблочных швов. Как показала практика промышленной эксплуатации, наиболее слабым звеном в углеродистой подине является межблочный шов: по причине разрушения его отключаются до 30% электролизёров. До недавнего времени в СНГ антрацитовая подовая масса перед набивкой в швы разогревалась до 160-190⁰С. В процессе набивки подина электролизёра постепенно остывает; охлаждается и масса, теряя свою пластичность. Качество набивки при этом снижается. Исключить влияние этих факторов можно, используя массы, не требующие разогрева.

Применение холоднабивных масс нашло широкое распространение в зарубежной практике, а также у нас в Таджикистане в ОАО«ТАЛКО». До 2003 г. ОАО«ТАЛКО» производило ХНПМ на основе антрацита Донецкого бассейна

Украины. Предлагаемый раздел посвящен получению и изучению свойств подовой массы, полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок Республики Таджикистан с целью достижения её пластичности при температуре набивки $25 \pm 10^\circ\text{C}$.

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

Изучались зависимость уплатняемости ($У$, сек), Пористости ($П$,%), кажущаяся плотности (d_k , кг/м^3), предела прочности на сжатие (σ , кгс/см^2) от содержания пека в связующем, а также от количество вводимого самого связующего в шихте. Этот подход позволяет подбирать оптимальный состав ХНПМ с улучшенными количественными показателями. Шихта (наполнитель) имела следующий гранулометрический состав, %: (-12+5)мм -15, (-5+1)мм-34, (-1+0,15) мм-20, (-0,15+0,074) мм-31. Показатели качества ХНПМ сравнивались с Донецкой ХНПМ. Зависимость показатели качества (σ , $У$, $П$, d_k) от содержания пека в связующем приведены на рисунках 3.9. и 3.10. Как видно из рисунка 3.9, с увеличением содержания пека до определённой величины σ увеличивается, достигая максимума при содержании пека в связующем 55% (по массе), а затем падает (кривые 1, 2). Значение предела прочности на сжатие по абсолютной величине больше по сравнению с Донецким (Украина) антрацитом, который получали ХНПМ (кривая 2). С увеличением содержания пека в связующем уплотняемость возрастает (см. кривые 3.4). Чрезмерное увеличение содержание пека в составе связующего может привести к увеличению «жирности» и вязкости массы и это требует больше времени для трамбовки межблочных швов, который считается нежелательным явлением. Увеличение содержания пека уменьшает пористость (рисунок 3.9, кривые 1, 2) и увеличивается кажущуюся плотность полученной массы. Как видно из приведенных кривых наилучшие показатели

соответствуют содержанию пека в количестве 55% (масс.), а остальное 45%(масс.)составляет поглотительное масло.

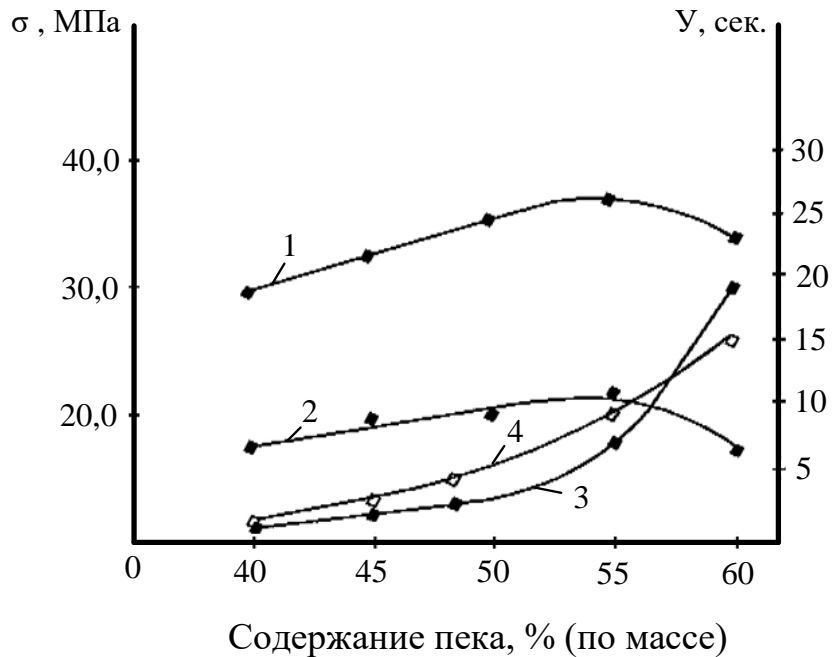


Рисунок 3.9 - Зависимость механической прочности (σ), уплотняемости ($У$) ХНПМ от содержания пека в связующем: 1 – σ (Назарайлок); 2 – σ (Запорожье); 3- $У$ (Запорожье); 4- $У$ (Назарайлок)

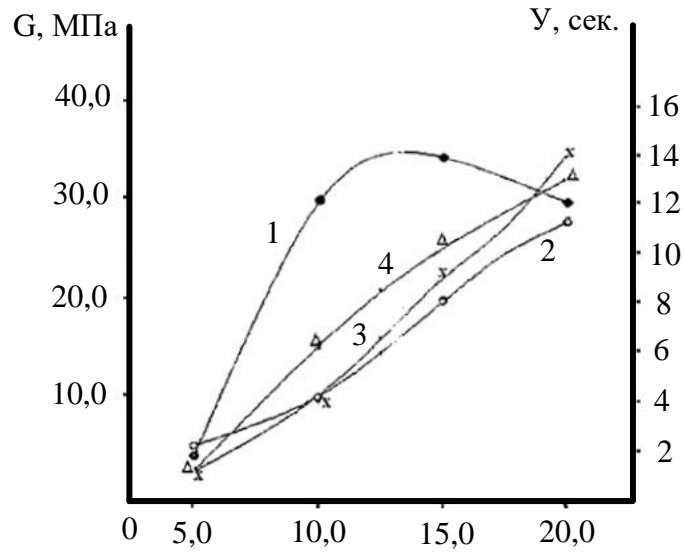


Рисунок 3.10 - Зависимость пористости ($П$) и кажущейся плотности (d_k) ХНПМ от содержания пека в связующем: 1- $П$ (Назарайлок); 2 – $П$ (Запорожье); 3- d_k (Запорожье); 4- d_k (Назарайлок)

На рисунках 3.11 и 3.12 приведены зависимость качественных показателей σ , U , Π , d_k ХНПМ от содержания связующего в составе шихты. С увеличением содержания связующего предел прочности (σ) возрастает и достигает максимума при концентрации 12,5% (масс.) (рисунок 3.11, кривая 1). Дальнейшее увеличение содержания связующего приводит к уменьшению σ . Однако для украинского антрацита (кривая 3) явного максимума предела прочности наблюдается. С ростом концентрации связующего уплотняемость (U) ХНПМ увеличивается почти одинаково (рисунок 3.11, кривые 2, 4) при применении обоих антрацитов. При содержании связующего в количестве 12,5% масс. предел прочности ХНПМ достигает 34 МПа (340 кгс/см²), а уплотняемость - 6 сек (антрацит Назарайлока). Для Донецкого украинского антрацита эти показатели равняются величинам 17,5 МПа (175 кгс/см²) и 8,5 сек. Увеличение концентрации связующего уменьшает пористость ХНПМ (рисунок 3.12, кривые 1,2), а кажущаяся плотность, наоборот, увеличивается (кривые 3,4) для обоих антрацитов. Холоднонабивная подовая масса, полученная на основе антрацита месторождения Назарайлок, имеет наименьшую пористость по сравнению с Донецким, и при концентрации связующего 12,5% (масс.) приведенные показатели, соответственно, равняются 22,0 и 25,0%. С увеличением содержания связующего кажущаяся плотность увеличивается почти одинаково у обоих антрацитов.

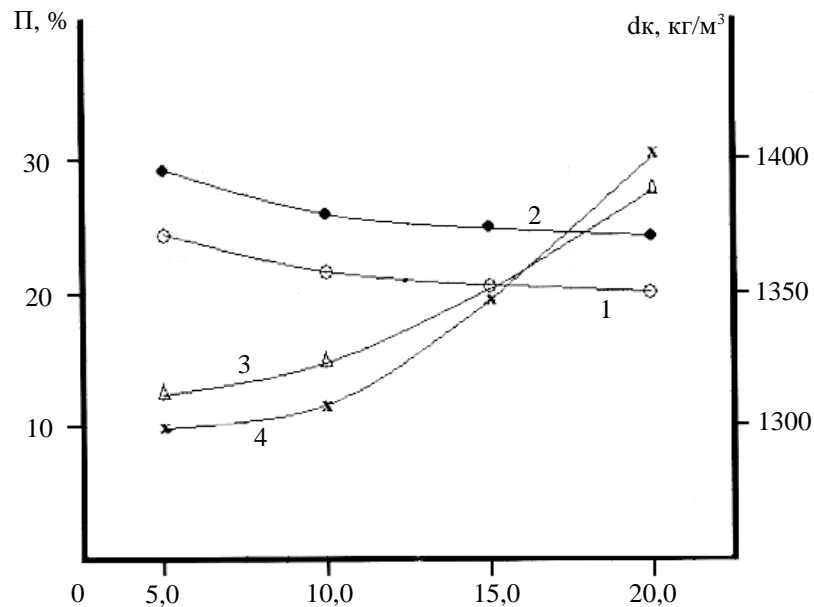
Исследование технико-технологические характеристики ХНПМ являются главными параметрами, определяющими пригодность полученной массы для набойки межблочных швов подины электролизеров. Предел прочности (σ) как основной показатель подбираются другие показатели при заданной концентрации связующего.

Проведенные исследования показывают, что для приготовления связующего необходимо смешивать каменноугольного пека и поглотительного масла в соотношениях (53-55: 47-45)% (масс.). Для производства ХНПМ в шихту необходимо добавить связующего 12-13% (масс.).



Содержание связующего, % (по массе)

Рисунок 3.11 - Зависимость предела прочности ХНПМ на сжатие (G) и уплотняемость (У) от количества связующего: 1,2 - предел прочности массы на сжатие и уплотняемость на основе антрацита Назарайлока; 3,4 - то же самое, соответственно, на основе антрацита Украины



Содержание связующего, % (по массе)

Рисунок 3.12 - Зависимость пористости (П) и кажущейся плотности (dk) ХНПМ от количества связующего: 1, 4 - пористость и кажущаяся плотность массы на основе антрацита Назарайлока; 2, 3 - то же самое, соответственно, на основе антрацита Украины

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

Далее на основе оптимизации количества вводимого связующего подбиралась рецептура сухой шихты (наполнителя) согласно ТИ 48-0126-50-60 - 04. Номера рецептуры и показатели качества полученной ХНПМ приведены в таблице 3.10. Как видно из таблицы 3.10, наиболее лучшие показатели качества ХНПМ имеют рецептуры 3 и 4. Номера рецептов соответствуют различному содержанию фракционного состава в составе сухой шихты, а содержание связующего поддерживалось в пределах 12,5% (по массе).

Таблица 3.10 - Качественные показатели образцов ХНПМ

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

Для сравнения в таблице 3.11 приведены качественные показатели ХНПМ зарубежных стран. Для донецкого антрацита эксперименты проводились аналогично антрациту назарайлокского месторождения.

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

Для ХНПМ имеют важные значения угар, уплотняемость и коэффициент стойкости (K_c). Угары ХНПМ, изготовленные на основе антрацитов Таджикистана и Украины, незначительные (см. таблица 3.11), равняются, соответственно, 0,12 и 0,11%, а уплотняемость в среднем составляет 4-6 сек, что соответствует ТУ-48-013-6-92 (требования ОАО «ТАЛКО»).

Коэффициенты стойкости, определяемые в криолит-глиноземном расплаве, также соизмеримы с другими производителями ХНПМ, исключение составляет значение K_c ХНПМ японской марки TP-IR (таблица 3.12). Масса марки TP-IR имеет низкие значения мехпрочности, что, очевидно, обусловлено превышением срока ее хранения. Эксплуатационная стойкость, оцененная по K_c в криолит-глиноземном расплаве, очень высока для японской массы. Это достигнуто, вероятно, использованием в ее составе в качестве наполнителя электрокальцинированного антрацита ($УЭС\ 600\ Ом\cdot мм^2/м$) и искусственного графита.

В связи с тем, что в производстве углеродной продукции применяются различные сырьевые материалы, необходимо правильно сочетать основные принципы выбора дебета сухой шихты со свойствами наполнителя. Например, рецептура ХНПМ Красноярского алюминиевого завода (КраАЗ) рассчитана на применение в качестве наполнителя термоантрацита (ТА) или электрокальцинированного антрацита (ЭКА) одинакового грансостава. При этом могут быть получены ХНПМ с одинаковой уплотняемостью и расширяющейся структурой при обжиге, но с разным уровнем физико-механических свойств.

Таблица 3.11 - Качественные показатели ХНПМ разных производителей

Показатели качества													
Марка массы, страна	Кажущаяся плотность массы, кг/м ³		Механическая прочность при сжатии, МПа	Пористость, %		Объемное расширение при обжиге, %	Удельное электрическое сопротивление, мкОм м	Потеря массы при обжиге, %	КТР*, X10 ⁻⁶ 1/°C	Коэфф. стойкости (Kc), %	Уплотняемость, сек	Угар, %	Содержание золы, %
	необожженной	обожженной		общая	открытая								
КрАз (Россия) ¹	1540 1500	1410 1340	22.5 15.0	22.5 25.0	18.0	1.5 1.40	74.0 80.0	3.5 9.6	3.4 3.3	-	-	-	8,0 5,0
Carbone Savoie (Франция)	1510	1360	12.0	26.0	20	1.2	60.0	10.7	3.9	-	-	-	4,5
Elkeem Carbon (Норвегия)	1600	1420	17.0	-	20.0	0.15	70.0	10.0	4.0	-	-	-	5,0
F-12SGL Carbon Group	1630	1350	5.0	-	36.0	-	-	11.0	-	-	-	-	0,5
ХНПМ (Таджикистан)	1520	1400	36.8	21.5	17.0	1,45	75.0	8.8	7.9*	5.5	6,0	0,12	3,3
ХНПМ (антрацит Донецка)	1600	1440	31.6	24.0	19.0	1.40	72.0	8.6	6.5*	6.0	4,0	0,11	3,8
ЧССР (МПХ)	-	1490	21.8	23.9	-	-	-	-	-	4.7	-	-	1,5
Япония (TR-IR)	-	1400	8.7	32.8	-	-	-	-	-	22.0	-	-	1,3
ФРГ	-	1390	11.2	24.7	-	-	-	-	-	5.8	-	-	6,0

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

* - коэффициенты термического расширения (КТР) измерялись в интервале температур 20 -500°С

1 - нижняя строка соответствует электрокальцинированному антрациту.

Как видно из таблицы 3.11, механическая прочность ЭКА ниже по сравнению с термоантрацитом (ТА). Это обусловлено, по-видимому, неоднородностью наполнителя, состоящего из двух компонентов: графитированного и термоантрацита. Механическая прочность массы, изготовленной из ТА месторождения Назарайлока, гораздо выше по сравнению с ТА КрАза. По-видимому, это связано с использованием сухой шихты, состоящей из 4-х фракций наполнителя. В КрАзе используется сухая шихта, состоящая из 3-х фракций наполнителя. Использование 4-х фракций обеспечивает, по-видимому, более плотно-упакованную структуру массы. Это видно и по величине общей пористости.

На рисунке 3.13 приведена зависимость выхода летучих веществ от температуры обжига образцов ХНПМ. Кривая 1 соответствует назарайлокскому антрациту, а кривая (2) донецкому антрациту. Как видно из кривых, максимальный выход летучих веществ наблюдается при температуре 900°C и практически заканчивается при температуре 1000°C . Это свидетельствует о том, что обжиг подины алюминиевых электролизёров, набитой ХНПМ, должен заканчиваться при температуре $900-950^{\circ}\text{C}$. Максимальная температура в центре подины электролизёра при завершении обжига должна быть в пределах 950°C .

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

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

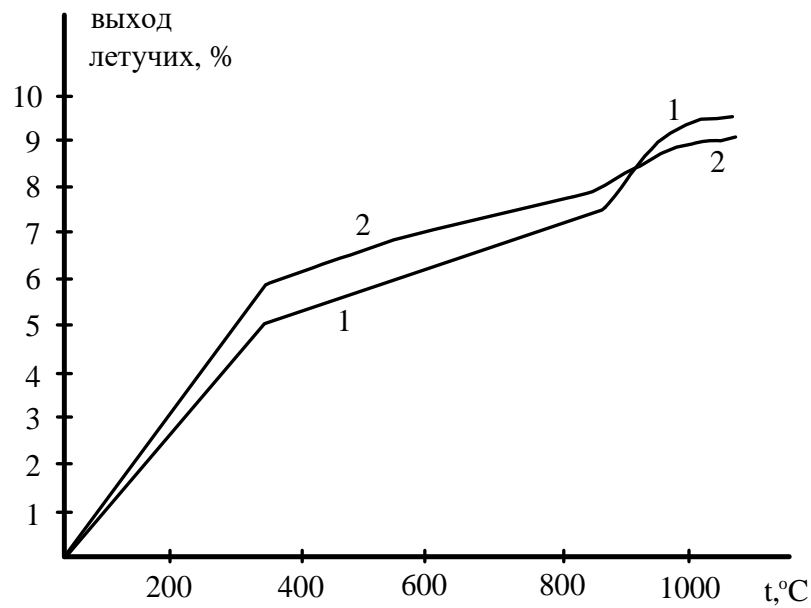


Рисунок 3.13 - Зависимость выхода летучих веществ ХНПМ от температуры обжига: 1 - на основе антрацита месторождения Назарайлок; 2 - на основе антрацита месторождения Донецкого бассейна

Термообработка сырого антрацита осуществлялась в трубчатой барабанной прокалочной печи при температуре 1000-1100°C. Частицы прокаленного антрацита имели следующую размерность (грансостава) %: $\emptyset(12 - 5)$ мм – 49,65; $\emptyset(5 - 1)$ мм – 32; $\emptyset(1 - 0)$ мм – 18,35 ;

Состав сухой шихты, а также связующего менялись в широких пределах. Для комплексного определения физических характеристик лабораторных образцов приготовленная масса прессовалась в глухой матрице при нагрузке 400 кгс/см². Опытные образцы имели высоту 40 и диаметр 60 мм. Далее опытные образцы обжигались в печи сопротивления при температуре 1000°C согласно технологии обжига, и растачивались таблетки размером 20x20 мм. Затем определялись коэффициенты теплопроводности, линейного и объёмного расширения при различных температурах. Найденные физические характеристики приведены в таблице 3.12. Как видно из таблицы 3.12, приведённые параметры соизмеримы с аналогичными показателями подовых блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизёров. Однако коэффициент линейного (или объёмного) расширения ХНПМ почти в два раза больше, чем у подовых блоков.

Это обстоятельство играет важную роль при обжиге подины электролизера в том плане, что полученная подовая масса является почти безудачной.

Таблица 3.12 - Физические характеристики холоднонабивной подовой массы [167]

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

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

Следует отметить, что теплопроводность подовых блоков отличается от теплопроводности ХНПМ. У ХНПМ теплопроводность больше чем подовые блоки. Отличие, по – видимому, сводится к разной технологией их производства. В состав подовых блоков входит графит и блок обжигается при температуре 1200-1250 °С и они имеют совершенную структуру относительно ХНПМ. В состав шихты ХНПМ входит только антрацит. При работе электролизера, на его тепловой баланс ХНПМ сильно не сказывается, т.к общая площадь занимаемой подовой массой при теплообмене составляет почти 6,6% от общей площади которая занимает подина электролизера. По результатам исследований получен малый Патент РТ № Тj802. МПК: С 25 с3/00 [168] и приводится в Приложении.

3.6. Термообработка сырого антрацита в промышленных прокалочных печах

С целью получения ХНПМ промышленным способом необходимо осуществлять прокалку антрацита в промышленных трубчатых прокалочных

печах. Для этой цели использовалась прокалочная печь ОАО «ТАЛКО» с привлечением опытных прокальщиков.

Технологическая схема и применяемая аппаратура прокалики любого углеродного материала с условной зоны прокаливания и температурные профили газового потока (1) и слоя антрацита (2) по длине печи приведены на рисунках 3.14 и 3.15 [169-172].

Исходный антрацит из месторождения Назарайлок поступает на склад (1) (см. рисунок 3.14) прокалочного участка смесильно-прессового цеха (СПЦ) производства анодов (ПА) ОАО «ТАЛКО» на самосвалах и разгружается в специальные приемники – бетонированные траншеи. Для загрузки антрацита в приёмные бункера на складе установлены грейферные краны (2). Из приемного бункера антрацит подается на валковую зубчатую дробилку для предварительного дробления, где большие куски антрацита дробятся до размера 50-80 мм. Элеватором дроблённый антрацит подается в расходные бункера, откуда через загрузочную тещку в «холодный» конец вращающейся печи. Прокалённый антрацит через перегрузочную водоохлаждаемую тещку поступает в холодильник.

Производительность прокалочной печи определяется формулой:

$$Q = \frac{V\mu E\pi D^2}{4}, \quad (2.19)$$

где Q – производительность, т/ч; V – скорость движения антрацита в печи, м/ч; μ – насыпной вес антрацита, т/м³; E – коэффициент заполнения; D – диаметр барабана печи, м.

Скорость движения материала в печи определяется по уравнению

$$V = 105Rntg2\alpha, \quad (2.20)$$

где R – внутренний радиус печи, м; n – число оборотов барабана мин⁻¹; α – угол наклона барабана, град.

Время пребывания материала τ , час, в печи определяется по формуле:

$$\tau = \frac{K_T L}{V}, \quad (2.21)$$

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

При постоянстве D , n , α , K_T и L производительность печи будет зависеть от насыпного веса антрацита и от коэффициента заполнения печи (E).

Оптимальную величину заполнения барабана подбирают таким образом, чтобы углеродный материал при продвижении в зоне прокаливания получил максимум облучения от горящего факела и контактировал с раскаленными газами. Это обстоятельство важно для подбора прокалочной печи. Для длинных печей (40 м и более) при прокаливании углей условно выделяют три зоны термических превращений материала [36] (см. рисунок 3.15).

Как видно из рисунка 3.15, первая зона соответствует сушке и разогреву материала. Сушка и разогрев нефтяных коксов (антрацитов) занимает 0,25-0,50 частей барабана кальцинатора со стороны «холодного» конца, а при нагреве пековых коксов около половины объема печи, т.к. от сгорания летучих компонентов приход тепла крайне мал. В таком участке можно максимально использовать тепло топочных газов. По мере передвижения антрацита (кокса) по этому участку влажность его уменьшается от исходной (1-10%) до нулевой. Вторая зона выделения из антрацита летучих веществ. Эта зона имеет значительную длину при прокаливании. Как видно из рисунка 15, вторая зона ограничена температурами 400-1000⁰С. Скорость выделения летучих веществ в этой зоне хорошо иллюстрируется кривыми на рисунке 3.16.

Скорость выделения летучих компонентов имеет сложную температурную зависимость и наблюдается несколько максимумов скоростей [108]. Первый максимум наблюдается при температуре 100-200⁰С и связан с испарением влаги, которая содержится в сыром антраците, второй - испарением и дококсованием адсорбированных компонентов при 470-500⁰С.

При дальнейшем нагревании материала от 500-550 до 1000⁰С основными компонентами газов являются CH_4 , H_2S , CO_2 , CO , H_2 . Максимумы скоростей их выделения наблюдаются, соответственно, при температуре около 600-750⁰С. Далее

скорость выделения летучих компонентов постепенно падает и при 1000⁰С в основном завершается.

Следует также отметить, что наибольшая усадка соответствует максимуму выделения летучих веществ [166, 173-174].

С целью проведения исследования в промышленном масштабе сырой антрацит был взят с пласта №4 в количестве 200 т и имел следующий усредненный гранулометрический и химический состав, % (по массе):

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

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

Зольность -2,3; S-0,19; C-91,5; H-3,5; N-1,02 летучих -9,0; объемная плотность -1400 кг/м³.

Термообработка исходного антрацита осуществлялась в прокалочной печи ОАО «ТАЛКО» при разных скоростях вращения: 0,70; 1,06; 1,4; 2,10 об/мин. Прокалочная печь имела длину 45 м и диаметром 3 м, угол наклона составлял 1,5⁰. После прокали антрацит в основном имел сферическую форму с частицами разного размера, но не более 20 мм, со следующим грансоставом, %: $\emptyset (12-5)$ мм-49,65; $\emptyset (5-1)$ мм-32,0; $\emptyset (1-0)$ мм -18,35.

В процессе прокали температура горячей зоны печи поднималась выше 1300⁰С. Далее путем регулирования газа температура поддерживалась в пределах 1200-1250⁰С.

В зависимости от скорости вращения печи, при загрузки антрацита 5,5-6,0 т/час в таблице 3.13. приведены УЭС, химический состав и истинную плотность термообработанного антрацита. Видно, что после прокали его удельное электросопротивление в среднем составляло 1216 Ом мм²/м. Параллельно этому резко уменьшается содержание летучих и повышается истинная плотность. Однако, несколько увеличивается содержание золы и уменьшается содержание серы. Последние обстоятельства характерны для всех видов антрацитов.

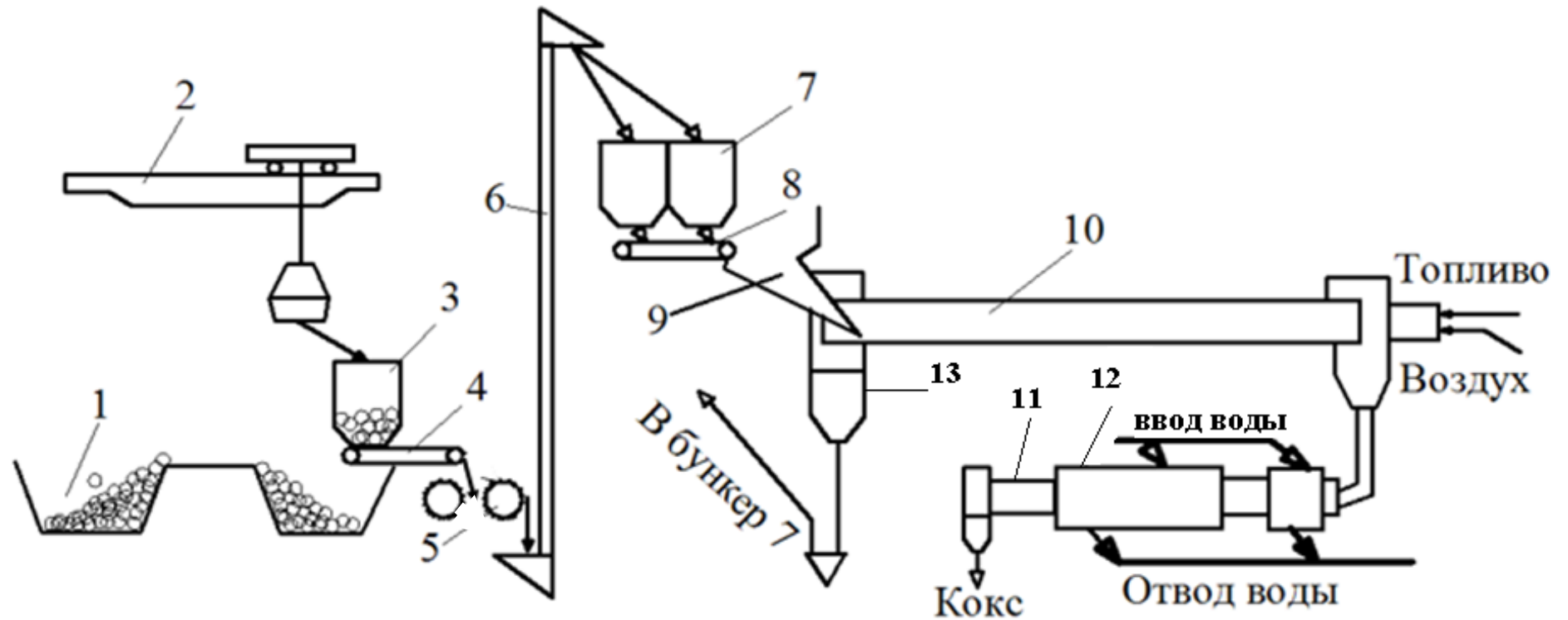


Рисунок 3.14 - Аппаратурно-технологическая схема прокалочного отделения: 1. Склад кокса (антрацита), 2-грейферный кран, 3 - приёмный бункер, 4-питатель, 5 - зубчатая дробилка, 6 - элеватор, 7 - расходные бункера, 8 - питатель, 9 - загрузочная течка, 10 - вращающаяся печь, 11 - холодильник вращающийся, 12 - водяная рубашка, 13 - отходящие газы в котел утилизатор

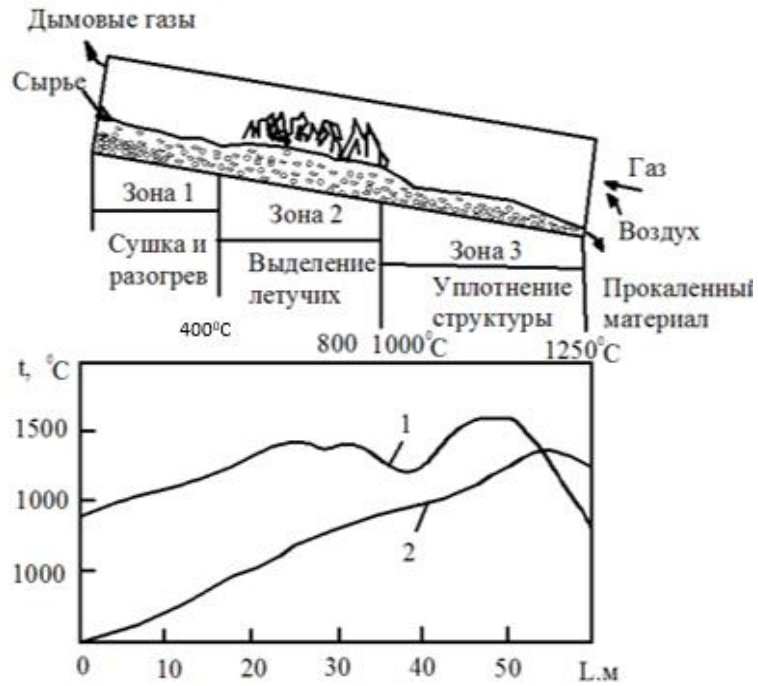


Рисунок 3.15 - Схематическая диаграмма зон прокаливания углеродного сырья и температурные профили газového потока 1 и слоя материала 2 по длине печи

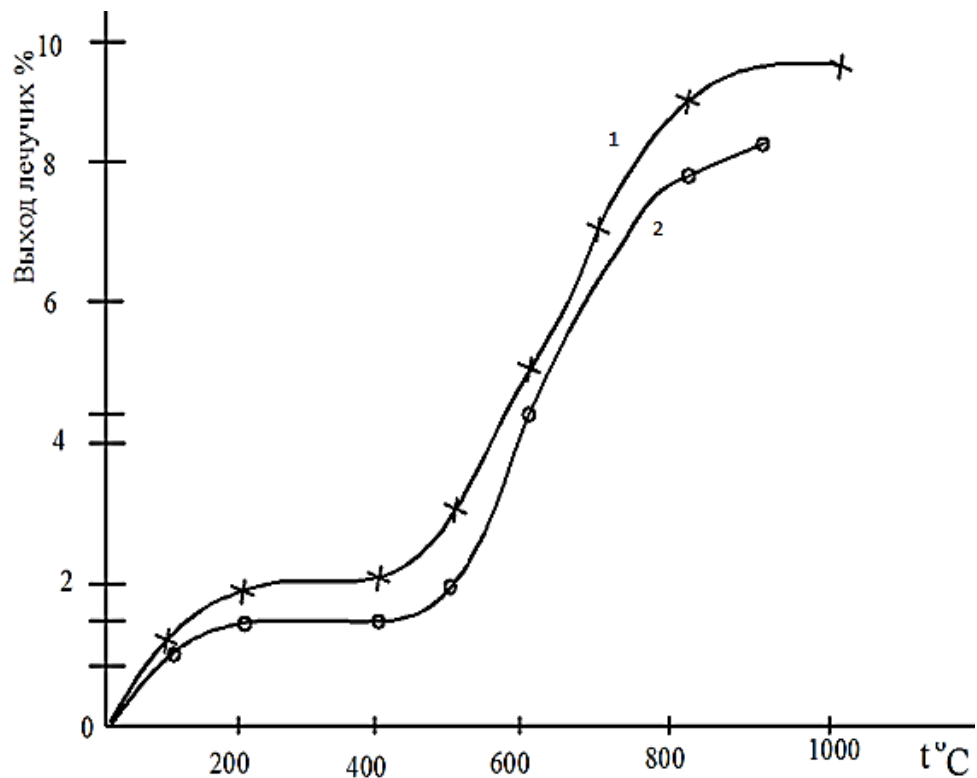


Рисунок 3.16 - Кривые зависимости выхода летучих веществ от температуры: 1 - антрацит Назарайлока; 2- антрацит Ха-Ту

Таблица 3.13 - Зависимость показателей качества антрацита месторождения Назарайлок от режима работы прокалочной печи

Скорость вращения печи, об/мин	Температура горячей зоны печи, °С	Температура отходящих газов, °С	УЭС, Ом мм 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

При загрузке сырого антрацита в количестве 5,5-6,0 т/час обеспечиваются наилучшие показатели качества кальцинированного антрацита. Скорость вращения печи должна быть 1,06 об/мин. При этом, температура прокалики должна быть в пределах 1000 – 1100 °С. Такая температура прокалики антрацита достаточна для получения качественной ХНПМ.

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

3.7. Технология промышленного производства холодноабивной подовой массы (ХНПМ) [5, 24, 23-А]

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

Предварительно прокалённый антрацит после охлаждения в холодильнике (11) (см. рисунок 3.17) поступает в размольно-смесительное отделение (СПЦ) (см. рисунок 3.14) прямо в приемный бункер или бункер - накопитель (БН). Далее материал с помощью шенка-дозатора (1) поступает на элеватор (2) и оттуда антрацит попадает в грохот (3). После грохочения материал поступает в сортовые бункеры (4) по фракциям: (-12+5); (-5+1); (1+0,15); (-0,15+0,074) мм. Частицы размером более 12 мм с грохота поступают в бункер (5), и далее посредством шнек-дозатора (6) антрацит измельчается валковой дробилкой (7) и поступает на элеватор (2).

С сортовых бункеров (4) антрацит через дозаторы (8) поступает в шнек предварительного смешивания и нагрева (9) до температуры 60-70⁰С. Образовавшаяся шихта нагревается до температуры 160-170⁰С в шнек-смесителе (10) в течение 10-15 мин и поступает в смеситель «БУСС» (11). Одновременно в смеситель «БУСС» подается предварительно нагретое до температуры 160-170⁰С связующее (пек+поглощающее масло). Рабочее колесо смесителя «БУСС» совершает вращательно-поступательное движение и общее время перемешивания составляет от 8,0 до 10 мин. Перемешивание осуществляется 2-ступенчато. Температура в смесителе «БУСС» во время 1-ой ступени поддерживается в пределах 100-120⁰С. Подовая масса, образовавшаяся после смесителя «БУСС», поступает во вторую ступень смесителя «БУСС», где температура поддерживается в пределах 70-80⁰С. Затем масса попадает в шнековый питатель (12) и далее загружается в специальные контейнеры (13). Контейнеры вывозятся на склад для хранения и отбора проб с целью определения физико-химических и физико-механических свойств на предмет пригодности их в качестве набоечного материала. После чего контейнер с ХНПМ направляется в цех капитального ремонта электролизёров.

Важную роль в получении качественной ХНПМ играет шаровой помол (самая мелкая фракция) с размерами частиц менее 0,074 мм. Такую фракцию удается получить в шаровой мельнице (см. рисунок 3.17.). Технологическая схема

получения шарового помола и её описания приведена в монографии[36]. Такую технологическую схему использует СПЦ ОАО «ТАЛКО».

Представляет интерес кратко рассмотреть технологию изготовления связующего. На рисунке 3.18. приведен общий вид схемы этого процесса, и из которого видно, что этот процесс состоит из участков пекоподготовки и поглотительного масла [175].

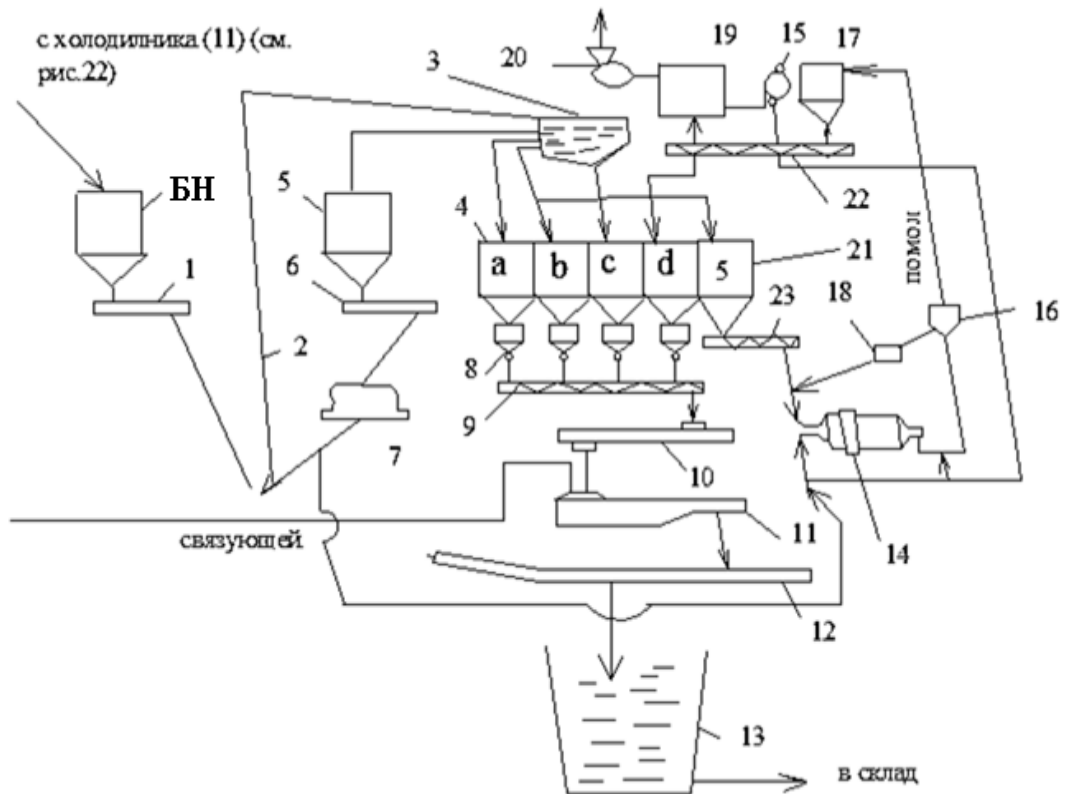
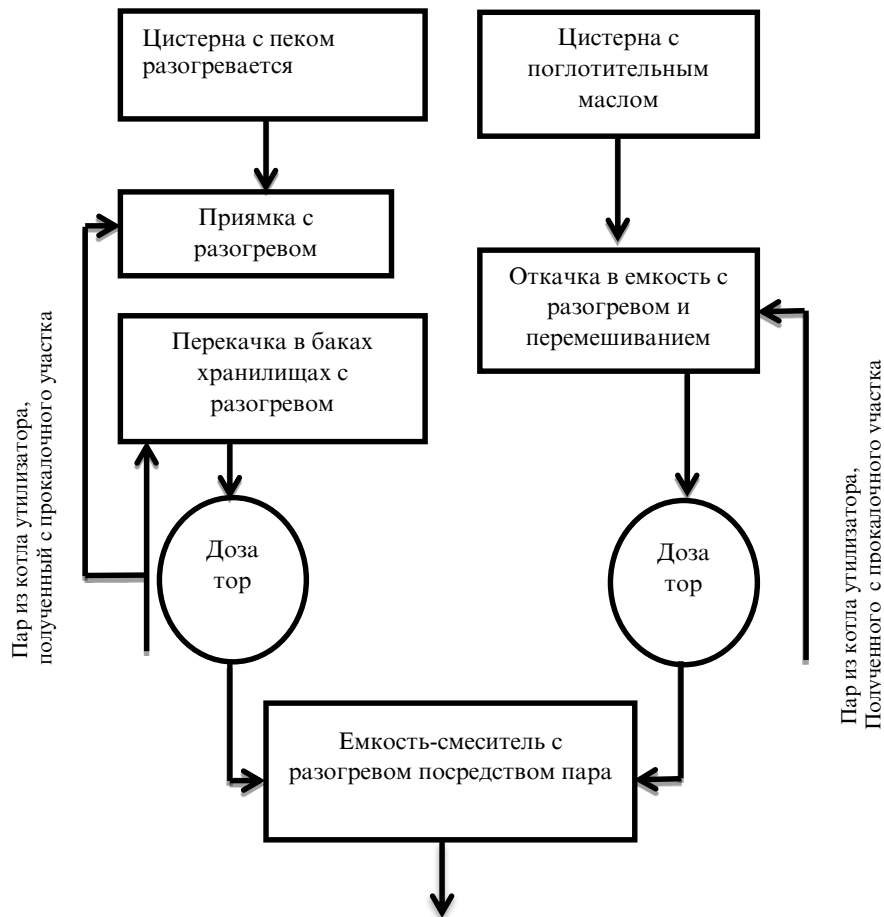


Рисунок 3.17 - Транспортно-технологическая схема отделения производства ХНПМ: БН – бункер накопитель, 1-шнек дозатор, 2-элеватор, 3-грохот, 4-сортовые бункеры, 5-бункеры, 6-шнек-питатель, 7-валковая дробилка, 8-дозаторы сортовых бункеров, 9-шнек предварительного нагрева, 10-шнек-питатель разогрева шихты, 11- смеситель «БУСС», 12-шнек выгрузки подовой массы, 13- контейнер, 14-шаровая мельница, 15 и 20 вентиляторы, 16- сеператор, 17-циклон, 18-измеритель потока, 19-фильтр, 21-отдельный бункер, 22-23 питатели-шнековые

Цистерну с пеком предварительно электрически нагревают до температуры 90°C, который затем перекачивается в приемку. После дополнительного нагрева паром (100-120°C) жидкий пек насосами перекачивают в баки-хранилища. В баках-

хранилищах пек насосами циркулируют и нагревают паром до 170-180°C. После чего сильно жидкотекучий пек в расчётном количестве с помощью насосов подается в емкость-смеситель и одновременно в эту же емкость направляется расчетное количество поглотительного масла с температурой 90-100°C.



Связующее поступает в смеситель БУСС.

Рисунок 3.18 - Технологическая схема подготовки связующего

Далее в емкость-смеситель оба компонента тщательно перемешиваются насосом при температуре 170-180°C. После чего разогретое связующее насосом подается в смеситель «БУСС».

Для получения ХНПМ в производственных условиях необходимо произвести прокалку антрацита также в промышленных условиях. Прокалка сырого антрацита осуществлялась при скорости вращения печи 1,06 об/мин; производительностью 9-10 т/час и температуре в среднем 1000 °С. Из такого прокаленного антрацита и заранее приготовленного связующего получали промышленную ХНПМ.

3.8. Расчет дебета сухой шихты и динамика показателей качества ХНПМ, полученной промышленным способом

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

Содержание связующего (12-13)% состояло из:

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

Температура смешивания пека и поглотительного масла в пределах - 160-180°C. Температура в смесителе «БУСС» при перемешивании шихты со связующим 170 ± 1 °C. Температура ХНПМ в контейнере при заполнении - 70-80°C.

Дебет сухой шихты рассчитывали согласно методикам [176-177], а контроль работы дозаторов по фракциям производился согласно [178].

Расчет дебета сухой шихты в процессе производства ХНПМ приведен в таблице 3.14. Было получено 200 т ХНПМ, которую разместили в контейнерах ёмкостью по 2,5 т каждый. Контроль качества ХНПМ производился в каждом контейнере. Результаты расчетов приведены в таблице 3.15.

Холодонабивная подовая масса (см. таблицу 3.15), заполненная в некоторых контейнерах по механической прочности и уплотняемости не соответствуют нормам, принятым согласно ТИ-48-0126-50-06-04 и [178-179] «Физико-механические показатели качества подовой массы».

Испытания проводились согласно ТУ-48-0132-06-62 [180]. Требования к массе следующие: однородность, без загрязнения и посторонних примесей.

Несоответствие качественных показателей от принятых норм связано с точностью работы дозаторов, несовершенством автоматического контроля за технологическим процессом в производственных условиях, порчей сеток грохота, которая не обеспечивает чистоту фракций при подготовке шихты. Следует отметить, что количество связующего также играет важную роль.

Таблица 3.14 - Расчет дебета сухой шихты для регулирования составов фракции

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

Таблица 3.15 - Динамика производства и анализ ХНПМ, полученной на основе антрацита Назарайлока

№ контейне ра	Мех. прочность, кгс/см ² не < 230	Пористость, 20-25%	Уплотня- емость, сек. 1- 10	Угар, не > 8%	Объемное измени е, 0,5- 3,5%	Зола Не > 6,0%	Кажущаяся плотность, кг/м ³ не < 1350	Истинная плотность, кг/м ³ не < 1750
1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	259	22,2	5				1400	1800
216	274	21,3	12				1400	1780
172	220	20,0	6				1440	1800
71	201	24,0	7				1390	1830
56	232	21,9	4	10,10	2,07	12,63	1390	1780
28	288	21,8	3				1400	1790
234	254	23,5	10				1370	1790
51	258	22,7	11				1390	1800

1	2	3	4	5	6	7	8	9
156	271	21,2	6				1410	1790
76	255	21,8	5	7,30	1,47	7,41	1400	1790
122	250	21,2	4				1410	1790
152	213	26,7	18				1340	1830
55	250	24,1	8				1380	1820
21	176	25,9	9				1400	1890
105	268	22,9	10	5,99	3,19	9,53	1380	1790
222	234	23,2	11				1360	1770
209	230	23,2	8				1390	1810
202	245	22,9	7				1380	1790
18	248	24,0	4				1390	1840
63	240	22,1	15	8,62	1,89	10,20	1410	1810
119	259	23,2	10				1390	1810
123	230	24,6	6				1380	1836
31	268	24,6	9				1410	1870
217	279	24,4	12				1360	1800
340	252	23,9	8	8,00	0,72	10,45	1370	1800
158	298	24,4	7				1360	1800
175	276	23,6	6				1360	1780
191	275	23,4	8				1370	1790
15	302	22,5	12				1410	1820
143	290	22,8	7	8,70	2,60	10,10	1390	1800
82	245	23,2	10				1350	1760
181	212	24,3	8				1370	1810
91	242	22,7	6				1360	1760

Продолжение таблицы 3.15

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

С сортовых бункеров подача материалов определенной фракции, расход связующего для шихтовки производились автоматически, используя программатор WI-930, производимый компанией «KUMERA» (Финляндия и США). Дозировка осуществлялась с точностью 0,5% по каждому материалу.

Согласно ТУ-48-0136-06-92из приготовленных ХНПМ были набиты межблочные швы подины, а также накатаны «подушки» 300 электролизёров.

3.9. Технологические параметры и технико-экономические показатели электролизёров при использовании ХНПМ собственного производства [15-А]

Электролизеры с истекшем сроком службы подвергаются капитальному ремонту. Капитальный ремонт электролизеров осуществляется в цехе капремонта

(ЦКР) алюминиевого завода. После кладки основных компонентов (кладка цоколя, бровки, бортовых блоков, накатка «подушек» и кладки подовых блоков) производится набойка межблочных швов заранее приготовленной холодно-набивной подовой массой.

Прессовка швов производится перфоратором при давлении сжатого воздуха не менее $5,0 \text{ кгс/см}^2$ по слоям (количество слоев составляет от 5 до 7). В зависимости от размера шахты электролизера размеры подовых блоков могут быть разные, особенно по длине. Высота и ширина подовых блоков равняются, соответственно, 400 и 500 мм. В состав шихты для производства подовых блоков добавляют от 30 до 50% (по массе) искусственного графита.

По завершении капитального ремонта катодная часть электролизёра доставляется монтажным краном в электролизный корпус и закрепляется на своем «гнезде». При транспортировке в межблочных швах могут образоваться трещины. Исходя из этого, прямо в электролизном корпусе между межблочных швов набивается последний слой ХНПМ. Таким образом, образуется единая плоскость рабочей поверхности катода, обеспечивая монолитность.

После приема электролизера по Акту подготовливают последний к предварительному обжигу. Обжиг подины осуществляется на коксовом пересыпчном материале крупностью от 1 до 3 мм [4] при толщине слоя 2,5-3,0 см. В качестве пересыпчного материала могут использовать прокаленный антрацит, либо прокаленный нефтяной кокс.

Этот слой обеспечивает равномерное токораспределение по подине, и температура на всех точках будет почти одинаковая. В процессе обжига набитая ХНПМ коксуется и сильно сцепляется с подовыми блоками. Таким образом, на шахту электролизера (на пересыпчном слое) сажают аноды и после начинают обжиг.

Технико-экономические показатели и технологические параметры исследованных электролизёров, подина которых набита ХНПМ, полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок, приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 - Техничко-экономические показатели и технологические параметры электролизёров, подина которых набита ХНПМ, полученной на основе антрацита месторождения Назарайлок

Номер ванны	Срок службы ванны, мес.	Сила тока, кА	Напряжение на ванне, В	Перепад напряжения в подине, В	Выход по току, %	Уровни, см		Производительность в сутки, кг
						Металла	Электрлита	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
101	10,7	173,0	4,20	0,350	86,54	34,0	16,0	1206,7
111	4,2		4,18	0,345	89,71	35,0	16,5	1250,9
108	6,6		4,15	0,342	87,56	33,5	16,8	1220,9
202	3,6	173,0	4,18	0,340	88,63	34,2	16,3	1235,8
211	11,3		4,21	0,350	87,92	33,8	17,6	1225,7
294	6,4		4,20	0,346	86,48	34,0	17,0	1205,8
398	3,5	172,8	4,21	0,350	85,15	33,5	18,8	1185,9
323	4,6		4,22	0,352	86,00	34,5	16,5	1197,8
311	2,4		4,20	0,355	85,65	33,6	17,2	1193,0
404	6,4	172,8	4,18	0,348	90,15	34,0	16,5	1253,5
427	3,2		4,15	0,345	89,25	33,5	17,0	1243,0
482	12,0		4,21	0,351	88,55	34,0	18,7	1233,3
592	7,1	158,0	4,20	0,350	88,00	33,5	17,2	1120,7

Продолжение таблицы 3.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9
518	5,1		4,16	0,348	86,05	33,8	18,9	1095,2
517	6,7		4,22	0,340	87,15	34,0	16,0	1109,2
609	7,1	158,0	4,17	0,346	88,83	34,2	16,3	1148,0
611	5,1		4,25	0,352	90,15	34,5	16,5	1147,4
683	6,7		4,19	0,348	87,56	34,7	17,8	1114,3
790	3,0	157,8	4,22	0,350	89,40	32,8	17,5	1137,0
792	6,9		4,25	0,345	87,45	33,2	16,4	1111,6
716	4,3		4,15	0,340	88,25	34,7	16,5	1122,4
811	3,4	157,8	4,25	0,348	90,05	35,2	15,0	1144,7
828	7,6		4,20	0,360	87,10	34,5	16,2	1107,8
842	8,2		4,18	0,354	88,22	34,0	16,5	1121,8
996	3,5	168,0	4,22	0,352	86,91	33,6	18,8	1176,7
915	6,9		4,20	0,350	89,50	34,0	16,0	1211,9
923	4,6		4,15	0,348	87,30	35,0	16,2	1182,1
1006	3,5	168,0	4,18	0,350	87,8	34,5	18,0	1188,8
1019	7,0		4,21	0,352	88,2	33,8	17,2	1194,3
1022	7,5		4,16	0,360	87,8	35,0	16,5	1188,8

Приведенные данные в таблице 3.16 по обжигу, пуску и эксплуатации алюминиевых электролизеров соответствуют нормам, принятым в технологических инструкциях, работающих на проектных силах тока 160 и 175 кА с обожженными анодами [62].

В таблице 3.16 приведены текущие действительные токи, при которых работали электролизёры. Как видно из таблицы 3.16, перепад напряжения в подине ванн по норме должен быть не более 350 мВ, а на самом деле, для некоторых опытных электролизёров превышает от 2 до 10 мВ. Разница в 2-10 мВ связана с точностью замера и лежит в пределах допуска $\pm 10,0$ мВ.

Согласно проекту ВАМИ для электролизеров С-160 и С-175, работающих с обожженными анодами, предусмотрен средний выход по току в пределах 89,0%, но в некоторых опытных ваннах он составляет ниже, чем в проектных. Это обстоятельство связано с тем, что в течение периода замеров форма рабочего пространства (ФРП) в шахте электролизера ещё не формировалась. С другой стороны, криолитовые отношения (КО) превышали значение 2,9, а по проекту должно быть в пределах 2,6-2,8.

3.10. Заключение по третьей главе

Исследованы физико – химические и физико – механические свойства антрацита до и после термообработки. Антрацит термообрабатывался до 1300⁰С. Определялись удельное электросопротивление, кажущаяся и истинная плотности, механическая прочность, межплоскостное расстояние, выход летучих компонентов, микротвёрдость зёрен антрацита и сравнивались с зарубежными аналогами.

На основе каменноугольного пека и поглотительного масла предложена методика приготовления композиционного связующего, используемого для приготовления холоднанабивной подовой массы. Установлено оптимальное соотношение каменноугольного пека и поглотительного масла в связующем: пека - 53 ±2%, поглотительного масла - 47 ±2% (по массе).

Исследована зависимость плотности свежепоступившего поглотительного масла от температуры. Показано, что перед использованием масло должно перемешиваться в течение 3-х суток при температуре 60 -70⁰С, и при этом его плотность снижается с 1075 кг/м³ до 1025 кг/м³, что благоприятно сказывается на перемешивании пека с поглотительным маслом. Этим обеспечивается хорошая текучесть полученного связующего. Связующее получают перемешиванием при температуре 160 -180⁰С в течение 40-45 мин.

Разработана пилотная установка для получения связующего и ХНПМ. Пилотная установка состоит из верхнего и нижнего барабанов. Нагрев и охлаждение барабанов осуществляются автоматически. В верхнем барабане приготавливается связующее, а в нижнем – ХНПМ. Способ приготовления подовой

массы заключается в том, что в нижний барабан засыпается шихта из бункера и перемешивается при конечной температуре 60⁰С в течение 15 мин, после чего туда при работающем смесителе добавляется связующее.

Подобрана рецептура и комплексно исследованы физико-химические и физико-механические свойства полученных ХНПМ на пилотной установке. Оптимальный состав шихты на основе антрацита был следующий: % \emptyset (-15 + 12) мм – 15; \emptyset (-5 + 1) мм – 34; \emptyset (-1 + 0,15) мм – 20; \emptyset (0,15 + 0,074) мм – 31; количество связующего – 12,5 % (по массе). Показатели качества: $m_{сж} = 368$ кг/см², $d_{и} = 1400$ кг/м³, $d_{ист} = 1760$ кг/м³, пористость (общая) – 21,5%; уплотняемость – 3,0 сек; усадка – 0,12%; объемное изменение – 1,68%. Качественные показатели соответствовали техническим условиям ТУ – 48-0128-50-60-04 «Физико-механические показатели качества подовой массы».

Разработана технология термообработки сырого антрацита в промышленных трубчатых прокаточных печах. Прокалка производилась при разных скоростях вращения печи и количества загрузки материала. Оптимальная скорость вращения печи составляла 1,06 об/мин, а количество загружаемого антрацита в пределах 6-7 т/час. В этих условиях наблюдались наименьшее УЭС, равное 1150 Ом· мм²/ м, и наибольшая истинная плотность -1740 кг/м³.

Промышленное производство ХНПМ осуществлялось на оборудовании смесильно-прессового цеха производства анодов ОАО «ТАЛКО». Состав шихты (наполнителя) и количества связующего подбирался на основе исследований, проводимых в пилотной установке (Глава 3, параграф 3.4). Полученная ХНПМ полностью отвечала требованиям технологической инструкции ТИ -48-0128-50-60-04, используемой в ОАО «ТАЛКО» .

Из полученной ХНПМ были набиты межблочные швы подины алюминиевых электролизеров в количестве 10 ванн, а также накатаны «подушки» 300 электролизеров ОАО «ТАЛКО». Техничко-экономические показатели и технологические параметры опытных ванн были соизмеримы с рядовыми электролизерами и соответствовали технологическим инструкциям по обжигу,

пуску и эксплуатации алюминиевых электролизеров с обожженными анодами, работающими на проектных силах тока 160 и 175 кА.

На основе проведенных экспериментов установлены оптимальная температура термообработки антрацита (1000-1100°C); гранулометрический состав термоантрацита (наполнителя), мас.‰: 14±2 (фракции 12-5 мм), 34±2 (фракции 5-1 мм), 19±2 (фракции 1-0,15 мм), 32±1 (фракции 0,15-0,074 мм) и 23±0,5 (фракции менее 0,074 мм). В композиционном связующем содержание каменноугольного пека равнялось 53-55 мас.‰, а поглотительного масла - 45-47 мас.‰. Содержание связующего на основе композита в ХНПМ составляло в пределах 12-13 мас.‰.

На основе лабораторных исследований в промышленном масштабе было произведено 200 т ХНПМ, которая была расфасована в контейнеры емкостью 2,5 т. С каждого 5-го контейнера производился анализ ХНПМ на физико-механические показатели качества полученной подовой массы, которые соответствовали требованиям ТУ-48-0126-50-06-04. Использование ХНПМ на 19 серийных электролизерах, работающих с обожженными анодами при силе тока 160 и 175 кА, показало, что технологические параметры и технико-экономические показатели электролизеров полностью соответствовали нормативным требованиям.

Экономический эффект капитального ремонта одного электролизера от внедрения ХНПМ на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок на ОАО «ТАЛКО» составил 14783 сомони. Акт прилагается.

Установлено, что антрациты 4 и 6 пластов месторождения Назарайлок вполне пригодны для производства электродных продукций. На разработанный способ приготовления ХНПМ получен малый патент РТ на изобретение (прилагается).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДБОР РЕЦЕПТУРЫ ОБРАЗЦОВ БОРТОВЫХ, ПОДОВЫХ И АНОДНЫХ БЛОКОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

4.1. Прокалка сырого антрацита в лабораторных и промышленных условиях [21-А]

Природный (сырой) антрацит для производства углеграфитовых материалов практически не используется. Для производства электродных изделий необходимо провести кальцинацию при определенных условиях в лабораторной печи сопротивления, а потом в промышленных печах, либо в стационарных, либо во вращающихся трубчатых печах. В промышленных условиях вести прокалку угля в печах сопротивления невозможно из-за небольшого размера, а также нет возможности удалить летучие и смолистые вещества из состава антрацита или любого другого углеродного материала.

Существуют также стационарные вертикальные прокаточные печи, в которых прокалка антрацита происходит за счет сгорания летучих и смолистых компонентов. В Китае созданы такие печи, которые успешно конкурируют с трубчатыми вращающимися прокаточными печами. Эти печи экономичны, т.к. применяемый природный газ используется только для поддержания температуры при необходимости. Например, если фиксированная температура достигнута (1200°C), то газ автоматически отключается (см. рисунок 4.1). Продукты сгорания выбрасываются в атмосферу за счет естественной тяги. Высота дымовой трубы составляет ~ 120 м и производительность таких печей равняется 10-15 т/час. Печь состоит из регулятора расходов, камеры прокатки, холодильника, конвейеров и штуцера подачи природного газа.

В ОАО «Таджикская алюминиевая компания» используется вращающаяся барабанная печь длиной 45 м, внутренним диаметром 3 м и углом наклона барабана $1,5^{\circ}$, производительностью 10-15 т/час. Скорость вращения печи составляет 0,70; 1,06; 1,4; 2,10 об/мин.

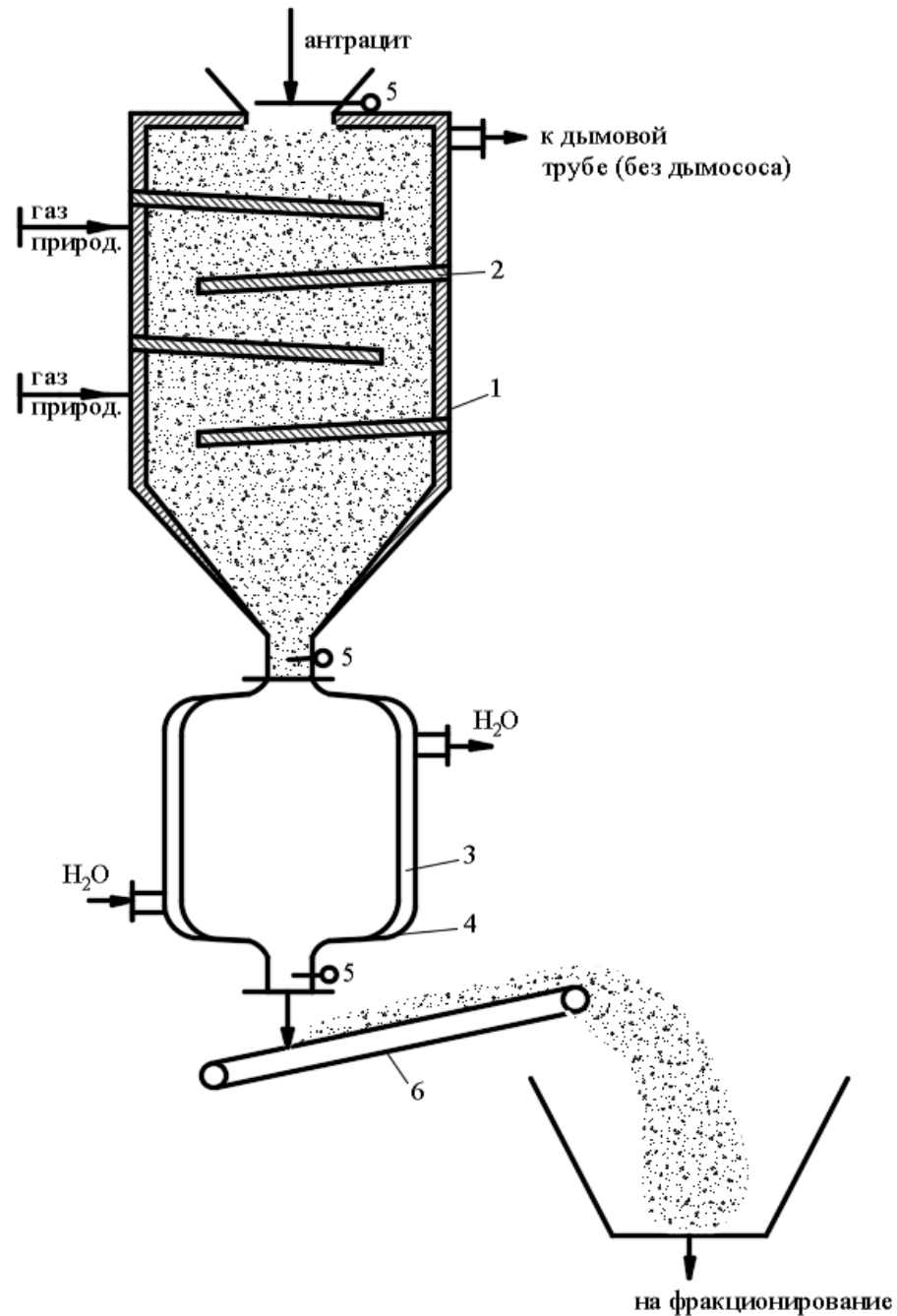


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема осуществления термообработки сырого антрацита в стационарной вертикальной печи (на примере (КНР): 1-печь с футеровкой; 2- полки – перегородки; 3 – водяная рубашка; 4 – холодильник; 5 – регулятор расхода; 6 – конвейер

Аппаратурно-технологическая схема прокаливания антрацита (нефтяного кокса), имеющегося в ОАО «Таджикская алюминиевая компания», приведена на рисунке 3.14 с зонами прокаливания по длине печи и показана на рисунке 3.15. Как видно

из рисунка 3.15, в 1-ой 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 [36, 69]. Подобная вращающаяся барабанная печь используется для прокалики любого углеродного материала [170, 172, 175, 181]. По мере завершения прокалики и охлаждения термообработанный антрацит поступает в дробильно-сортировочный участок (см. глава 3, пункт 3.7.1).

При исследовании использованный сырой антрацит был взят с пласта №4 в количестве 350т и имел следующий гранулометрический и химический состав, % (по массе): $\emptyset > 150$ мм - 11,5; $\emptyset(160-110)$ мм – 13,0; $\emptyset(27-55)$ мм – 14,0; $\emptyset(15 - 23)$ мм – 17,0; $\emptyset(1,0 - 14,0)$ мм – 36,5; $\emptyset < 1,0$ мм - 8,5. С – 92,0; Н – 3,6; N -1,0; летучих -8,5; объемная плотность – 1420 кг/м³; зольность – 2,8.

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

В таблице 4.1 приведены технологические характеристики термообработанного антрацита при различных скоростях вращения барабанной печи при загрузке антрацита в количестве 6,0 – 6,5 т/час.

Таблица 4.1 -Технические показатели антрацита месторождения Назарайлок от различного режима работы прокалочной печи

Скорость вращения печи, об/мин	Температура горячей зоны печи, °С	Температура отходящих газов, °С	УЭС, Ом·м м ² /м	Зола, %	Летучие, %	Сера, %	Истинная плотность, кг/м ³
1	2	3	4	5	6	7	8
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

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8
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 >6,0 0	не норм и- рует ся	не >1,0 0	не<1749

4.2. Влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты (наполнителя) на технические характеристики лабораторных образцов бортовых блоков [10, 16, 26-30-А]

С целью получения однозначных результатов (лабораторных и производственных) прокалка антрацита осуществлялась в промышленной трубчатой вращающейся печи, согласно описанной в главе 3 и показанной на рисунке 3.14. Сортировка фракций прокаленного антрацита производилась в дробильно-сортировочном узле, согласно описанной в главе 3 диссертации.

Фракции размеров (-12+5); (-5+1); (1+0,15) и (0,15+0,0) мм накапливались в соответствующих бункерах. Самая мелкая фракция размером менее 0,074 мм является гарантом получения качественных катодных (бортовых, подовых) блоков, которую получают в шаровой мельнице. Благодаря дробильно-сортировочному участку, имеющемуся в ОАО «ТАЛКО», получали заданный гранулометрический состав.

Следует отметить, что после того как в сортовые бункера накапливался прокаленный антрацит на основе базисного варианта по приготовлению ХНПМ, подбирался гранулометрический состав получения лабораторных образцов бортовых блоков [175, 181-182], только варьировали содержание связующего (пека).

Состав шихты в процентах был: $(-12+5)$ мм-13,0; $(-5+1)$ мм-33,0; $(1+0,15)$ мм-20,0; $(0,15+0,0)$ мм-34,0. Для приготовления опытной партии лабораторных образцов было взято 5 кг «зеленой» массы, чтобы можно было изготовить четыре стержня высотой 200 мм и диаметром 36 мм каждый. Способ изготовления «зеленой» массы в лабораторных условиях приведен в главе 3.

Приготовленные лабораторные стержни (образцы) подвергались прессованию в специальном лабораторном вибропрессе (см. рисунок 4.2) с определенной нагрузкой, амплитудой колебания и определенной выдержкой.

При производстве обожженных анодов, бортовых и подовых блоков, которые изготавливают из углеграфитовых материалов (на основе нефтяных коксов и антрацитов с добавкой графита) с добавкой связующего (пека), возникает вопрос об их стойкости в химически агрессивных средах, которые должны иметь высокие механические показатели. Кроме этого, аноды и подовые блоки должны иметь наименьшее удельное электросопротивление.

Выше отмеченные качества обеспечиваются при определенных условиях (размера зёрен прокаленного кокса, состава шихты, плотноупакованности частиц, равномерного распределения зерен в объеме массы, количества вводимого связующего, размера и глубины образовавшихся пор и др.).

Следует отметить, что при правильном подборе рецептуры шихты (наполнителя) важную роль в создании плотноупакованности структур в теле электродных изделий сыграют условия прессовки. В промышленности, например, в ОАО «ТАЛКО» прессовка анодных масс (с целью получения анодного «зеленого» блока) производится в вибропрессах вакуумных (и, возможно, без вакуума) при весе пуансона 5 тонн, частоте колебания 1400-1500 колеб/мин, амплитуде колебания 6-8 мм, времени прессовки 60-90 сек. Что касается катодных блоков, нагрузка прессования составляет 10-15 тонн в зависимости от размера блоков. При переходе в лабораторных условиях испытываемые образцы анодов и катодных блоков получают из «зеленой» массы прессованием в глухую матрицу, без вибрирования. В таких условиях получаемые лабораторные образцы не отвечают реалиям промышленных условий. Поэтому возникает необходимость

получать лабораторные образцы электродных изделий для изучения дальнейших физико-механических показателей выбропрессованием.

С этой целью нами был сконструирован специальный лабораторный выбропресс, который показан на рисунке 4.2. Этот выбропресс может иммитировать процесс производства электродных изделий в промышленности. Описание данного устройства приведено в [182], и получен малый патент РТ, который прилагается в Приложении.

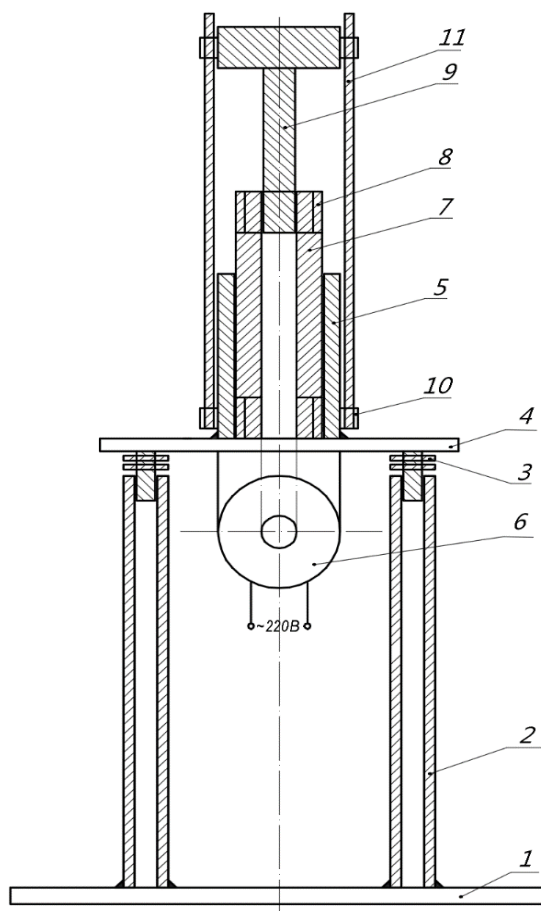


Рисунок 4.2 - Схема лабораторного выбропресса [182]: 1- основание; 2- ножки; 3 - пружина; 4- вибрационный стол; 5 - стакан; 6 - вибратор; 7 - прессформа; 8 - соединительное кольцо ; 9 - пуансон; 10 - ушки ; 11- направляющие стержни

Как известно, достижение высоких показателей качественных технических характеристик любого углеграфитового изделия зависит от правильного подбора

(оптимального состава «зеленой» массы) состава шихты (наполнителя) и качества вводимого связующего (пека).

С этой целью изучалась зависимость физико-химических и прочностных характеристик ($\sigma_{сж}$, МПа), ($\sigma_{изг}$, МПа), (ПО, %), (d_k , кг/м³), (d_u , кг/м³) и УЭС от содержания связующего в составе шихты. Грансостав шихты подбирался и приведен в [127, 183].

Зависимость указанных технических характеристик от содержания связующего в составе шихты приведена на рисунках 4.3, 4.4, и 4.5. С увеличением содержания связующего $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ возрастают до определенного значения, далее уменьшаются (см. рисунок 4.3). Когда содержание пека достигает 18,0% (по массе), обеспечивается максимальное значение предела прочности на сжатие. Подобная картина наблюдается с изменением $\sigma_{изг}$. Увеличение содержания связующего свыше 20% в составе шихты приводит к уменьшению $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$, возрастанию внутреннего напряжения, теряется упругость. Все это приводит к ухудшению технических характеристик электродного изделия.

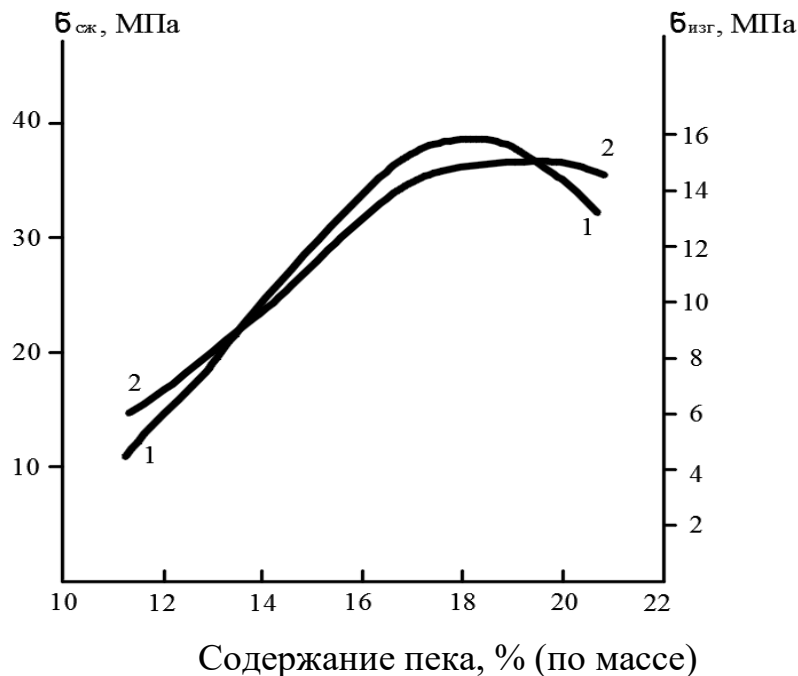


Рисунок 4.3 - Зависимость предела прочности на сжатие ($b_{сж}$) и предела прочности на изгиб ($b_{изг}$) от количества связующего (пека): 1- предел прочности на сжатие; 2- предел прочности на изгиб

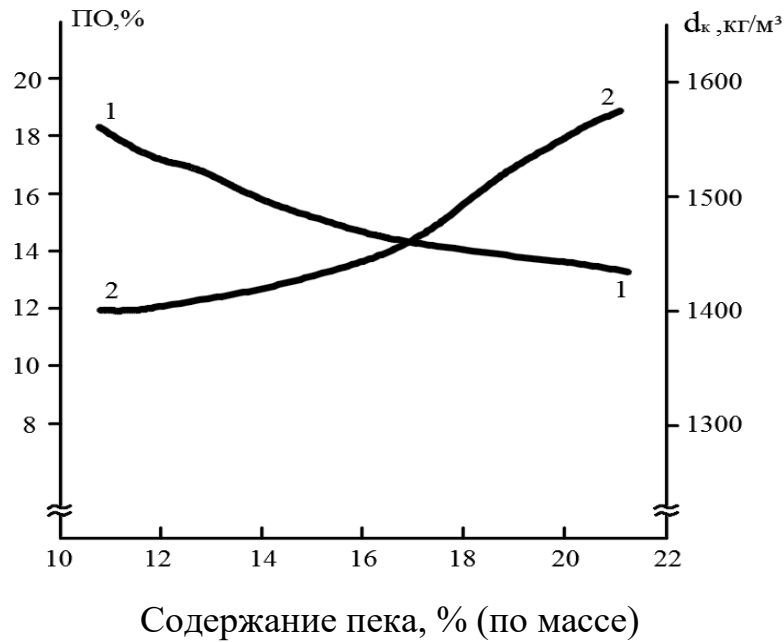


Рисунок 4.4 - Зависимость пористости общей (ПО) и кажущейся плотности (d_k) от количества связующего (пека): 1- изменение общей пористости; 2- изменение кажущейся плотности

На рисунке 4.4 показана зависимость d_k , общей пористости (ПО) от количества добавляемого пека. Как видно из рисунка, увеличение содержания пека приводит к уменьшению общей пористости, а кажущаяся плотность, наоборот, увеличивается. Увеличение содержания пека способствует заполнению пор, имеющихся в межгранулах шихты. Между количеством пор и упругостью имеется определенная связь. Чрезмерное увеличение пека в составе шихты уменьшает упругость материала, однако, при этом увеличивается кажущаяся плотность электродов. Как видно из приведенных рисунков, хорошие физико-механические показатели образцов достигаются при содержании пека в количестве 17-19% (по массе).

На рисунке 4.5. приведена зависимость удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности (d_k) образцов от содержания связующего. Как видно из рисунка 4.5, с увеличением содержания пека УЭС падает, а истинная плотность возрастает. С увеличением количества связующего уменьшаются как общая

пористость, так и открытые поры. Пек, внедряясь в поры, обеспечивает монолитность образцов.

Что касается бортовых блоков относительно УЭС, последнее должно иметь высокое значение, в противном случае в алюминиевых электролизерах при прохождении тока через электролит и жидкий металл могут образоваться горизонтальные токи, провоцирующие «волнение» жидкого алюминия, и тем самым способствовать снижению выхода по току. Увеличение пористости ухудшает электропроводимость бортовых блоков. Для бортовых блоков установлена пористость в пределах 18-20%.

Как показывают проведенные опыты, оптимальное содержание пека-связующего составляло 18% (по массе), и мы сохранили эту величину до конца своих опытов, но подбиралась рецептура сухой шихты, изменили фракционный состав.

Разработанный дебет сухой шихты, грансостав и показатели качества лабораторных образцов бортовых блоков приведены в таблице 4.2. Наилучшие показатели качества соответствуют рецептурам №№10,12. Эти составы могут быть рекомендованы для промышленного производства бортовых блоков.

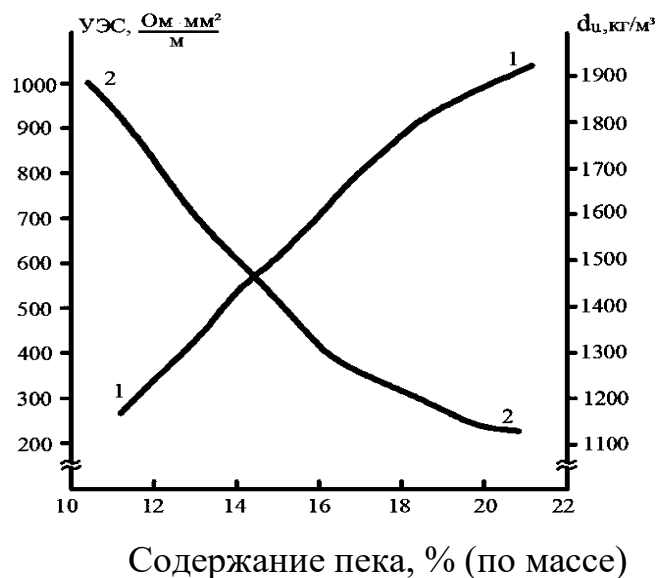


Рисунок 4.5 - Зависимость удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности от содержания пека: 1-изменение истинной плотности; 2-изменение УЭС

Таблица 4.2 - Показатели качества лабораторных образцов бортовых блоков и дебета сухой шихты [183]

№№ п.п	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)	Пори- стость открытая (П), % (14-16)	Прочность на сжатие, $b_{сж}$, МПа (38-50)	Прочность на изгиб, $b_{изг}$, 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, %								
1	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.

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

Рецептура №12 (см. таблицу 4.2) была принята для производства опытной партии бортовых блоков. Опытные партии получили на пилотной установке. Выбранный оптимальный состав синтетической шихты и количество добавленного связующего следующие, % (по массе) : (-10+5)мм -10,0 ± 2; (-5+1)мм -35 ± 2; (-1+0,15)мм; -25 ± 1; (-0,15+0)мм -30,0 ± 2, пек каменноугольный-18%. Опытные партии производились на оборудовании смесильно-прессового цеха (СПЦ) и цеха обжига анодов (ПА) ОАО «ТАЛКО» (см. рисунок 4.6).

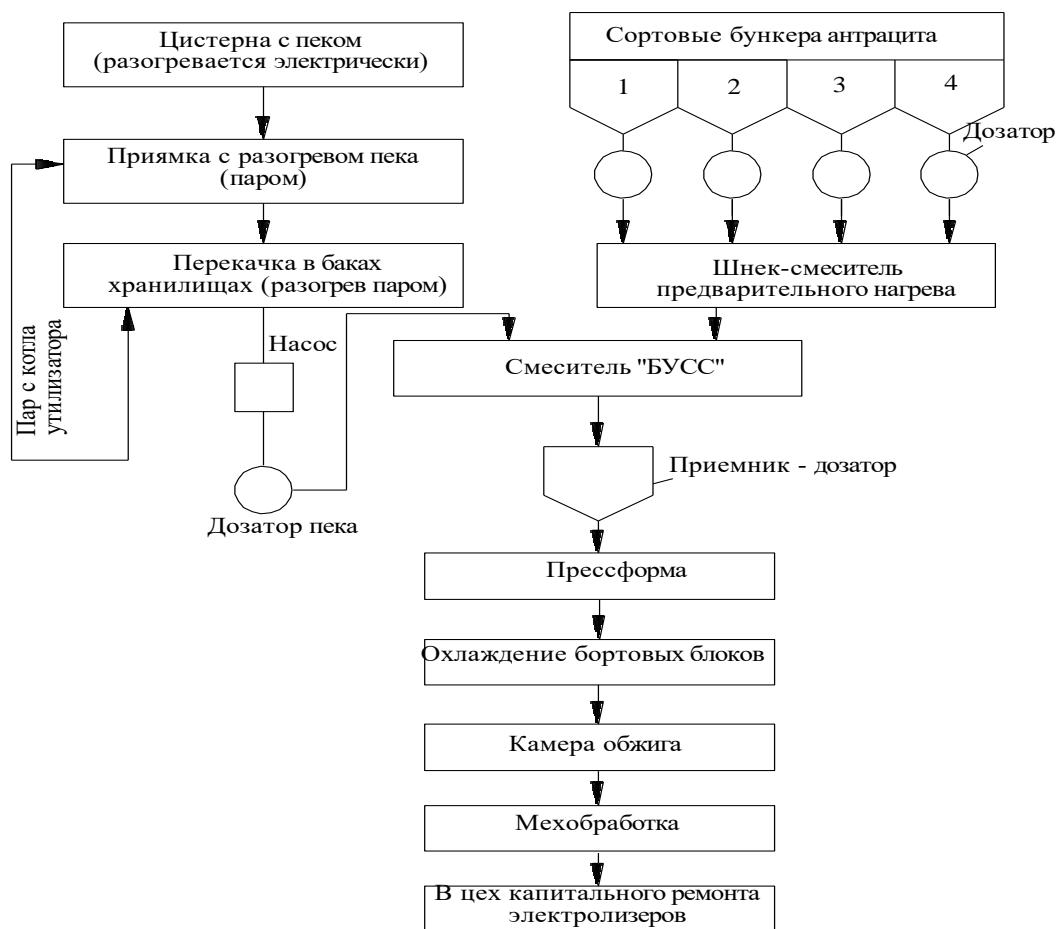


Рисунок 4.6 -Принципиальная технологическая схема производства бортовых блоков ОАО «ТАЛКО»

Согласно технологии, представленной на рисунке 4.6, пек, предварительно подогреваясь в цистерне, перекачивается в приемок и оттуда подается насосом в баки-хранилища, которые разогреваются паром. Далее жидкий пек подается в

смеситель «БУСС» определенной дозой и совершает вращательно-поступательное движение. Одновременно термообработанный антрацит из сортовых бункеров дозаторами подается в шнек-смеситель, где предварительно нагревается до 90 – 100 °С. После чего поступает в смеситель «БУСС». В смесителе «БУСС» связующий и шихта нагреваются до температуры 170-180 °С и перемешиваются в течение 4-5 мин. После чего масса поступает во второй смеситель «БУСС», также перемешивается при температуре 160-170 °С в течение 4-5 мин. Общее время перемешивания массы составляет 9-10 мин. Полученная «зеленая» масса выводится из смесителя с помощью ленточного конвейера поступает в приемник – дозатор и оттуда в пресс-форму. «Зеленая масса» в прессформе прессуется в течение 90 сек при нагрузке 5 тонн. Прессформа совершает 1450 амплитуда/мин с высотой 8 ± 1 мм.

Бортовой 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 поступают на обжиг в камерных обжиговых печах. Время обжига и охлаждения составляет 270 часов. Далее бортовые блоки вынимаются из камер обжига и подвергаются механической обработке.

Этим методом изготовливались 12 шт опытных бортовых блоков. После с каждого блока вырезали (на нарушая целостность блока) стержни диаметром 36 мм, длиной 200 мм специальной фрезой и определяли физико-механические показатели (см. таблицу 4.3). Для сравнения приведены качественные показатели бортовых блоков России и ОАО «Укрграфит» (Украина).

Как видно из таблица 4.3, качественные показатели наших опытных образцов бортовых блоков по всем параметрам почти совпадают с бортовыми блоками ОАО «Укрграфит». Однако мы не смогли определить относительное удлинение бортовых блоков из-за отсутствия условия не только в нашей лаборатории, но целом в республике. Хотя данный показатель не так важен для бортовых блоков по сравнению с подовыми блоками. Наши исследованные образцы содержали чуть больше золы по сравнению с украинскими. Очевидно, это обстоятельство

сказывается на относительной заниженности коэффициента термического расширения (КТР) и $\sigma_{сж}$. Следует отметить, что некоторые отличия, по-видимому, связаны с тем, что украинский антрацит (донецкий) более «стар» в геологическом отношении и испытывал более высокий метаморфизм, чем антрацит месторождения Назарайлок. Тем не менее, при правильном подходе к выбору фракционного состава, количества вводимого пека и правильного выбора условий обжига можно получить бортовые блоки, отвечающие требованиям ISO/9001, ISO14001 [184], которые придерживается ОАО «Укрграфит» [185]. Однако российские заводы при производстве бортовых блоков соблюдают технические условия ТУ 1913-109-014-99 [62].

Таблица 4.3 – Показатели качества углеграфитовых бортовых блоков, выпускаемых разными производителями

Показатели качества	Ед. измер.	Показатель, средний		
		Таджикистан	Украина	Россия
Объемная (кажущаяся) плотность	т/м ³	1,50	1,58	1,53
Истинная плотность	т/м ³	1,90	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

Российские производители выпускают следующие марки бортовых блоков: ББ и ББП («блоки бортовые» и «блоки бортовые пропитанные»). Все блоки имеют толщину 200, длину 400-800 и ширину 550 мм.

Бортовые блоки России по пористости и пределу прочности на сжатие уступают другим производителям. Однако, надо отметить, что украинские бортовые блоки по всем качественным показателям превосходят российские. Качество бортовых и подовых блоков, безусловно, играет важную роль в сроке службы алюминиевых электролизеров. Анализы, проведенные в ОАО «ТАЛКО» в течение последних 20 лет, показывают, что электролизеры, монтированные с украинскими бортовыми и подовыми блоками, имели средний срок службы 52 месяца, а в отдельных случаях до 87 месяцев. С российскими имели срок службы от 30 до 39 месяцев. Следует отметить ради справедливости, что на срок службы также влияет качество капитального ремонта, периоды обжига и пуска, а также нормальная выдержка режимов технологического процесса электролиза.

4.4. Использование антрацита месторождения Назарайлок в производстве подовых и анодных блоков алюминиевых электролизеров [16, 26, 28-А]

В литературном обзоре диссертации отмечалось, что антрацит месторождения Назарайлок отличается как по петрографическому составу, так и по степени метаморфизма [1, 105] от антрацитов других стран, например, как российских, украинских, КНР и др. Следует отметить, что не все антрациты пригодны для производства углеграфитовых изделий, особенно производства подовых блоков, используемых для капитального ремонта алюминиевых электролизеров.

С целью определения пригодности антрацита месторождения Назарайлок для производства подовых блоков сначала требуется тщательное лабораторное исследование самыми современными методами, приборами и технологиями.

Имеющиеся оборудования и технология в смесильно-прессовом цехе (СПЦ) и производстве анодов (ПА) ОАО «ТАЛКО» полностью не отвечает требованиям для оптимизации гранулометрического состава шихты (наполнителя) и

связующего пека. Возникает необходимость в использовании промежуточных фракций в определенных процентных соотношениях. Дебет сухой шихты для производства бортовых блоков отличается от дебета сухой шихты производства подовых блоков. Целесообразно при составлении дебета сухой шихты для производства подовых блоков использовать следующую фракцию, 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. Например, в некоторых заводах КНР для производства подовых блоков широко используется фракции, мм: 10, 8, 6, 4, 3, 2, 1, 0,5, 0,15, 0,075 и менее 0,075. Такая комбинация приводит к усложнению аппаратурно-технологическому оформлению всего технологического цикла.

Перед производством подовых блоков сырой антрацит термообрабатывается; используется газокальцинация или электрокальцинация. В своих исследованиях мы использовали газокальцинированный антрацит (ГКА). Газокальцинация имеет свои недостатки, главным образом, заключаются в сгорании антрацита под действием кислорода воздуха, контактирующего с антрацитом при прокатке во вращающейся трубчатой печи. При таком методе прокатки уменьшается механическая прочность зерен антрацита. Поэтому возникает необходимость в проведении электрокальцинации (ЭКА). Преимущество электрокальцинации заключается в поднятии температуры до 1800 °С в электрокальцинаторе. При высокой температуре часть антрацита переходит в графит. Например, существует электрокальцинатор марки ИЭТ-10, работающий при температуре до 2000 °С. Учитывая преимущество электрокальцинатора, в будущем можно будет проводить электрокальцинацию антрацитаместорождения Назарайлок и тщательно подбирать грансоставы для производства подовых блоков алюминиевых электролизеров. Дело в том, что к подовым блокам требования по техническим характеристикам очень высокие по сравнению с бортовыми блоками.

Необходимо отметить, что в состав сухой шихты, который состоит из антрацита, необходимо добавить искусственный графит, т.к. графит способствует увеличению электропроводимости подовых блоков, что крайне важно.

Наша республика не производит искусственного графита, а при необходимости можно использовать «бой» графитовых электродов сталеплавильных печей или других тепловых агрегатов. Природный графит для производства электродов не используется. Однако, как выяснилось, при длительной эксплуатации алюминиевых электролизеров подовые блоки на 95% превращаются в графит. Поэтому использовать «бой» подовых блоков отключенных электролизеров является перспективной задачей.

Часть 4-ой главы диссертации посвящена исследованию возможности использования антрацита Назарайлок с добавками графита, полученного из «боя» отработанных подовых блоков, применяемых в производстве новых подовых блоков алюминиевых электролизеров.

Бортовые и подовые блоки алюминиевых электролизеров не только играют футеровочную роль, а также формируют шахту электролизеров. После отключения электролизеров блоки демонтируются и выбрасываются в полигон твердых отходов. С момента пуска алюминиевого завода (31.03.1975г.) в полигоне твердых отходов накопились сотни тысяч тонн отработанных катодных блоков электролизеров. Разработка технологии их переработки, возвращение очищенных углеграфитовых материалов и вторичных фтористых солей в технологический процесс может принести ОАО «ТАЛКО» значительный экономический эффект и улучшить экологическую обстановку на предприятии [186-187], Протокол №23/04-2012.

Когда электролизер длительное время эксплуатируется (более 50 мес.), футеровочные углеграфитовые блоки (катодные) превращаются в графит, особенно подовые блоки. Подовые блоки сильно пропитываются электролитом, благодаря наличию пор в теле блока. Ионы натрия внедряются в кристаллическую решетку углеграфита. Механизм превращения угольных блоков в графит до сих пор не выяснен; имеются некоторые взгляды о роли высокотемпературного катализа в расплавах, содержащих ионы натрия. К этому относится расплав криолита с другими компонентами. Ионы натрия внедряются в кристаллическую

решетку углерода (особенно подовый блок) и при высокой температуре проявляют каталитическую активность. При длительной эксплуатации электролизера углеграфит превращается в графит.

После переработки углеграфитовых отходов, например выщелачиванием и фильтрацией, выделяются углеродистый порошок, вторичные фтористые и карбонатные соли. Вторичные продукты пригодны к использованию в производстве электролиза алюминия [186-188]. Авторами [186-188] были проведены комплексные физико-химические исследования углеграфитовых отходов, образованных за счет накопления «боя» бортовых и подовых блоков, после отключения электролизеров на капитальный ремонт.

Для исследований были взяты отработанные катодные блоки электролизеров со сроком службы 42 месяца. Химическими методами анализа устанавливалась степень загрязнения и пропитки блоков солями электролита; определялись зола, фтористые соли и другие компоненты [190-191]. 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 [190-191].

Исходя из этого, был осуществлен цикл лабораторных исследований по использованию полученного порошка графита в качестве композиционной добавки в производстве подовых блоков. Технология получения графита была разработана сотрудниками ГУ НИИМ ОАО «ТАЛКО».

С этой целью в лаборатории при давлении 150 кгс / см² в стальной вибропресс-форме были изготовлены лабораторные образцы подовых и бортовых блоков в виде стержней цилиндрической формы диаметром 36 мм и длиной 150 мм.

Содержание графита в исходной шихте составляло 15-25 мас.%. Стержни, помещенные в стальные ящики с углеродистой засыпкой, обжигались в промышленной печи обжига анодов при температуре 1250°C.

В таблице 4.4 приведены усредненные физико-химические и механические показатели стержней, полученных с добавками графита.

Таблица 4.4 – Физико-химические и механические показатели промышленных блоков и лабораторных образцов

Наименование блоков		Зольность, мас. %	УЭС, Ом мм ² /м	Мех.прочн., кгс/см ²	Кажущ. плотность, г/см ³	Истин. плотность, г/см ³	Пористость, %	Содержание примесей, мас, %			Доля углеродистого материала в шихте мас, %
								Fe	Si	V	
Подовые блоки	Лабораторные	5,01	80	225	1,54	1,96	21,4	0,428	0,346	0,004	30
	Промышленные	2-6	25 - 44	190 - 330	1,53-1,61	1,85-1,95	15-21	не регламент			30

Как видно из таблицы 4.4, физико-химические и механические показатели стержней, изготовленных с добавками графита, соответствуют нормативным показателям промышленных подовых блоков, т.е. графитовый материал, получаемый из отработанных бортовых и подовых блоков, вполне может быть использован в качестве сырья для производства электродной продукции.

Таблица 4.5 – Физико-химические показатели качества исходных материалов

№п/п	Используемые исходные материалы	Содержание компонентов, мас. %					УЭС, Ом·мм ² /м
		Зола	Летучие компоненты	С	S общ	P ₂ O ₅	
1	Термоантрацит месторождения «Назарайлок»	2,94	1,5	93,96	0,13	0,051	1190
2	Графит(отходы электродов)	0,21	0,27	98,0	0,05		25
3	Пек каменно-угольный	0,22	55	не регл.		не регл.	

Для изготовления лабораторных образцов подовых блоков из этих материалов были подобраны 4 состава смеси, мас. %:

1. Термоантрацит – 80,0; пек -20,0.
2. Термоантрацит – 66,6; графит – 16,7; пек -16,7.
3. Термоантрацит – 58,3; графит – 26,0; пек -16,7.
4. Термоантрацит – 41,7; графит – 41,7; пек -16,6.

Для исследования свойств лабораторных образцов подовых блоков из вышеуказанных смесей изготавливалось по 4 дубликата стержней цилиндрической формы длиной 150 мм, диаметром 36 мм. Полученные стержни прессовались на гидравлическом прессе из горячей перемешанной массы в специально изготовленной стальной пресс-форме при давлении 150 кГс/ см².

Обжиг экспериментальных стержней проводился в электропечи в стальных ящиках. С этой целью стержни укладывались с определенным интервалом и засыпались углеродистой присыпкой, а затем температуру обжига доводили до 1150°С с выдержкой 3 часа. После прохождения обжига и охлаждения стержни подвергались осмотру и очистке поверхности от посторонних примесей, затем шлифовались. Из каждого варианта стержни отбирались по 4 образца для проведения физико-химических анализов.

Как видно из таблицы 4.6, такие нормативные показатели, как кажущаяся и истинная плотности, зольность, пористость и мехпрочность обожженных экспериментальных стержней, изготовленных из смеси термоантрацита с графитом, в целом соответствуют нормативным показателям промышленных подовых блоков. При этом проявляется тенденция улучшения этих показателей с увеличением содержания графита в составе шихты.

Таблица 4.6 –Физико-химические показатели экспериментальных стержней

Наименование образца	Кажущаяся плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Зольность, мас. %	Пористость, мас. %	Мех. проч., МПа	УЭС, Ом·мм ² /м
Смесь №1	1,40	1,75	4,15	18,3	185	75
Смесь №2	1,56	1,83	4,06	16,6	178	68
Смесь №3	1,59	1,84	3,78	15,2	187	66
Смесь №4	1,64	1,90	3,33	15,3	182	60
Нормативные показатели	1,52-1,58	1,84-1,88	4,0-6,0	15,0-19,0	180-330	36-55

Сравнительно низкие значения мехпрочности экспериментальных стержней, очевидно, связаны с тем, что в лабораторных условиях они прессовались при давлении 150 МПа, в то время как промышленные подовые блоки прессуются при давлении более 400 МПа. Тем не менее, результаты исследований по использованию местных антрацитов с добавкой графита для производства подовых блоков можно считать положительными.

Подовые блоки отличаются от бортовых блоков составом шихты, с одной стороны, а с другой стороны, подовые блоки испытывают большие механические и тепловые нагрузки при работе электролизера. Кроме всего, эти подовые блоки должны хорошо проводить ток, ибо увеличивается среднее напряжение электролизера и может привести к большому расходу электроэнергии на выпуск электролитического алюминия.

По проекту электролизеры ОАО «ТАЛКО» работают на силу тока 160, 175 и 255 кА. В силу различных причин электролизеры на 255 кА в конце 1996 г. были полностью отключены. Перепад напряжения в подине электролизеров был предусмотрен в пределах 300-320 мВ. После шестимесячной эксплуатации электролизеров фактически перепад напряжения поднимался до 350 мВ. Содержание графита в составе шихты подовых блоков равнялось 30% (по массе).

Как известно, подовый блок формируется из самого углеграфитового блока и в пазах его ставится стальной стержень, и в зазорах между ними заливается чугун определенного состава. Таким образом, образуется элемент катодной части электролизера. Электропроводность между подовым блоком и стержнем обеспечивается качеством чугунной заливки. Практика показывает, что не всегда удается обеспечить хорошую проводимость заливки, дело в том, что состав чугуна не удается сохранить постоянно.

В современных сверхмощных алюминиевых электролизерах, например, на заводах КНР, чугунная заливка заменена на углеграфитовую пасту специального состава (см. Лит. обзор, пункт 1.5), где перепад напряжения блюмс (катодный стержень)-подовый блок составляет в среднем 280-300 мВ. Таким образом, электрический контакт блюмс-подовый блок складывается из трех перепадов напряжения: подовый блок-чугунная заливка; катодный стержень и еще два контакта между ними.

Следует отметить, что антрацит месторождения Назарайлок как наполнитель в составе шихты для производства подовых блоков подробно не

исследовался в нашей республике, за исключением некоторых сведений опубликованных статей ГУ НИИ «Металлургия» ОАО «ТАЛКО».

Как ранее отмечалось, антрацит месторождения Назарайлок отличается от антрацитов России, Украины, КНР, Вьетнама и др. по петрографическому составу и геологическому строению [1-2, 7-9, 11, 193]. Антрацит Назарайлока испытывал меньший метаморфизм. Кроме прочего, важное требование к качеству антрацита - это зольность. Содержание золы в составе изготовленного подового блока не должно превышать 4,0% (по массе). По этой причине зола в исходном антраците не должна превышать трех процентов. Следует отметить, как правило, при кальцинации содержание золы увеличивается в прокаленном антраците.

Прокалка исходного антрацита в промышленной вращающейся печи ОАО «ТАЛКО» проводилась согласно главе 3 и одновременно в КНР (Автономный район Нинся – Хуэйск г. Шицзуйшань), куда было отправлено в январе 2015г. 20 тонн антрацита месторождения Назарайлок со средней зольностью 4,5% (по массе). В КНР отправленный антрацит подвергался промывке и обогащению. Результаты физико-химических показателей исходного антрацита, полученного в КНР и в лаборатории Таджикгеология, и после обогащения в КНР приведены в таблице 4.7.

Как видно из таблицы 4.7, существенной разницы по основным показателям не наблюдалось, за исключением содержания серы, хотя данные КНР соответствуют содержанию серы после обогащения.

Физико-химические показатели прокаленного антрацита месторождения Назарайлок приведены в таблице 4.8. Для сравнения приводятся общепринятые нормы.

Из приведенных опытных данных только УЭС отличается. Это отличие, очевидно, связано со способом термообработки (см. таблицу 4.8). По способу электрокальцинации мелкие частицы антрацита не сгорают, а при газовой, наоборот, мелкие частицы возгорают и зола увеличивается. Поэтому УЭС при ЭК снижается по сравнению ГК. Необходимо отметить, что зола способствует увеличению истинной плотности зерен антрацита, но, с другой стороны, приводит

к увеличению осыпаемости и окисляемости изготовленных электродов под действием воздуха и CO_2 .

Таблица 4.7 - Физико-химические показатели исходного антрацита месторождения Назарайлок по данным Таджикгеология и КНР

Антрацит (пласт №4)	Влажность, % (по массе)	Зола,% (по массе)	Летучие, % (по массе)	Теплота сгорания, кДж/кг		S, % (по массе)	C, %	H, %	N, %
				высшая	низшая				
Данные Таджик- 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 обогаще- ния и сушки)	0,6	2,07	7,85	8360	7322	0,49	-	-	-

Таблица 4.8- Основные физико-химические показатели термообработанного (при 1250°C) антрацита месторождения Назарайлок

Антрацит	Зола, %	Влажность, %	УЭС, Ом·мм ² /м	Истинная плотность, г/см ³
		норма 4-5	норма 0,30	норма 550
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.

Четыре параметра, которые приводились в таблице 4.8, являются главными физико-химическими показателями, влияющими друг на друга. Удельное электросопротивление, содержание золы, истинная плотность диктуют право использования термообработанного антрацита в производстве подовых блоков алюминиевых электролизеров. Истинная плотность прокаленного антрацита должно быть не ниже $1,82 \text{ т/м}^3$. О чём свидетельствует Протокол испытания антрацита месторождения Назарайлок в аналитическом центре по качеству угля «Шаньчуан» автономного района Нинся, КНР от 22.06.2015г., соответствующего стандарту GB1212/2008. Для достижения этой величины ($d_{\text{ист}}=1,82\text{т/м}^3$) мы пользовались двукратным методом кальцинации. Первоначально проводилась газовая кальцинация (ГК) антрацита при температуре $1200-1250 \text{ }^\circ\text{C}$ во вращающейся трубчатой печи с целью удаления летучих компонентов и создания первоначальной структуры угля, а затем электрокальцинация (ЭК) в лабораторной печи косвенного нагрева типа ЭМИТРОН- СВК при температуре $1350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. До электрокальцинации термообработанный антрацит очищался на истирателе RDC-181 от сгоревших и прилипших мелких частиц. Нагрев и охлаждение образцов антрацита в печи ЭМИТРОН-СВК производились плавно с выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов. После выдержки и охлаждения термообработанный 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 – $1,83 \text{ г/см}^3$ [193].

Двукратная прокалка способствует достижению истинной плотности антрацита равной $1,84 \text{ г/см}^3$. Приведенный метод используется в лабораторных условиях и приемлем для лабораторных исследований. В промышленности существуют и функционируют электрокальцинаторы, которые термообработывают антрацит до температуры $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха (или ограниченного доступа) в автоматическом режиме.

В ОАО «ТАЛКО» отсутствовали промышленные электрокальцинаторы, и мы использовали лабораторный электрокальцинатор, имеющийся в Физико-техническом институте им. С.Умарова НАН Республики Таджикистан.

Лабораторные образцы подовых блоков в дальнейшем получали именно таким способом. Как уже отмечалось, для производства подовых блоков, кроме термообработанного антрацита как основного наполнителя шихты, ещё необходимо добавить искусственный графит как электропроводящий компонент.

4.5. Подбор рецептуры образцов подовых блоков [30-А]

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.

ОАО «ТАЛКО» до настоящего времени закупает подовые блоки из дальнего зарубежья, в частности из Китая по высокой цене. Перед нами стояла задача установить возможности использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве подовых блоков на промышленной основе. В ближайшем будущем будет спроектировано строительство мини-завода при ОАО «ТАЛКО» на производство подовых и бортовых углеграфитовых блоков мощностью 30 тыс.тон/год. Естественно, возникает необходимость смоделировать подбор гранулометрического состава шихты и количество вводимого связующего (пека) в лабораторных условиях.

Природный антрацит месторождения Назарайлок сначала термообработывался при температуре 1200-1250⁰С во вращающейся промышленной барабанной печи из расчета 8-10 тон/час. Далее определенной порцией термообработанный антрацит очищался от угара на истирателе и подвергался электрокальцинации в лабораторной печи при температуре 1350±5⁰С.

Как известно электрокальцинированный антрацит применяется как наполнитель, в который вводится искусственный графит из расчета 30; 40; 50% (масс.) и более. Искусственный графит изготавливался из «боя» отработанных подовых блоков, разработанной ГИ НИИМ ОАО «ТАЛКО». В качестве связующего использовался каменноугольный пек с температурой размягчения 80 – 85°C.

Перед приготовлением «зеленой» массы исходные материалы подвергались физико-химическому анализу и результаты приведены в таблице 4.9.

Как видно из таблицы 4.9, электрокальцинированный антрацит имеет низкую УЭС, высокую истинную плотность и относительно низкое межплоскостное расстояние, что соответствует нормативным показателям.

Таблица 4.9 - 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

Лабораторные образцы подовых блоков изготавливались из кальцинированного антрацита (КА). Для начала за основу брали гранулометрический состав шихты производства анодов, но без добавки графита:

\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 связующего-пека составляло -18,0% (масс.).

“Зеленая” подовая масса до прессования изготавливалась в лабораторном смесителе (см. рисунок 3.8.). Лабораторные образцы в виде цилиндра $d=36$ мм, $L=200$ мм изготавливались из приготовленной смеси и прессовались в лабораторном выibroпрессе с частотой колебания ~ 1450 колеб/мин., амплитудой колебания 2-3 мм при массе пуансона 5,0 т в эквиваленте (см. рисунок 4.2).

Опытные стержни в количестве по 4 штуки погружались в специальный ящик из нержавеющей стали и сверху с целью предотвращения возгорания засыпались углеродистой прокаленной пересыпкой. Далее для проведения термообработки стальной ящик с образцами помещали в электропечь косвенного нагрева и подняли постепенно температуру до 1300 °С. При температуре 1300 ± 5 °С образцы выдерживали в течение 4 часа. После чего, образцы охлаждали в печи после отключения от сети. Таким же образом изготавливались лабораторные образцы с добавкой графита в количестве 30 % (масс.), термообработанного антрацита 52% (масс.) и пека 18 % (масс.). После обжига образцы очищались от посторонних включений и испытывались на физико-химические и физико-механические показатели (см. таблицу 4.10).

Экспериментальные образцы погружались по 4 штуки в металлический ящик сверху с целью предотвращения окисления засыпались углеродистой прокаленной пересыпкой. Далее стальной ящик с образцами помещали в электропечь сопротивления косвенного нагрева и термообработывали при 1300 ± 5 °С с выдержкой 4 часа. Таким же образом изготавливались лабораторные образцы с добавкой искусственного графита в количестве 30% (по массе), термообработанного антрацита 52% (по массе) и каменноугольного пека 18% (по массе). После обжига и охлаждения стержни извлекались, осматривались и поверхность очищалась от посторонних включений, затем шлифовались. Образцы испытывались на физико-химические и физико-механические показатели. Результаты испытаний приведены в таблице 4.10.

Как видно из таблицы 4.10, все показатели качества не соответствуют украинским нормам. Эти отличия вызваны, на наш взгляд, двумя причинами: по степени метаморфизма антрацита и несоответствие грансостава. В дальнейшем необходимо менять (оптимизировать) грансостав шихты.

Условия ОАО «ТАЛКО» предназначены для производства ОА и ХНПМ. В промышленных масштабах нет возможности производить подовые блоки для алюминиевых электролизеров. Исходя из сложившейся ситуации, мы продолжали проводить эксперименты по оптимизации состава шихты в лабораторных условиях. В ближайшем будущем в ОАО «ТАЛКО» начнется проектирование мини-завода по производству катодных блоков в объеме 30 тыс.тон/год для мощных алюминиевых электролизеров с токовой нагрузкой до 250 кА. Возникает необходимость в строительстве малого предприятия при ОАО «ТАЛКО» для промышленного производства подовых блоков. Бортовые блоки таких электролизеров изготавливаются из карбида кремния (SiC), который придется закупать со стороны. Электролизеры в силу тока 160-175 кА подлежат модернизации в силу тока 200 кА. Такие электролизеры будут снабжаться углеграфитовыми бортовыми блоками.

Таблица 4.10 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков

Наименование образца	d_k , г/см ³	d_u , г/см ³	Зольность, %	Пористость общая, %	Пористость открытая, %	УЭС, Ом·мм ² /м	Мехпрочность	
							$b_{сж}$, МПа	$b_{изг}$, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

Таким образом, исключив из состава шихты зерна размером 12 мм, переходим к оптимизации гранулометрического состава для производства подовых блоков алюминиевых электролизеров в лабораторных условиях (см. таблицу 4.11). Для получения размеров зёрен, указанных в таблице 4.11, применяли лабораторные оборудования (валковые и щековые дробилки), а также ротап с набором сит. После грубого дробления термоантрацита в промышленной щековой дробилке получали фракции размером от 10 до 20 мм. В остальных случаях использовались лабораторные оборудования. Для порядка изготовления лабораторных образцов (стержней) в сочетании с процессами обжига, охлаждения и механической обработки и испытания на показатели качества принимаем предыдущие условия.

Гранулометрический состав сухой шихты и качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков приведены в таблицах 4.11 и 4.12. Как видно из таблицы 4.12, коэффициент теплопроводности лабораторных образцов, изготовленных из нашего антрацита, ближе к коэффициенту теплопроводности образцов китайского производства. Данная величина важна для теплообменных процессов между стенками электролизера и окружающей средой. Чем больше эта величина, тем лучше. Это обстоятельство обеспечивает благоприятные условия для создания защитного слоя настыля, а также формирование рабочего пространства (ФРП) в шахте электролизера. Однако по коэффициенту термического линейного расширения (КТЛР) наши образцы уступают зарубежным. Для качественных подовых блоков величина КТЛР должна быть меньше, т.е. чем меньше, тем лучше.

Таблица 4.11 - 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 4.12 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков, полученных с разного состава шихты [194-195]

Показатель Состав	Зола, %	УЭС, $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$, 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

Таблица 4.13 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков с различными добавками графита

Показатель Состав, %	Зола, %	УЭС, $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$\sigma_{\text{сж}}$, 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

По-видимому, это обстоятельство связано с качеством и количеством добавляемого искусственного графита. Взяв за основу состав №5 (см. таблицу 4.11), добавляли графит в количестве 40 и 50 % (масс) (см. таблицу 4.13).

Как видно из таблицы 4.12, 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 ОАО «ТАЛКО».

В дальнейшем изучили физико-химические и механические свойства лабораторных образцов подовых блоков от содержания графита (см. таблицу 4.13).

Увеличение содержания графита (более 40%) приводит к уменьшению КТЛР и механических свойств (см. таблицу 4.13). Исходя из выше изложенного,

дальнейшее увеличение содержания графита (более 40%) в составе шихты нецелесообразно.

4.6. Использование антрацита месторождения Назарайлок в производстве анодов и их опытно-промышленной испытаний

В связи с необходимостью перехода на местное минеральное сырьё и неритмичностью поставок нефтяного кокса в ОАО «ТАЛКО» необходимо было проработать вопрос об организации выпуска на производства анодов (ПА) опытной партии электродной продукции (анодных) с использованием антрацита месторождения Назарайлок, а также проведение испытаний указанных блоков в электролизное производство (ЭП) ОАО «ТАЛКО».

Предварительно в лабораторных условиях были изготовлены мини-аноды разных составов и проведены необходимые исследования по ним. Полученные физико-химические показатели мини-анодов приведены в таблице 4.14.

Результаты исследований, приведенных в таблице 4.14, свидетельствуют о том, что при 3-х следующих составах и соотношениях компонентов (мас.%) в шихте могут быть получены удовлетворительные результаты:

1. Нефтяной кокс : термоантрацит, их соотношение может быть 50 : 50, но при условии, что содержание золы в антраците не будет превышать 5.0% (табл. 3.1, № 3, поз. 2, где общее содержание золы – $A^d=4.14\%$).
2. Нефтяной кокс : термоантрацит, их соотношение может быть 80 : 20, но при условии, что содержание золы в мини-аноде не будет превышать 3.0% (табл. 3.1, № 2, поз. 1, где общее содержание золы – $A^d=2.17\%$).
3. Нефтяной кокс : графит очищенный, их соотношение может быть 80 : 20, но при условии, что содержание золы в смеси не будет превышать – 1,6% (табл. 3.1, № 8, поз. 4, где общее содержание золы – $A^d= 1.56\%$).

Физико-химические показатели мини-анодов, полученных в этих составах и пропорциях, но с низким содержанием золы в антраците 2.5-4.0% (т.е. это показатели по зольности антрацитов IV и VI пластов месторождения Назарайлок), а также содержанием золы до 1.6% в смеси (Нефтяной кокс +

Графит очищенный в соотношении 80:20) сравнительно были близки к требованиям, предъявляемым к обожжённым анодам по технологической инструкции ТИ – 097 0113.

Таблица 4.14- Состав шихты и физико-химические показатели мини-анодов

№ проб	Исходные компоненты	№ мини-анода	Соотношение компонентов, %	Физико-химические показатели мини-анодов				
				A ^d , %	Дк, г/см ³	Ди, г/см ³	УЭС, Ом*мм ² /м	Мех. прочность, кгс/см ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нефтяной кокс: Антрацит (A ^d = 2.8 – 4%)	1	10 : 90	3.96	1.49	1.79	93	291
		2	20 : 80	3.82	1.39	1.79	87	233
		3	30 : 70	3.26	1.38	1.79	87	221
		4	40 : 60	3.43	1.42	1.84	88	243
		5	50 : 50	2.80	1.48	1.83	78	233
2	Термоантрацит (A ^d = 9.5%) : Нефтяной кокс	1	20 : 80	2.17	1.45	1.83	72	357
		2	20 : 80	2.32	1.51	1.83	82	357
		3	20 : 80	2.40	1.50	1.80	83	369
3	Термоантрацит (A ^d = 9.5%) : Нефтяной кокс	1	50 : 50	5.68	1.49	1.77	79	260
		2	50 : 50	4.14	1.54	1.76	73	330
		3	50 : 50	4.81	1.44	1.75	100	270
4	Нефтяной кокс: Угольная мелочь прок. (A ^d = 14%)	1	100 : 00	0.98	1.51	1.88	87	295
		2	80 : 20	3.52	1.47	2.02	89	314
		3	50 : 50	8.23	1.47	1.87	105	347
5	Нефтяной кокс: Катод. блоки б/у вод.обр. A ^d =3.8%	1	80 : 20	3.82	1.51	2.02	82	163
		2	80 : 20	3.82	1.50	2.02	105	185
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	Нефтяной кокс : Пек к/угольный : Ост. смола газогенера ра	1	83 : 8.5 : 8.5	0.99	1.47	1.86	141	--
		2	83 : 17	0.99	1.44	1.86	135	--
7	Антрацит : Графит очищенный (A ^d ≈ 6%)	1	90 : 10	5.83	1.58	1.91	85	225
		2	80 : 20	6.10	1.49	1.88	97.5	240
		3	70 : 30	6.37	1.49	1.88	93.5	230
8	Нефтяной кокс: Графит очищенный (A ^d ≤ 1.6%)	4	80 : 20	1.56	1.50	2.02	70	242

Отдельно следует отметить, что смесь – Нефтяной кокс (83%) + Пек каменноугольный вместе со смолой – отходами после газогенератора при получении синтез-газа из углей (суммарно 17% в соотношении 50:50), несмотря

на то, что содержание золы в смеси не превышало 1.0%, не дали позитивных результатов (таблице 4.14, № 6, поз. 1, 2).

Во всех остальных случаях физико-химические показатели мини-анодов превышают нормативные УЭС и залы (A^d). Возможно, более низкие показатели опытных мини-анодов связаны с низким значением давления прессования стержней (150кгс/см^2), чем в производственных условиях.

Дополнительно был проведён анализ антрацита, привезённого из участка «Камароб» месторождения Назарайлок для опытно-промышленных испытаний. Результаты анализа приведены в таблице. 4.15.

Таблица 4.15 - Показатели антрацита месторождения Назарайлок (участок «Камароб»)

№ проб, Дата поставки	Кол-во, т	Зольность, %		Сера, %		Летучие вещества, %		Влажность, %	
		НИИМ	ПА	НИИМ	ПА	НИИМ	ПА	НИИМ	ПА
16.04.14	21.73	9.1	9.2	-	0.78	6.6	6.3	4.8	4.0
№ 123, 22.04.14	16.47	6.2	5.77	-	0.64	4.8	4.7	3.1	3.6
№ 124, 22.04.14	19.6	15.2	15.04	-	0.84	5.9	5.8	4.7	5.0
№ 125, 22.04.14	20.22	6.4	6.69	-	0.62	5.2	5.4	4.6	4.4
№ 133, 02.05.14	22.97	9.1	9.23	-	0.45	9.7	-	1.00	10.28
№ 136, 05.05.14	23.00	6.25	2.54	-	0.66	8.4	4.5	0.9	7.92
137, 05.05.14	24.93	4.00	5.84	-	0.60	7.5	3.8	1.00	6.64
№ 138, 05.05.14	20.35	6.00	4.23	-	0.64	8.3	4.0	1.1	6.62
Среднее значение	91.25	7.78	8.4	-	0.65	7.05	4.82	2.65	6.05

Следует отметить, что основной показатель – среднее содержание золы 7.78% в данных антрацитах, превышал допустимую норму, предусмотренную техническими условиями ТУ 0320 РТ 304176054001-2009 на антрациты месторождения Назарайлок (таблица 4.15).

Приготовление смеси из антрацита месторождения Назарайлок в процентном и массовом соотношении 25% (150 т) и сырого нефтяного кокса 75% (450 т) общим количеством 600 т было произведено на складе хранения нефтяного кокса ОАО «ГалКо».

Прокаливание смеси (шихты) проводили на вращающихся печах при среднем температурном режиме 1195°C вместо 1250°C по норме.

Давление подаваемого синтез-газа к печи составляло Р – 1.1кПа, при необходимом давлении в диапазоне 2-4 кПа. Выход годной продукции составил 70%.

Среднее значение УЭС составило 558 Ом·мм²/м, при необходимом УЭС в диапазоне 490-520 Ом·мм²/м.

Среднее значение золы 6.4 %, что также несколько выше.

Формование анодных блоков осуществлялось на действующем технологическом оборудовании СПЦ ПА с соблюдением нормативных технологических параметров:

- дозировка каменноугольного пека составляла 15.6% к шихте, при норме 16+1.3%;
- время прессования анодов составило 90-120 сек., при норме 90-120 сек.;
- средняя масса «зеленых», сырых анодов составила 968кг, при норме 962.6кг.

Из-за высокой зольности антрацита возвраты производства в приготовленную шихту не вовлекались.

Всего было выпущено 249 экспериментальных «зеленых» анодных блоков (рисунок 4.7).

Обжиг экспериментальных анодов проходил в действующих блоках обжига производства анодов, согласно технологической инструкции обжига

«Зелёных» анодов в камерных печах ОАО «ТАЛКО».



Рисунок 4.7 - Экспериментальные «зеленые» анодные блоки

После завершения обжига экспериментальные аноды были взвешены, средняя масса составила 903.3 кг, при норме 900 кг. Таким образом, процент угара сырого к обожженному аноду составил $972 - 903.3 = 68.7$ кг или 7.07%.

В таблицах 4.16-4.17 приведены технологические показатели обжига анодов и физико-химические свойства обожжённых анодов.

Таблица 4.16-Технологические показатели обжига опытной партии анодов

Дата загрузки	Дата подключения	Давление газа, кПа	Разряжение, Па	Темп обжига, час	Температура, °С								
					1	2	3	4	5	6	7	2	5
БО № 1													
камера 22	8 часов, 21.06.2014	5.2	130	58	1104	1073	1073	1007	1090	989	870	970	972
17-19.06.2014					средняя по простенкам:			1029		средняя в теле анода			971
105шт													
камера 53	2 часа, 22.06.2014	5.6	150	48	959	949	924	1095	947	1018	980	980	969
19.06.2014-42шт					средняя по простенкам:			976		средняя в теле анода			974.5
БО №2													
камера 55	13 часов 20.06.2014	5.8		48	975	929	867	870	961	878	898	993	974
17.06.2014-36шт					средняя по простенкам:			865		средняя в теле анода			983.5
камера 38	19 часов 21.06.2014	5.2	150	58	980	1010	1030	992	920	850	750	970	970
18-19.06.2014					средняя по простенкам:			905		средняя в теле анода			970
105штук													

Данные по состоянию греющих простенков:

БО №	1	2	3	4	5	6	7
БО № 1, к.22	аварийный	т/р	т/р	т/р	т/р	т/р	аварийный
	т/р	аварийный		аварийный	аварийный	аварийный	т/р
БО № 1, к.53	т/р	т/р			аварийный		т/р
БО № 2, к.55	у/н	у/н	у/н	у/н	у/н	аварийный	аварийный
	у/н	у/н	у/н	у/н	у/н	аварийный	аварийный
БО № 2, к.38							

Условные обозначения:

аварийный - полная деформация
 - требуется ремонт
 т/р - условно нормальный

Таблица 4.17-Физико-химические свойства обожжённых анодов

Дата	№ блока	№ камеры	Плотность		УЭС, ≤ 60 Ом·мм ² /м	Механическая прочность, ≥ 340 кг/см ²	А, ≤ 0,8 %
			Истинная ≥ 2,06-2,09 кг/см ³	Кажущаяся ≥ 1,50 кг/см ³			
11.07.14г	2	38	2.070	1.57	60	443	1.87
				1.57	64	443	
				1.54	62	394	
				1.55	61	381	
	2	55	2.093	1.58	61	406	2.36
				1.55	59	394	
				1.50	62	431	
				1.50	62	431	
15.07.14г	1	22	2.046	1.54	106	443	3.07
				1.57	134	394	
	2	38	2.049	1.55	91	418	3.03
				1.54	96	381	
22.07.14г	2	38	2.039	1.56	146	431	2.76
Среднее значение			2,022	1,54	154	394	2.55

Экспериментальные анодные блоки (э/а) в кол-ве 26 шт. были установлены на электролизёры № 222, 223, 280 корпуса №2 ЭП и в кол-ве 48 шт. на электролизёры по другим корпусам ЭП совместно с серийными анодными блоками (с/а) (таблица 4.18).

Таблица 4.18 - Срок службы экспериментальных анодов, изготовленных с использованием антрацитов месторождения Назарайлок

№ п/п	№ электролизера	№ анода	Дата установки	Дата снятия	Срок службы, сутки	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
1	112	11	11.07.14	06.08.14	26	
2	120	11	11.07.14	04.08.14	24	
3	192	20	11.07.14	04.08.14	24	
4	164	7	12.07.14	03.08.14	22	
5	119	7	14.07.14	29.07.14	15	
6	134	20	14.07.14	01.08.14	18	
7	116	15	15.07.14	07.08.14	23	
8	120	14	11.07.14	31.07.14	20	
9	128	13	11.07.14	06.08.14	26	

1	2	3	4	5	6	7
10	130	12	11.07.14	04.08.14	24	
11	192	10	11.07.14	04.08.14	24	
12	192	20	11.07.14	04.08.14	22	
Средний срок службы 12шт. э/а в корпусе 1 составил 22,8 суток.						
Средний срок службы 612 шт.с/а в корпусе 1 составил 22,14 суток.						
13	214	15	14.07.14	06.08.14	23	
14	236	12	13.07.14	04.08.14	22	
15	236	15	14.07.14	07.08.14	24	
16	287	24	11.07.14	04.08.14	24	
17	255	9	14.07.14	06.08.14	23	
18	220	17	14.07.14	05.08.14	22	
19	210	3	15.07.14	09.08.14	25	
20	210	17	15.07.14	09.08.14	25	
21	220	21	15.07.14	05.08.14	21	
22	220	4	16.07.14	30.07.14	14	
23	290	14	15.07.14	06.08.14	22	
24	290	15	21.07.14	02.08.14	12	*
25	222	2	15.07.14	05.08.14	21	
26	222	10	17.07.14	04.08.14	18	
27	222	20	17.07.14	06.08.14	20	
28	222	3	19.07.14	14.08.14	27	
29	222	13	20.07.14	27.07.14	7	*
30	222	24	20.07.14	05.08.14	16	
31	222	7	21.07.14	11.08.14	21	
32	222	17	21.07.14	26.07.14	6	*
33	222	11	22.07.14	04.08.14	13	*
34	222	14	22.07.14	10.08.14	19	
35	223	4	14.07.14	09.08.14	26	
36	223	8	16.07.14	09.08.14	24	
37	223	18	16.07.14	03.08.14	18	
38	223	22	17.07.14	10.08.14	24	
39	223	12	17.07.14	14.08.14	29	
40	223	1	20.07.14	14.08.14	26	
41	223	5	21.07.14	11.08.14	21	
42	223	15	21.07.14	11.08.14	21	

Продолжение таблицы 4.18

1	2	3	4	5	6	7
43	223	19	22.07.14	15.08.14	25	
44	280	13	15.07.14	01.08.14	17	
45	280	24	15.07.14	03.08.14	19	
46	280	17	16.07.14	04.08.14	19	
47	280	21	17.07.14	10.08.14	24	
48	280	11	20.07.14	04.08.14	15	
49	280	4	21.07.14	25.07.14	4	*
50	280	14	21.07.14	10.08.14	20	
Средний срок службы 38 шт. э/а в корпусе 2 составил 19,9 суток*.						
Средний срок службы 730 шт. с/а в корпусе 2 составил 22,41 суток.						
51	328	9	11.07.14	03.08.14	23	
52	328	19	11.07.14	03.08.14	23	
53	331	11	11.07.14	04.08.14	24	
54	364	12	11.07.14	04.08.14	24	
55	303	14	14.07.14	31.07.14	17	
56	313	15	14.07.14	03.08.14	20	
57	324	14	14.07.14	04.08.14	21	
58	334	15	14.07.14	03.08.14	20	
59	344	21	14.07.14	03.08.14	20	
Средний срок службы 9 шт. э/а в корпусе 3 составил 22,0 суток.						
Средний срок службы 903 шт. с/а в корпусе 3 составил 22,41 суток.						
60	485	12	13.07.14	04.08.14	22	
61	405	21	14.07.14	09.08.14	26	
62	406	17	14.07.14	08.08.14	25	
63	425	13	14.07.14	08.08.14	25	
64	446	15	14.07.14	07.08.14	24	
65	465	6	14.07.14	08.08.14	25	
Средний срок службы 6 шт. э/а в корпусе 4 составил 24,5 суток.						
Средний срок службы 834 шт. с/а в корпусе 4 составил 22,41 суток.						
66	503	1	11.07.14	03.08.14	23	
67	527	3	11.07.14	04.08.14	24	
68	578	12	11.07.14	03.08.14	23	
69	516	20	14.07.14	04.08.14	21	
70	526	18	14.07.14	31.08.14	17	
71	556	11	14.07.14	04.08.14	21	
72	574	20	14.07.14	07.08.14	24	

Продолжение таблицы 4.18

1	2	3	4	5	6	7
73	590	22	14.07.14	03.08.14	20	
74	517	22	15.07.14	05.08.14	21	
Средний срок службы 9 шт. э/а в корпусе 5 составил 21,6 суток.						
Средний срок службы 651 шт. с/а в корпусе 5 составил 20,1 суток.						

Примечание: * экспериментальные аноды изготовлены 20-21 июля 2014 года, видимо, с отклонениями технологических процессов в ПА ОАО «ТалКо».

Сводные данные по сравнению сроков службы экспериментальных анодов, изготовленных с использованием антрацитов месторождения Назарайлок с серийными анодами приведены в таблице 4.19

Таблица 4.19- Сравнение сроков службы экспериментальных анодов, изготовленных с использованием антрацитов и серийных анодов

Количество анодов				
	Эксперимент. аноды (э/а)	Срок службы э/а	Серийные аноды (с/а)	Срок службы с/а
Итого в корпусе № 1	12	22.8	613	22.14
Итого в корпусе № 2	38	19.9	730	22.41
Итого в корпусе № 3	9	22	903	22.44
Итого в корпусе № 4	6	24.5	834	22.91
Итого в корпусе № 5	9	21.6	651	20.95
Всего в корпусах	74	22.1	3731	22.17

На экспериментальных анодах, изготовленных с использованием антрацитов месторождения Назарайлок, установленных на электролизёрах 222, 223 и 280 были проведены замеры по перепадам напряжений и изменение химического состава первичного алюминия (таблицы 4.20-4.22).

Сравнение показателей качества антрацита, использованного по факту при изготовлении анодных блоков, на соответствие предельным значениям антрацита месторождения Назарайлок согласно ТУ 0320 РТ 304176054001-2009 приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.20-Анализ основных параметров экспериментальных анодов, установленных на электролизёре № 222

№ анода	Общий срок службы анода	Дата замера - 18.07.2014						Дата замера - 22.07.2014					Дата замера - 24.07.2014							
		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		
			Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si	
2	21	3	3.3	350	190	0.6	0.55	7	4.7	358	260	0.46	0.68	9	-	-	-	0.43	0.57	
10	18	1	2.5	320	200	0.6	0.55	5	4.5	488	250	0.46	0.68	7	-	-	-	0.43	0.57	
20	20	1	3.5	275	220	0.6	0.55	5	4.8	323	140	0.46	0.68	7	9.2	450	230	0.43	0.57	
3	27	-	-	-	-	-	-	3	3.2	303	180	0.46	0.68	5	-	-	-	0.43	0.57	
13	7	-	-	-	-	-	-	2	3.5	313	180	0.46	0.68	4	4.2	413	170	0.43	0.57	
24	16	-	-	-	-	-	-	2	3.4	350	110	0.46	0.68	4	3.3	420	200	0.43	0.57	
7	21	-	-	-	-	-	-	1	3.4	318	100	0.46	0.68	3				0.43	0.57	
17	6	-	-	-	-	-	-	2	3.0	233	90	0.46	0.68	4	3.7	280	100	0.43	0.57	
11	13	-	-	-	-	-	-	1	2.0	500	100	0.46	0.68	3	3.0	376	120	0.43	0.57	
14	19	-	-	-	-	-	-	1	3.0	445	210	0.46	0.68	3	3.9	370	210	0.43	0.57	
			Дата замера – 26.07.2014					Дата замера - 31.07.2014					Дата замера - 04.08.2014							
2	21	10	6.0	320	80	0.43	0.44	16	6.1	453	150	0.43	0.44	20	Снят на 21 сутки			-	-	
10	18	8	5.3	430	110	0.43	0.44	14	4.9	455	100	0.43	0.44	18	Снят на 18 сутки			-	-	
20	20	8	5.8	383	250	0.43	0.44	14	6.5	813	80	0.43	0.44	18	1.5	1088	-	-	-	
3	27	6	3.8	223	150	0.43	0.44	12	4.0	238	170	0.43	0.44	16	4.9	133	-	-	-	
13	7	5	4.5	368	120	0.43	0.44	<i>Экс.анод 13 снят на 7 сутки и заменен на серийный анод 13с/а</i>								-	-	-		
24	16	5	6.0	400	280	0.43	0.44	11	6.2	560	220	0.43	0.44	15	Снят на 16 сутки			-	-	
7	21	4	5.5	425	210	0.43	0.44	10	5.2	513	150	0.43	0.44	14	3.2	478	-	-	-	
17	6	9	<i>Снят на 6 сутки</i>				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	13	4	3.0	378	170	-	-	10	4.7	850	150	0.43	0.44	-	<i>Снят на 13 сутки</i>			-	-	
14	19	4	3.6	420	170	-	-	10	5.1	533	150	0.43	0.44	14	3.2	478	-	-	-	
13с/а	8	-	-	-	-	-	-	4	4.5	275	170	0.43	0.44	8	4.8	318	200	-	-	
			<i>Серийный анод 13, заменивший анод 13э/а, снят на 8 суток</i>																	

Выводы: 1. На электролизёре 222 из 10-ти установленных экспериментальных анодов с 25% добавкой термоантрацита отработали:

- относительно нормально 7 э/анодов (Средний срок службы э/анодов составил 16.8сут., в то время, как у серийных с/анодов средний срок службы составил 22.41 сут); - совершенно плохо 3 э/анода (Средний срок службы э/анодов составил 8,6 сут.).

2. Для корректного проведения мониторинга, сохранения одинаковых МПР в процессе электролиза не допустима совместная эксплуатация э/а и с/а.

Таблица 4.21-Анализ основных параметров экспериментальных анодов, установленных на электролизёре № 223

№ анода	Общий срок службы анода	Дата замера - 18.07.2014						Дата замера - 22.07.2014					Дата замера - 24.07.2014						
		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав	
			Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si
4	26	4	4.0	525	250	0.28	0.47	8	5.0	528	170	0.25	0.47	10	-	-	-	0.25	0.4
8	24	2	2.5	413	120	0.28	0.47	6	4.9	440	230	0.25	0.47	8	-	-	-	0.25	0.4
18	18	2	3.3	360	200	0.28	0.47	6	3.0	550	200	0.25	0.47	8	5.8	356	240	0.25	0.4
12	29	1	2.8	263	110	0.28	0.47	5	3.8	303	160	0.25	0.47	7	-	-	-	0.25	0.4
22	24	1	3.1	305	88	0.28	0.47	5	3.8	225	110	0.25	0.47	7	6.1	220	180	0.25	0.4
1	26	-	-	-	-	-	-	2	6.5	660	220	0.25	0.47	4	-	-	-	0.25	0.4
5	21	-	-	-	-	-	-	1	3.0	410	200	0.25	0.47	3	-	-	-	0.25	0.4
15	21	-	-	-	-	-	-	1	3.7	505	160	0.25	0.47	3	8.0	383	370	0.25	0.4
19	25	-	-	-	-	-	-	0	2.4	323	140	0.25	0.47	2	5.8	343	240	0.25	0.4
			Дата замера - 25.07.2014					Дата замера - 31.07.2014					Дата замера - 04.08.2014						
4	26	11	4.6	478	150	0.23	0.42	17	2.7	355	100	-	-	21	-	-	-	-	-
8	24	9	4.9	233	60	0.23	0.42	15	5.2	378	150	-	-	19	5.2	158	-	-	-
18	18	9	5.5	423	230	0.23	0.42	15	4.9	583	450	-	-	19	-	-	-	-	-
12	29	8	3.4	205	100	0.23	0.42	14	4.5	175	100	-	-	18	4.2	168	-	-	-
22	24	8	4.7	270	100	0.23	0.42	14	3.6	325	70	-	-	18	4.4	215	-	-	-
1	26	5	5.4	550	180	0.23	0.42	11	4.2	565	170	-	-	15	4.2	455	-	-	-
5	21	4	4.5	423	170	0.23	0.42	10	5.8	425	200	-	-	14	5.4	370	-	-	-
15	21	4	3.7	565	180	0.23	0.42	10	4.3	580	150	-	-	14	4.5	563	-	-	-
19	25	3	4.9	420	120	0.23	0.42	9	7.2	425	140	-	-	13	4.6	613	-	-	-

Выводы:

1. На электролизёре № 223 из 9-ти установленных экспериментальных анодов с 25% добавкой термоантрацита все э/аноды отработали удовлетворительно (Средний срок службы э/ анодов составил 23,7 сут., а у с/анодов средний срок службы составил 22,4 сут);
2. Для корректного проведения мониторинга, сохранения одинаковых МПР в процессе электролиза не допустима совместная работа э/а и с/а.

Таблица 4.22- Анализ основных параметров экспериментальных анодов, установленных на электролизёре № 280

№ анода	Общий срок службы анода	Дата замера - 18.07.2014						Дата замера - 22.07.2014						Дата замера - 24.07.2014						
		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		Срок службы анода до замера	Перепад напряжений			Химический состав		
			Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si		Ут/р	Ун-а	Уа-а	Fe	Si	
13	17	3	3.5	445	140	0.9	1.00	7	4.4	508	200	0.7	0.9	9	-	-	-	0.62	0.95	
24	19	3	5.4	475	160	0.9	1.00	7	4.9	595	130	0.7	0.9	9	-	-	-	0.62	0.95	
17	19	2	3.1	220	140	0.9	1.00	6	2.9	260	130	0.7	0.9	8	-	-	-	0.62	0.95	
21	24	1	2.0	348	80	0.9	1.00	5	4.9	535	150	0.7	0.9	7	-	-	-	0.62	0.95	
11	15	-	-	-	-	0.9	1.00	2	2.8	440	200	0.7	0.9	4	-	-	-	0.62	0.95	
4	4	-	-	-	-	0.9	1.00	1	2.8	260	170	0.7	0.9	3	-	-	-	0.62	0.95	
14	20	-	-	-	-	0.9	1.00	1	4.1	353	220	0.7	0.9	3	-	-	-	0.62	0.95	
			Дата замера - 25.07.2014					Дата замера - 31.07.2014					Дата замера - 04.08.2014							
13	17	10	10.5	583	200	0.48	0.9	16	2.8	1170	150	1.1	1.0	0	-	-	-			
24	19	10	2.8	610	120	0.48	0.9	16	2.0	1400	100	1.1	1.0	0	-	-	-			
17	19	9	5.5	250	260	0.48	0.9	15	6.8	590	120	1.1	1.0	0	-	-	-			
21	24	8	7.8	550	90	0.48	0.9	14	6.5	370	200	1.1	1.0	18	5.3	328	-			
11	15	5	3.2	548	120	0.48	0.9	11	5.3	583	250	1.1	1.0	15	3.0	503	200			
4	4	4	<i>Снят на 4 сутки</i>				-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-		
14	20	4	5.5	315	315	0.48	0.9	10	3.4	380	70	1.1	1.0	14	5.0	323	270			

Выводы:

1. На электролизёре 280 из 7-ми установленных экспериментальных анодов с 25% добавкой термоантрацита отработали относительно нормально 6 э/анодов (Средний срок службы э/анодов составил 16,8 сут., у с/анодов средний срок службы составил 22,41 сут), а очень плохо 1 э/анод (Средний срок службы 4 сут.).
2. Для корректного проведения мониторинга, сохранения одинаковых МПР в процессе электролиза не допустима совместная эксплуатация э/а и с/а.

Условные обозначения:

1. Распределение тока по анодам – Ут/р
2. Перепад напряжения в теле анода – Уа-а
3. Перепад напряжения в контакте «ниппель-анод» – Ун-а

Таблица 4.23- Сравнение фактических показателей качества антрацита, использованного при изготовлении анодных блоков, на соответствие предельным значениям антрацита месторождения Назарайлок по ТУ 0320 РТ 304176054001-2009

Наименование	Марка, группа	Размер кусков, (мм)	Предельные значения показателей качества антрацита										
			Зольность A ^d , %	Выход летучих веществ, в %, менее	Влага в рабочем состоянии топлива W, мас.%, не более	Доля кусков размером менее нижнего предела в классе крупности, %, не более	Доля кусков размером менее верхнего предела в классе крупности, %, не более	Механическая прочность, кг/см ² , не менее	Массовая доля минеральных примесей, %, не более				
									Общая доля	S	P	Fe	Si
Методы контроля показателей качества по ГОСТ	-	-	ГОСТ 11022 или ГОСТ 11055	ГОСТ 6382	ГОСТ 11014 или ГОСТ 27314	ГОСТ 1916	ГОСТ 1916	ГОСТ 15490	-	ГОСТ 8606	ГОСТ 1932	-	-
Предельные по ТУ значения показателей качества антрацита	АК-50/100	50-100	≤ 7.0	8.0	6.0	5.0	10.0	32.0	3.0	1.0	0.05	-	-
	АР-0/300	0-300	≤ 5.0	8.0	6.0	8.0	10.0	36.0	5.0	1.0	0.05	-	-
	АО-25/50	25-50	≤ 5.0	8.0	6.0	12	5.0	38.0	3.0	1.0	0.05	-	-
Фактические показатели качества антрацита	-	-	7.78	7.05	2.65	-	-	-	-	-	-	-	-
Отклонения показателей			- 2.78	+ 0.95	+ 3.35	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: Предельные значения показателей качества антрацита месторождения Назарайлок по ТУ 0320 РТ 304176054001-2009 утверждены КВД «Нафтугаз ва ангишт» 15.06.2009 г.

Таким образом, в таблице 4.24 приведены сравнительные качественные показатели серийных и опытных обожженных анодов. Как видно из таблицы из – за высокого содержания золы опытные аноды по качественным показателям уступают серийным.

Таблица 4.24 - Качественные показатели опытных обожжённых анодов

Наименование анодов	Плотность		УЭС, Ом*мм ² /м	Механическая прочность, кг/см ²	Зольность, ас%	Срок службы сутки
	Истинная, кг/см ³	Кажущаяся, кг/см ³				
Экспериментальные	2,02	1,54	154	394	2,55	24
Серийные	2,05	1,60	170	370	0,85	26
Нормативные требования	>2,06	>1,5	<60	>340	<0,8	>26

4.7. Исследование кинетики процессов, протекающих на угольном аноде при электролитическом производстве алюминия [12, 17-А]

На обожжённых анодах, изготовленных из углеродистых материалов, при электролизе криолит-глиноземного расплава выделяются СО и СО₂, которые образуются по реакциям:



Исследования, проведённые различными авторами [36.198-206] показывают, что соотношение СО и СО₂ зависит от множества факторов: качественных показателей обожжённых анодов, температуры электролита, плотности анодного тока, конструкции электролизера, выхода по току и т.д. Среди этих показателей можно выделить температуру электролита и плотность тока, как основные факторы, а другие параметры взаимосвязаны. Исходя из вышеизложенного,

разработано эмпирическое уравнение выхода анодного газа от температуры электролита и анодной плотности тока:

$$N_{CO} = \frac{k \lg(i_{kp} - i_a)}{l + i_a} + \frac{T + T_{пл}}{273}, \quad (4.3)$$

где N_{CO} - мольная доля CO в анодном газе, i_{kp} – критическая плотность тока, i_a - анодная плотность тока, T - абсолютная температура электролита, $T_{пл}$ -абсолютная температура плавления электролита, k - коэффициент, учитывающий соответствие качественных показателей анодов требованиям стандарта.

При нижезаданных параметрах $i_{kp} = 10, \text{ А/см}^2$, $T_{пл} = 1198 \text{ К}$, $k = 0.333$ для стандартных и $k = 0,667$ для нестандартных анодов, а $N_{CO_2} = 1 - N_{CO}$ и в интервале плотностей анодного тока $0,1-4,0 \text{ А/см}^2$ и температур $1193-1273 \text{ °К}$ были рассчитаны составы анодных газов по уравнению (4.3)

Как видно из хода расчётных и экспериментальных кривых (рисунок 4.8), при малых плотностях тока доля CO превышает долю CO₂ в анодном газе (особенно для нестандартных анодов). Дальнейшее повышение i_a вначале приводит к увеличению доли CO в анодном газе, а затем плавно понижается, в то время как для CO₂ все наоборот [196-197].

Эти данные согласуются с работами авторов [192, 198-202] и подтверждают механизм разряда кислородсодержащих анионов на активных центрах с образованием комплексов типа C_xO и C_xO₂, а затем их распада с образованием CO и CO₂. Зависимость долей C_xO и C_xO₂ в анодном газе от температуры имеет противоположный характер; при повышении температуры электролита доля CO в анодном газе прямолинейно возрастает, а доля CO₂, наоборот, понижается (см. рисунок 4.9).

Долевые содержания CO и CO₂, равные между собой, в анодном газе достигаются при 1273 К для стандартных анодов. Согласно [203-204] скорость анодного процесса контролируется стадией распада комплекса C_xO. Поэтому высокие температуры снижают энергетический барьер, соответственно, увеличивается скорость распада комплекса C_xO с образованием CO. Данный

процесс может преваляировать на нестандартных анодах, которые обладают большим удельным количеством активных центров.

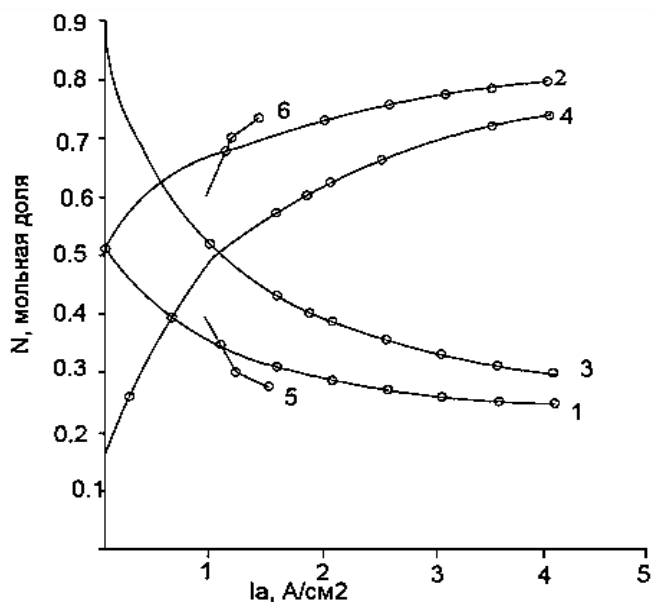


Рисунок 4.8 - Зависимость мольных долей CO(1,3,5) и CO₂ (2,4,6) от анодной плотности тока ($T=1233$ K): 1,2 – стандартные аноды; 3,4 – нестандартные аноды; 5,6 – данные [192, 198-202]

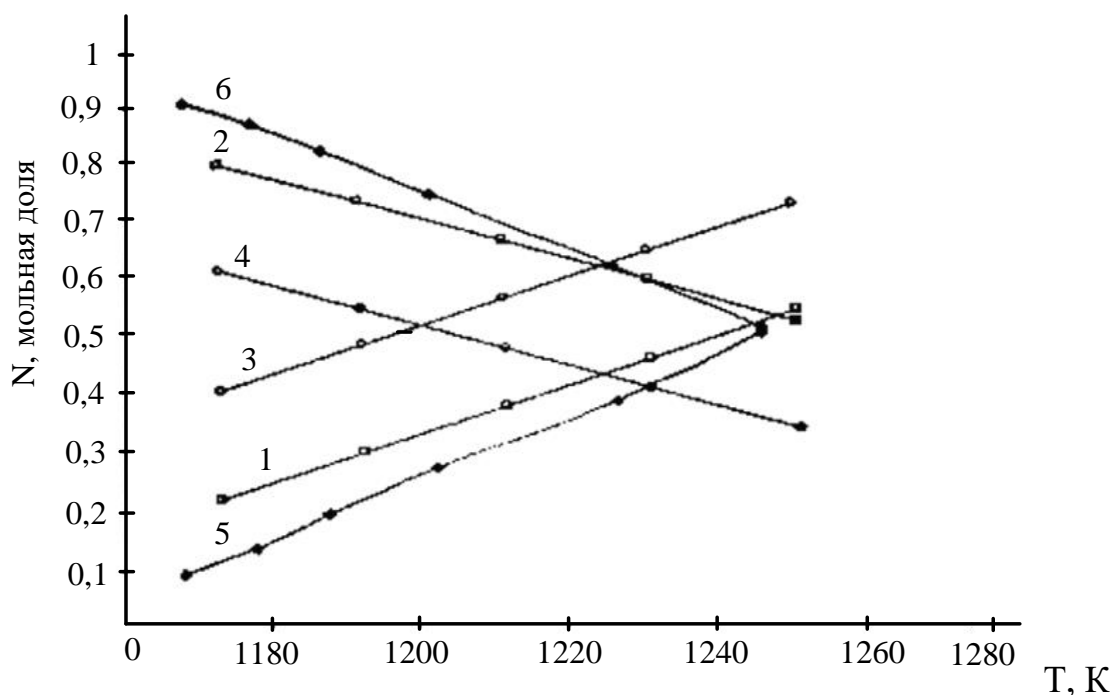


Рисунок 4.9 - Зависимость мольных долей CO (1,3,5) и CO₂ (2,4,6) от температуры ($i_a=0.8$ A/cm²): 1,2 – стандартные аноды; 3,4 – нестандартные аноды; 5,6 – данные [199]

Для установления взаимосвязи между составом анодного газа и удельным расходом углерода (анода) при производстве электролитического алюминия предложено математическое уравнение вида:

$$M_c = \frac{4 - NCO_2}{6 + 3NCO_2}, \quad (4.4)$$

С помощью этого уравнения для стандартных и нестандартных анодов рассчитан удельный расход углерода в различных интервалах анодной плотности тока и температур.

Рассчитанные удельные расходы стандартных анодов равнялись 0,38-0,47 кг/кг Al, а для нестандартных анодов 0,40-0,57 кг/кг Al (см. таблицу 4.25). Эти данные согласуются с данными авторов [192, 199-201]. Полученные величины по удельному расходу анодов, рассчитанные при пароизводственных условиях (t , i_a), практически совпадают с показателями анодной плотности тока и температуры, рассчитанными и фактически полученными специалистами фирмы R&D Carbon Ltd [206] и ВАМИ [36].

Таблица 4.25 - Удельные расходы углерода при различных анодных плотностях тока и температуры для стандартных и нестандартных анодов

Иа. А/см ² (Т=1233 К)	m _c кг/кгAl (станд.а ноды)	m _c кг/кг (нестанд. аноды)	Т,К (i _a = 0,8А/с м ²)	m _c кг/кгAl(станд .аноды)	m _c кг/кг (нестанд.ан оды)	Примеч ание
1	2	3	4	5	6	7
0,1	0,461	0,570	1193	0,385	0,434	
0,5	0,435	0,506	1213	0,404	0,456	
1,0	0,418	0,467	1233	0,425	0,479	
1,5	0,408	0,445	1253	0,446	0,504	
2,0	0,402	0,431	1273	0,470	0,531	

1	2	3	4	5	6	7
2,5	0,397	0,420	1235	0,424 расч 0,421 факт		Данные [208]
3,0	0.394	0,414	1247		0,488 расч 0,492 факт	Данные [207]
3,5	0,391	0,408	1238	0,454 расч 0,451 факт		Данные [208] для 100кА
4,0	0,389	0,404	1238	0,399 расч 0,401 факт		Данные [208] дл я 180кА, АПГ

Более четкую характеристику качества анодов и его удельного расхода можно получить на единицу затраченного количества электричества (кг/А час). Для определения данной величины можно воспользоваться уравнением, полученным на основе закона Фарадея:

$$A_c = \frac{m_c}{2,98}, \quad (4.5)$$

Фактически полученные и рассчитанные по формуле (4.5) удельные расходы углерода (анода) от режимов электролиза при разных анодных плотностях тока и температуры электролита приведены на рисунке 4.10.

Как видно из рисунка 4.10, до анодной плотности тока 1,5 А/см² удельные расходы углерода как расчетные, так фактически полученные значения резко снижаются, а затем изменяются незначительно – в то время как при увеличении температуры для обоих видов анодов расход углерода увеличивается пропорционально. Как выяснилось, удельный расход углерода для нестандартных анодов в обоих случаях превышает этот показатель для стандартных анодов. Данная закономерность четко прослеживается и на практике;

при электролизе снижение плотности тока и повышение температуры электролита приведут к перерасходу анодов и, соответственно, сокращению срока их службы (уменьшается цикл замены анодов).

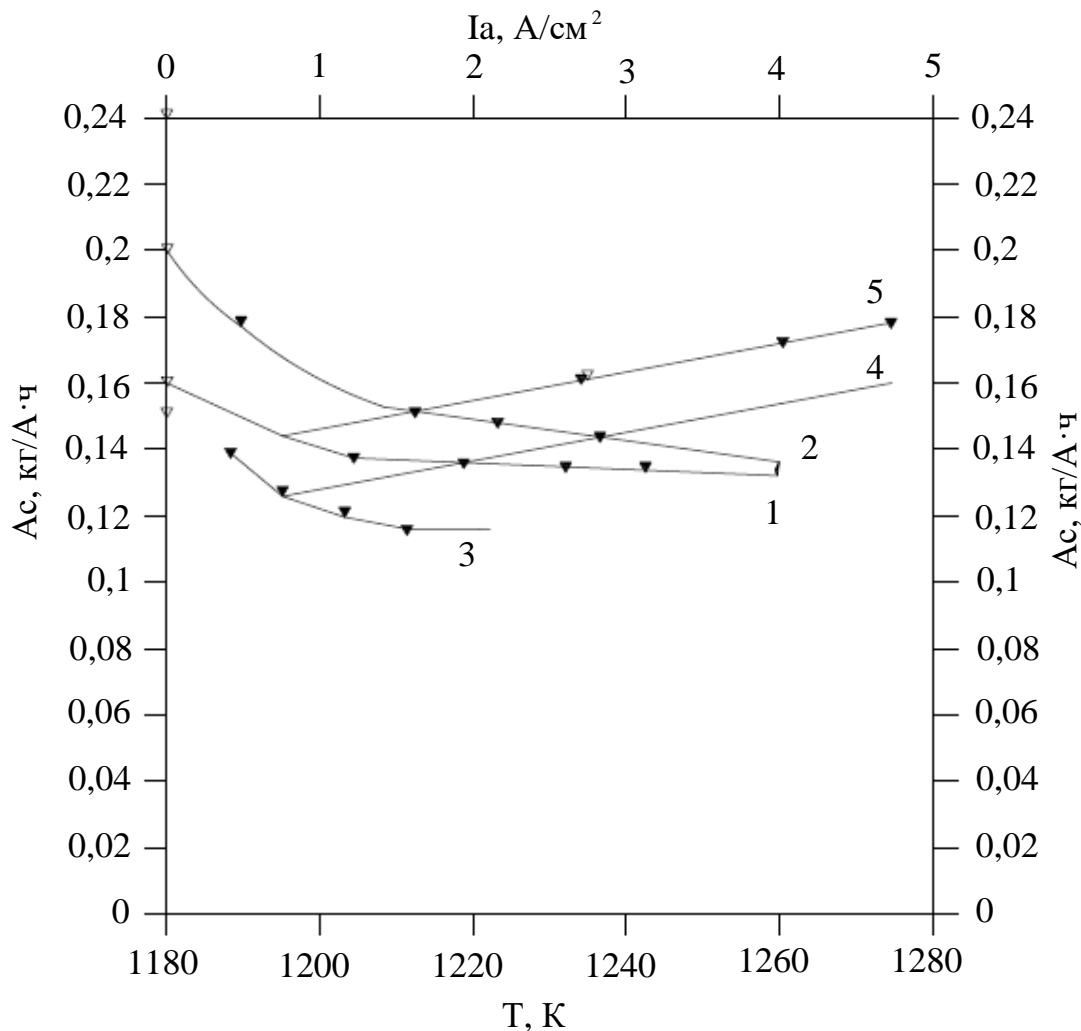


Рисунок 4.10 - Зависимость удельного расхода углерода от плотности тока (1,2,3) и температуры (4,5): 1,4 - стандартные аноды; 2,5 - нестандартные аноды; 3- данные [192]

Установленные анодные плотности тока, температуры электролита в сочетании с качественными показателями анодов предсказывают и прогнозируют состав анодного газа и удельного расхода анода с помощью разработанных уравнений. Таким образом, на основе вышеуказанных суждений можно вести целенаправленный поиск путей снижения расхода анодов при электролитическом производстве алюминия.

4.8. Заключение по четвёртой главе

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

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

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

По приведенной рецептуре изготавливались 12 шт опытных промышленных бортовых блоков размером $650 \times 550 \times 200$ мм, которые обжигались в открытых камерных печах производства анодов (ПА) ОАО «ТАЛКО». Качественные показатели блоков соответствовали техусловию ТУ 1913-109-014-99.

Выполнены научно-исследовательские работы зависимости физико-химических и физико-механических характеристик подовых блоков от содержания в рецептуре материалов с высокотемпературной обработкой. Показана 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 ОАО «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.

Изготовление анодов с добавкой в анодную шихту термоантрацита с малой зольностью месторождения Назарайлок возможно, но при условии устранения указанных отклонений в производственных переделах ПА ОАО «ТАЛКО». При этом процентное содержание добавки термоантрацита в шихту следует подбирать, исходя из степени зольности антрацита.

Полученные таким образом анодные блоки по своим физико-химическим показателям, особенно по УЭС, будут уступать традиционным, серийным анодам, изготовленным из нефтяного кокса. То есть производство анодов с добавкой термоантрацита допустимо ограничено, как вынужденная мера при кратковременных сбоях по поставкам нефтяного кокса.

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕЙ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА И ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ТВЁРДЫХ ОТХОДОВ

5.1. Прочностные свойства углей

На территории Республики Таджикистан встречаются практически месторождения всех типов углей от высокосортных антрацитов до простых бурых разновидностей, которые можно использовать в различных технологических производствах и даже получении кокса (особенно Фон-Ягнобское месторождение). Расположение, геологическое происхождение, петрографический состав, химический состав углей, а также их прогнозные и промышленные запасы приведены в монографии [1].

Однако среди упомянутых изученных параметров углей практически не изучены их прочностные свойства. Их прочность очень важна при добыче, обогащении, транспортировке, хранении и особенно при использовании в газогенераторах с целью получения синтез-газа (генераторного газа или, иначе говоря, угольного газа). В противном случае, в результате проветривания и трения куски угля раскашиваются и превращаются в «мелочь». Такие угли можно использовать только в топках.

В ООО «ТАЛКО Кемикал» (Яванский район) в производстве технологического пара и фторсолей используют синтез-газ, вырабатываемый в китайских газогенераторах компании «Хуан Тай», г.Цзинань, а в ОАО «ТАЛКО» использовались газогенераторы КНР марки QL – 1,5 компании Тянюан Синг. Эти газогенераторы отличаются по конструкции, а газогенераторы «Хуан Тай» автоматизированы. Кроме прочего, угли, используемые в газогенераторах, должны иметь низкую золу, размер фракции 25-40 мм, низкую летучесть и высокую механическую прочность. Основным поставщиком углей являлась компания “ТАЛКО Ресурсы”. Данная компания снабжала углями Фон-Ягнобского месторождения с участков “Канте” и “Джизукрут”.

Средние качественные показатели углей приведены в монографии [1]. Как видно из [1], в углях обоих участков много золы и вмещающих пород. К вмещающим породам относятся камни, негорючие сланцы и прочие чужеродные примеси. После дробления, грохочения и сортировки выход годного продукта составлял 40-50% (по массе). В результате механической обработки куски угля сильно измельчались. Поэтому стал вопрос об определении прочностных свойств углей обоих участков Фон-Ягнобского месторождения Айнинского района. От прочности зависит сохраняемость размера кусков угля в газогенераторе как при загрузке, так и при вращении зольной чаши.

Для определения механической прочности использовался метод Сыскова К.И. “Методика определения прочности кусковых материалов” (Институт горячих ископаемых АН СССР). Сущность метода заключается в свободном падении груза определенной массы на уголь, и при этом совершается работа, равная 1 кгм. Поверхность кусков угля после дробления рассчитывалась по формуле

$$S = 4a_1 + 15a_2 + 30a_3 + 120a_4, \quad (5.1)$$

где, a_1, a_2, a_3, a_4 – выход классов угля в граммах с размером кусков 5-25; 3-5; 1-3; 0-1,0 мм.

Далее прочность фракций (Π) определяется по уравнению

$$\Pi = \frac{300000}{S - 100} (\text{г/см}), \quad (5.2)$$

где 300000 – работа разрушения угля (кокса), Г/см; 100- поверхность испытуемой навески образца, см².

Ниже в таблице 5.1 приведены результаты опыта, проведенного с углями участков “Канте” и “Джизжукрут”, а также сравнения некоторых углей Российской Федерации.

Таблица 5.1 – Прочность углей участков «Канте» и «Джизжукрут» Фон-Ягнобского месторождения

Образец угля	Размерность кусков, мм				Поверх- ность, см ²	Проч- ность, г/см
	5-25	3-5	1-3	0-1		
Участок «Канте»	6,42	7,00	7,10	4,25	854	398
Участок «Джизжукрут»	6,90	7,45	6,25	4,80	858	396
Бурый уголь (Бабаевское месторождение), Россия	7,58	7,86	5,81	3,64	762	453
Полукокс из Бабаевского угля (Россия)	-	5,25	11,09	8,54	1441	224
Кокс из Байдаевских углей (Россия)	21,6 0	1,10	0,50	1,67	318	1380

Как видно из таблицы 5.1, угли участков «Канте» и «Джизжукрут» имеют относительно низкую прочность по сравнению с бурными углями Бабаевского месторождения. Данное сравнение не совсем верно, так как угли Фон-Ягнобского месторождения являются коксующими и имеют иной химический состав и степень метаморфизма.

5.2. Характеристики углей отдельных месторождений Таджикистана и полученного из них синтез-газа [1-А]

С учетом существующих ресурсов угля и сложности его транспортировки одним из перспективных направлений его использования становится газификация.

В процессе пиролиза или газификации, когда при высокой температуре углерод взаимодействует с окислителем, получают смесь таких горючих газов как H₂, CO, CH₄. Окислителем могут быть кислород воздуха, CO₂, водяной пар либо их смеси.

Обычно горючие смеси газов из различных марок углей получают в газогенераторе при определенных условиях: чистоте угля, температуре, насыщении водяным паром, продолжительности пиролиза и др.

Учитывая отсутствие собственных источников природного углеводородного топлива и наличие больших запасов высококачественных углей в РТ, в 2011 году на бывшем Государственном унитарном предприятии “Таджикская Алюминиевая Компания” (ГУП ТАЛКО, ныне ОАО «ТАЛКО») и в январе 2016г. на заводе «Сохташавандаи криолит Яванского района» ныне ООО “ТАЛКО Кемикал” были начаты работы по внедрению современных технологий синтеза газообразного топлива (синтез-газа) из местного углеродсодержащего сырья.

В настоящее время в Республике Таджикистан функционируют 6 газогенераторных станций, вырабатывающих синтез-газ из углей месторождения “Фон-Ягноб”. Учитывая перспективу развития производства синтез-газа в республике и необходимость расширения его сырьевой базы, был осуществлен цикл исследований по составам и свойствам отдельных месторождений.

Как видно из таблицы 5.2, угли наиболее перспективных месторождений в целом отвечают нормативным требованиям, предъявляемым к сырью для производства синтез-газа, таким требованиям отвечают месторождения “Фон-Ягноб”, “Тошкутан”, “Сайёд” и “Зидди” [1].

Учитывая, что в принципе для производства синтез-газа может быть использовано почти любое углеродсодержащее сырье, был осуществлен цикл исследований по получению синтез-газа из углей, не в полной мере отвечающих требованиям нормативов, т.е. углей месторождений “Тошкутан”, “Сайёд” и “Зидди”.

Опыты проводились на лабораторной установке, представленной на рисунке 5.1, при соотношении воздух:пар=7:1 и продолжительности процесса 75 мин. Температура в реакционной зоне составляла 950°C, а на выходе из реактора +700°C. Паровоздушная смесь, содержащая 2,7-3,5 м³/ кг воздуха и 0,4-0,5 м³/ кг пара, предварительно подогревалась до 400°C и затем подавалась в реактор.

Таблица 5.2- Составы и свойства углей отдельных месторождений РТ

Параметры		Норматив	Наименование месторождения			
			“Фон-Ягноб”	“Зидди”	“Сайёд”	“Тошкутан”
Постоянный углерод, мас.%		>55	75-85	<60-81	<67,1	<80,5
Летучие вещества, мас.%		<25	28,62	30	39,4	35
Влажность, мас.%		<10	2	5	4,9	5
Зольность, мас.%		≤18	3,21	6,4-31	<32,3	<28
Содержание серы, мас.%		<2	0,13	0,6-15	-	<2,4
Калорийность	кДж/кг	27170	<33415	<32700	<28257	<29044,5
	Ккал/кг	6500	<7986	<7822	<6760	<6948,5

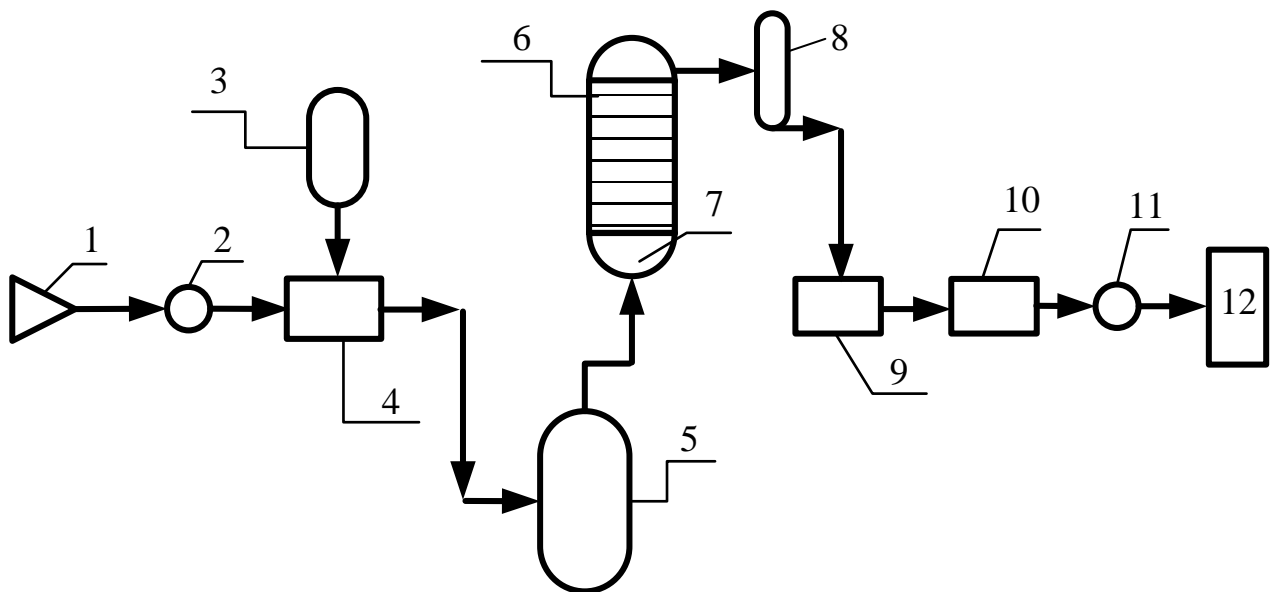


Рисунок 5.1. Схема лабораторной установки по газификации угля: 1-компрессор; 2-расходомер; 3-резервуар для воды; 4-гидрозатвор; 5-парообразователь с пароперегревателем; 6-реактор (газогенератор (ГГ)); 7-электронагреватель для ГГ; 8-холодильник; 9-сепаратор; 10-фильтр; 11-газовый счетчик; 12-блок анализа

Таблица 5.3 –Физико-химические показатели синтез-газа из углей месторождения Таджикистан

Название	Содержание компонентов, % об,						Теплота сгорания газа, Q_H	
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	ккал/м ³	МДж/м ³
Нормативное содержание	<7	<0,8	20-32	2-4	15-20	45-50	1119-1636	4,6-6,8
«Фон-Ягноб»	4,7	0,3	24,5	4,9	14,7	50,8	1538	6,4
«Зидди»	5	0,5	19	4,6	13,1	57,8	1305	5,4
«Сайёд»	6,4	0,5	16,9	3,6	10,0	62,6	1076	4,5
«Тошкутан»	5,4	0,5	21,9	2,6	12,5	57,1	1206	5,04

В таблице 5.3 представлены химические составы синтез-газов, полученных из исследуемых углей, а также данные по их теплотворной способности (теплоте сгорания), рассчитанной по формуле:

$$Q = 85,5 \cdot C_{CH_4} + 25,8 \cdot C_{H_2} + 30,2 \cdot C_{CO}, \quad (5.3)$$

где С- объемное содержание этих горючих компонентов в синтез-газе, %.

Данные таблицы 5.3. свидетельствуют, что теплота сгорания синтез-газа, полученного из исследуемых углей (кроме углей месторождения «Сайёд»), соответствует нормативным требованиям к производству синтез-газа. При этом теплота сгорания синтез-газа, полученного из углей месторождения «Фон-Ягноб», в 1,3 раза превышает теплоту сгорания синтез-газа из углей месторождений «Зидди» и «Тошкутан» и в 1,43 раза – синтез-газа из углей месторождения «Сайёд».

Для установления достоверности полученных результатов был осуществлен расчет теоретического состава и выхода генераторного газа, получаемого из угля месторождения «Зидди». В расчетах ориентировочно принимались:

- зольность угля (A^c) – 16,0 мас.%;

- влажность (W^c) – 5.0 мас.%;
- расход пара – 0,34 кг/кг;
- расход воздуха – 2,08 м³/ кг;
- коэффициент неполной подготовки в зоне подсушки и сухой перегонки = 0,003;
- содержание углерода в остатке -11%;
- состав горячей массы угля, мас.‰: С-81,; Н^Г-5,3; О^Г-11,8; S^Г-0.4; N^Г -1,0.

Калорийность угля рассчитана по формуле:

$$Q = 81 \cdot C^Г + 300 \cdot H^Г - 26 \cdot (O^Г - S^Г) - 24,62 \cdot (W + 8,94) \quad (5.4)$$

где $C^Г$ - содержание углерода; $H^Г$ – содержание водорода; $O^Г$ - содержание кислорода; $S^Г$ - содержание серы; W - содержание влаги.

$$Q^Г = 81 \cdot C^Г + 300 \cdot H^Г - 26 \cdot (O^Г - S^Г) = 81 \cdot 81,5 + 300 \cdot 5,3 - 26 \cdot (11,5 - 0,4) = 6601,5 + 1590 - 296,4 = 7895,1 \text{ ккал/кг или } 33033,1 \text{ кДж/кг};$$

С учетом влажности калорийность угля составит 7813,1 ккал/кг или 32689,9 кДж/кг.

Состав рабочего топлива с учетом влажности и зольности:

$$C^P = 81,5 \cdot (1 - 0,05) \cdot (1 - 0,16) = 81,5 \cdot (0,798) = 65 \text{ мас.‰};$$

$$H^P = 5,3 \cdot 0,798 = 4,26 \text{ мас.‰}; O^P = 11,8 \cdot 0,798 = 9,42 \text{ мас.‰};$$

$$S^P = 0,4 \cdot 0,798 = 0,32 \text{ мас.‰}; N^P = 1,0 \cdot 0,798 = 0,8 \text{ мас.‰};$$

$$A^P = 16,0 \cdot 0,950 = 15,2 \text{ мас.‰}; W^P = 5,0 \text{ мас.‰};$$

Калорийность рабочего топлива:

$$Q^P = 7813,1 \cdot (0,798) - 600 \cdot (0,05) = 6234,85 - 30 = 6204,85 \text{ ккал/кг или } 25961 \text{ кДж/кг.}$$

Принимая выход каменноугольной смолы, равным 6% от массы рабочего топлива, ее состав: С = 80 мас.‰; Н = 10 мас.‰; О = 10 мас.‰; калорийность - 8680 ккал/кг или 36317,12 кДж/кг; выход пыли – 1% от массы рабочего топлива и её

состав: С= 70 мас.%; А= 30 мас.%; калорийность – 5670 ккал/кг или 23724,28 кДж/кг, и учитывая, что во влагу сухого разложения переходит 50 мас.% кислорода; в CO_2 - 20 мас.%; в метан – 35 мас.% водорода; в этилен – 5 мас.%; в сероводород – 80 мас.% серы, были рассчитаны выходы продуктов сухой перегонки, уноса и остатков на 100 кг рабочего топлива при полной подготовке, которые приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Расчетные значения выходов продуктов сухой перегонки уноса и остатков на 100 кг рабочего топлива при полной подготовке

№	Показатели	Количество	
		кг	нм ³
	1	2	3
1.	<i>Водяной пар</i>		
	В H_2O переходит 50% всего кислорода $9,42 \times 0,5 \dots\dots$	4,710	-
	В H_2O переходит 50% всего водорода $4,71 : 8 \dots\dots\dots$	0,58875	-
	Получается H_2O разложения.....	5,300	-
	Влага топлива	5,00	-
	Всего влаги	10,30	12,82
2.	<i>Углекислый газ</i>		
	В CO_2 переходит 20% всего кислорода $9,42 \times 0,2 \dots\dots$	1,884	-
	В CO_2 переходит 20% всего углерода $12 \times 1,884:32 \dots\dots$	0,7065	-
	Всего $\text{CO}_2 \dots\dots\dots$	2,5905	1,32
3.	<i>Метан</i>		
	В CH_4 переходит 35% всего водорода $4,26 \times 0,35 \dots\dots$	1,491	-
	В CH_4 переходит 35% всего углерода $1,491 \times 3 \dots\dots\dots$	4,473	-
	Всего $\text{CH}_4 \dots\dots\dots$	5,964	8,3496
4.	<i>Этилен</i>		
	В C_2H_4 переходит 35% всего водорода $4,26 \times 0,05 \dots\dots$	0,213	-
	В C_2H_4 переходит 35% всего углерода $0,213 \times 6 \dots\dots\dots$	1,278	-
	Всего $\text{C}_2\text{H}_4 \dots\dots\dots$	1,491	1,11328

	1	2	3
5.	<i>Смола</i> Переходит в смолу углерода $6 \times 0,8$ Переходит в смолу водорода $6 \times 0,1$ Переходит в смолу кислорода $6 \times 0,1$ Всего смолы	4,80 0,60 0,60 6,00	- - - -
6.	<i>Азот</i> Всего N_2	1,00	0,80
7.	<i>Сероводород</i> В H_2S переходит 80% всей серы $0,32 \times 0,8$ В H_2S переходит 80% всего водорода $2 \times 0,256:32$ Всего H_2S	0,256 0,016 0,272	- - 0,179
8.	<i>Пыль</i> В пыль переходит углерод В пыль переходит зола Всего пыли	0,7 0,3 1,0	- - -
9.	<i>Остатки</i> В остаток переходит углерод $0,11(11,7+0,62):0,89$ В остаток переходит сера В остаток переходит зола Всего остатков	1,55 0,62 12,00 14,17	- - - -
10	<i>Окись углерода</i> В CO переходит кислорода $9,42-(0,6+4,71+1,884)$ В CO переходит углерода $12 \times 2,236:16$ Всего CO	2,236 1,677 3,913	- - 3,13
11	<i>Водород</i> Остаётся и переходит в газ $5,3-(0,58875+0,6+1,491+0,213+0,016)$	2,39125	26,782
12	<i>Газифицируемый углерод</i> Газифицируется $65-(0,7065+4,473+1,278+4,8+0,7+1,55+1,677)$	49,8155	-

При неполной подготовке в зоне газификации взаимодействуют:

$$C = 49,8155 + 0,003x(65 - 49,8155 - 0,7 - 1,55) = 50,2 \text{ кг};$$

$H = 0,003 \times 4,26 = 0,1278$ кг; $O = 0,03 \times 9,42 = 0,2826$ кг; $\text{влага} = 0,03 \times 5 = 0,15$ кг.

Тогда масса сырья, поступающего в зону газификации, будет равна:

$$50,2 + 0,1278 + 0,2826 + 0,15 + 14,7 = 65,3326 \text{ кг.}$$

Потерю тепла зоной газификации принимаем равной 5000 ккал на 1 моль газифицируемого углерода.

Состав и выход синтез-газа, полученного при газификации 100 кг угля месторождения «Зидди» (таблица 5.5), были рассчитаны на основе следующих балансовых уравнений:

1) баланс углерода: $\text{CO}_2 + \text{CO} = 50,2 : 12 = 4,1833$ моль;

2) баланс водорода: $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = (34 + 0,1278) : 18 + 0,15 : 2 = 1,96$ моль;

3) баланс кислорода:

$$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 + \text{CO} = 0,53 \text{N}_2 \cdot (34 + 0,1278) : 18 + 2 \cdot 0,2826 : 32 = 0,53 \text{N}_2 + 1,9 + 0,018 =$$

$$0,53 \text{N}_2 + 1,918 \text{ моль};$$

4) значение К: $K = \text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2 = 2$;

5) уравнение теплового баланса:

$$50,2 \cdot 8100 + 0,1278 \cdot 24600 - 2600 \cdot 0,2826 - 600 \cdot 0,15 + 50 \cdot 0,31 \cdot \text{N}_2 \cdot 22,4 : 0,79 +$$

$$+ 50 \cdot 34 \cdot 0,444 + 0,350 \cdot 65,3326 - 1000 \cdot 0,97 = 67636 \cdot \text{CO} + 57798 \cdot \text{H}_2 +$$

$$+ 1000 \cdot 22,4 \cdot 0,338 \cdot \text{CO} + 1000 \cdot 22,4 \cdot 0,317 \cdot \text{H}_2 + 1000 \cdot 22,4 \cdot 0,3325 \cdot \text{N}_2 +$$

$$+ 1000 \cdot 22,4 \cdot 0,529 \cdot \text{CO}_2 + 1000 \cdot 22,4 \cdot 0,4115 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5000 \cdot 4,1833 +$$

$$+ 600 \cdot 0,2826 \cdot 14,7;$$

$$406620 + 3143,88 - 734,76 - 90 + 462,93 \cdot \text{N}_2 + 754,8 + 22180,4177 =$$

$$67636 \cdot \text{CO} + 57798 \cdot \text{H}_2 + 7571,2 \cdot \text{CO} + 7100,8 \cdot \text{H}_2 + 7448,0 \cdot \text{N}_2 + 11849,6 \cdot \text{CO}_2 +$$

$$+ 9217,6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 20916,5 + 2492,53;$$

$$431874,338 + 462,93 \cdot \text{N}_2 = 67636 \cdot \text{CO} + 57798 \cdot \text{H}_2 + 7571,2 \cdot \text{CO} + 7100,8 \cdot \text{H}_2$$

$$+ 7448,0 \cdot \text{N}_2 + 11849,6 \cdot \text{CO}_2 + 9217,6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 23409,03;$$

$$431874,338 - 23409,03 = 67636 \cdot \text{CO} + 57798 \cdot \text{H}_2 + 7571,2 \cdot \text{CO} + 7100,8 \cdot \text{H}_2$$

$$+ 7448,0 \cdot \text{N}_2 + 11849,6 \cdot \text{CO}_2 + 9217,6 \cdot \text{H}_2\text{O} - 462,93 \cdot \text{N}_2;$$

Тогда

$$75207,2 \cdot \text{CO} + 64898,8 \cdot \text{H}_2 + 6985,7 \cdot \text{N}_2 + 11849,6 \cdot \text{CO}_2 + 9217,6 \cdot \text{H}_2\text{O} = 408465,3 \text{ моль}$$

Таблица 5.5 – Выход и состав газа на 100 кг угля месторождения «Зидди»

Наименование компонента	Выход газа				Σ , нм ³	Суммарный состав газа, %	
	В зоне газификации			В зоне подготовки		Влажного	Сухого
	моль	нм ³	%	нм ³			
CO ₂	0,75	16,8	5,4	1,3x0,95=1,25	18,05	5,0	5,37
CO	3,74	83,6	27,0	3,14x0,95=3,0	86,6	24,0	25,76
H ₂	1,40	31,4	10,2	26,78x0,95=25,44	56,84	15,75	16,91
N ₂	7,35	164,7	53,3	0,8x0,95=0,76	165,46	45,86	49,23
CH ₄	-	-	-	8,35x0,95=7,93	7,93	2,2	2,36
C ₂ H ₄	-	-	-	1,11x0,95=1,07	1,07	0,3	0,32
H ₂ S	-0,56	-	-	0,179x0,95=0,17	0,17	0,05	0,05
H ₂ O	-	12,5	4,1	12,82x0,95=12,18	24,68	6,84	-
Всего:	13,8	309,0	100	51,8	360,8	100,0	100,0

Расчетные данные в достаточной степени совпадают с результатами лабораторных исследований по газификации угля месторождения «Зидди». Подобную сходимость расчетных и экспериментальных данных можно предположить и для углей других месторождений.

5.3. Промышленный способ производства синтез-газа в газогенераторах

С апреля 2012 года на ОАО «ТАЛКО», а с декабря 2016 года на ООО «ТАЛКО Кемикал» осуществляли поэтапный перевод алюминиевого и электродного (анодного) производства, а также производства фторсолей на синтез-газ. С этой целью были установлены 5 шт газогенераторов с неподвижным слоем угля китайского производства фирмы «ZIBO WANFENG», производительностью 7000 нм³/ час синтез-газа или 2,5 тонн угля в час на один газогенератор. ООО «ТАЛКО Кемикал» оснащался двумя газогенераторами китайского производства,

но фирмы «ХУАН Тай», г. Цзинань производительностью от 6000 до 9000 $\text{нм}^3/\text{час}$ синтез-газа в зависимости от вида и качества используемого угля. Для производства синтез-газа использовали угли размером кусков 30-60 и, соответственно, 25-40 мм с месторождения «Фон-Ягноб».

Указанные газогенераторы отличаются по конструкции и размерам. Газогенераторы «ZIBO WANFENG» более просты по конструкции и управляются вручную, а образовавшаяся фенольная вода выбрасывается в полигон жидких отходов или отдельно утилизируется сжиганием в топках утилизации коксовых газов. Газогенераторы фирмы «ХУАН Тай» сложнее по конструкции, управляются автоматически, и фенольная вода, превращаясь в пар, подается обратно в газогенератор с водяным паром насыщения. Таким образом, для пиролиза угля в газогенератор подается смесь «воздух – насыщенный пар и пары фенола». С экологической точки зрения, газогенераторы «ХУАН Тай» наиболее выгодны.

Следует отметить, что уголь, применяемый в газогенераторах, должен быть обогащенным; с содержанием малых количеств золы, вмещающих пород и прочих примесей.

Процесс газификации протекает при определенных условиях: размер и чистота фракций, зольность, содержание летучих, влажность и вмещающие породы. В таблице 5.6 приведен усредненный химический состав угля, применяемого в газогенераторах КНР независимо от типа месторождения (предложение китайской компании «СНМС»).

В таблице 5.2 приведены в лабораторных условиях составы и свойства углей отдельных месторождений Республики Таджикистан. В наших месторождениях отсутствуют обогатительные фабрики. Уголь поступает без обогащения – с примесями и вмещающимися породами. Управлять процессом газификации в газогенераторах представляется трудной задачей – требуется большой опыт персонала. Очень важно придерживаться правильное соотношение подачи количества воздуха с водяным паром, температурой данной смеси, частотой вращения зольной чаши, а также высотой огня. Например, средний расход воздуха и водяного пара для газогенераторов, работающих в ОАО «ТАЛКО» и ООО

«ТАЛКО Кемикал» составляют, соответственно, $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($2,0 \text{ м}^3/\text{кг}$) и $750-1250 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($0,24 - 0,40 \text{ кг}/\text{кг}$).

Таблица 5.6- Качественные показатели угля

Влага, % масс.	Летучесть, %	Зольность, % масс.	Теплотворность, ккал/кг	Вмещающие породы, %
до 3	до 25	до 15	6500	отсутств

При таком режиме работы можно показать динамику состава и теплотворную способность синтез-газа, полученного из углей месторождения «Фон-Ягноб» участков «Канте» и «Джизжукрут» (см. таблицу 5.7).

Таблица 5.7 Усредненный химический состав и теплотворная способность синтез-газа, полученного из углей месторождения «Фон-Ягноб»

Дата анализа	Показатели и норма, %						Теплотворная способ. ккал/ нм ³	Приме- чание
	CO ₂ 3-5	O ₂ 0,2- 0,6	CO 25-30	CH ₄ 3-5	H ₂ 15- 20	N ₂ 48-50		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Участок «Канте»							
30.04.18г	3,8	0,20	28,0	6,1	16,0	46,0	1780	
01.05.18г	5,2	0,20	26,6	6,3	15,0	46,0	1729	
02.05.18г	6,6	0,20	23,8	5,2	14,8	49,4	1545	
03.05.18г	8,8	0,20	20,6	5,6	19,2	45,6	1596	
10.06.18г	4,0	0,25	24,25	3,5	18,0	50	1496	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
09.04.19Г	4,5	0,20	28,1	3,4	18,1	45,6	1607		
13.04.19Г	4,7	0,20	27,4	3,5	19,3	44,8	1624		
21.04.19Г	8,3	0,20	21,5	5,3	19,4	45,2	1602		
09.05.19Г	7,9	0,20	23,5	4,1	18,8	45,3	1545		
11.05.19Г	7,8	0,20	21,6	4,6	17,4	48,5	1545		
	Участок «Джизжукрут»								
28.03.18	9,0	0,20	23,0	4,4	17,8	45,6	1537		
30.03.18	8,8	0,20	22,8	4,0	18,8	45,4	1522		
04.04.18	7,6	0,20	23,2	2,7	14,5	51,7	1315		
10.04.18	8,2	0,20	22,4	3,4	14,5	51,3	1348		
15.04.18	7,6	0,20	20,8	4,3	18,8	48,3	1487		
17.04.18	7,8	0,20	22,8	3,8	14,3	51,1	1389		
20.04.18	7,2	0,20	22,8	2,7	15,0	52,1	1313		
07.05.18	8,6	0,40	21,4	4,3	17,4	47,9	1468		
09.05.18	7,6	0,40	22,6	4,8	14,4	49,8	1471		
13.05.18	8,4	0,40	22,4	3,7	15,0	50,1	1386		

Примечание: Теплотворная способность 1 нм³ синтез-газа должна быть в пределах 1500 – 1700 ккал.

Как видно из таблицы 5.7, в зависимости от качества угля теплотворная способность меняется в широких пределах. Для углей участка «Джизжукрут» теплотворная способностью (Q) относительно низкая. Это прежде всего зависит от состава синтез-газа, особенно содержания CO, CH₄ и H₂ в смеси газов. При самом благоприятном режиме работы газогенератора и качества угля содержание CO, CH₄ и H₂ может достигать до 30,40 и 20 %, соответственно. В данном случае Q может достигать до 1764 ккал/нм³. В зависимости от месторождения данная величина может меняться в широких пределах.

Процесс газификации зависит от качества угля водяного пара, соотношения воздуха и водяного пара, а также от высоты огня, придерживаемого в газогенераторе. В используемых газогенераторах высота огня предусмотрена от 200 до 300 мм. Опыт подсказывает, что для улучшения степени газификации необходимо пересмотреть технологический режим работы газогенераторов, особенно газогенераторов фирмы «ХУАН Тай», монтированных в ООО «ТАЛКО Кемикал» и работающих на углях участка «Джизжукрут». В своем опыте мы опирались на изменение высоты огня и расхода смеси воздуха с насыщенным водяным паром, подаваемым на газификацию угля. Кроме того, необходимо учитывать свойства насыщенного пара. Результаты опытов с учетом использования свойства насыщенного пара приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8– Степень газификации угля участка «Джизжукрут» с использованием насыщенного водяного пара

Температура насыщения $t_{\text{нас.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Абсолют. давление пара $P_{\text{нас.}} \text{ кПа}$	Удельный объём нас. пара, $\text{м}^3/\text{кг.}$	Давление воздуха $P_{\text{в.}} \text{ кПа}$	Кол. воздуха, $\text{м}^3/\text{час}$	Состав газа, %						Теплотворность, $\text{ккал}/\text{нм}^3$
					CO_2	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	0,1258	12,054	2,0	1300	4,0	0,2	27,35	3,7	18,35	46,4	1624
50	0,1258	12,054	2,0	1400	3,5	0,2	26,85	3,55	18,0	47,9	1587
50	0,1258	12,054	2,0	1500	5,4	0,2	27,4	5,0	20,1	41,9	1783
55	0,1605	9,589	2,0	1300	5,2	0,2	26,3	4,8	16,5	47,0	1639
55	0,1605	9,589	2,0	1400	4,0	0,4	26,6	5,2	19,8	44,0	1767

Продолжение таблицы 5.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
55	0,1605	9,589	2,0	1500	3,2	0,4	25,4	6,0	20,6	44,4	1819
60	0,2031	7,687	2,0	1300	4,4	0,2	27,4	3,8	16,2	48,0	1579
60	0,2031	7,687	2,0	1400	4,6	0,2	27,4	3,36	17,28	47,16	1569
60	0,2031	7,687	2,0	1500	5,1	0,2	27,0	3,2	15,2	49,3	1490
65	0,255	6,209	2,0	1300	6,0	0,2	27,4	3,3	14,6	48,5	1495
65	0,255	6,209	2,0	1400	4,8	0,2	26,8	3,2	17,1	47,9	1532
65	0,255	6,209	2,0	1500	4,8	0,2	27,2	5,08	18,87	43,13	1451

Как видно из таблицы 5.8, наибольшая теплотворность соответствует температуре насыщения 55°C и удельному объему насыщенного пара 9,589 м³/кг, т.е. 1 кг такого пара равняется около 9,6 м³. Для того чтобы получить, например, в час 3000 н м³ синтез-газа необходимо в час подавать пара в количестве 171 кг, а воздуха 1400-1500 $\frac{\text{нм}^3}{\text{час}}$. Следует отметить, что в составе поставляемого угля из месторождений содержится множество негорючих компонентов.

На каждую тонну вводимого угля в газогенератор вводится до 500 кг негорючих компонентов (балластов), и отсюда мы не можем получить с одного газогенератора 6000 нм³ синтез-газа (согласно проекту). Фактически получаем в час в среднем 3000-3500 нм³ синтез-газа. Чтобы достичь проектных показателей, необходим обогащенный уголь с содержанием чистого угля 90-95%. Это может обеспечить эффективность работы газогенераторов и повысить технико-экономические показатели.

Таким образом, используя свойства насыщенного водяного пара и, соответственно, подачу необходимого количества атмосферного воздуха, можно

повысить удельную мощность газогенераторов и увеличить качество получаемого синтез-газа, не используя обогащенный уголь.

5.4. Техничко-экономические показатели производства синтез-газа

Для оценки технико-экономических показателей производства синтез-газа достаточно привести некоторые данные по количеству и качеству поступивших углей Фон-Ягнобского месторождения участков «Канте» и «Джизжукрут» Айнинского района (см. таблицу 5.9). Как видно из таблицы, уголь участка «Джизжукрут» по теплотворности и количеству вмещающих пород уступает углям участка «Канте» - сравнительно больше теплотворность и меньше вмещающих пород (камни и негорючие породы). Влага является факультативной величиной и применяется для взаиморасчетов между поставщиком и потребителем. Но, в любом случае, в газогенераторе подаваемый уголь не должен содержать влагу более 3,0 % (по массе). В противном случае трудно будет регулировать соотношение воздуха и насыщенного водяного пара, подаваемого в газогенератор для газификации. По содержанию летучести и зольности уголь обоих участков почти одинаковый. Это свидетельствует об одинаковой степени метаморфизма, которые испытывали оба участка Фон-Ягнобского месторождения.

В таблице 5.10 приведены данные о выработке 1000 нм³ синтез-газа и количестве выработанного газа за сутки двумя газогенераторами. Следует отметить, что для обеспечения синтез-газом всех производств ООО «ТАЛКО Кемикал» необходимо задействовать два газогенератора, т.к. общая потребность синтез-газа составляет от 5500 до 5800 нм³ в час. Из-за низкого качества угля (многовмещающих пород) невозможно получить 6000 нм³ газа с одного газогенератора. Удельный расход угля на выработку 1000 нм³ газа составляет в среднем 720 кг.

В таблице 5.11 приведена плановая калькуляция себестоимости 1000 нм³ синтез-газа за 2018 г. (объем произведенного газа составлял 46800 тыс. нм³).

Таблица 5.9 – Количественные и качественные показатели углей, поступивших в мае 2019г. с Фон- Ягнобского месторождения (участки «Канте» и «Джизукрут»)

Дата поступления	Кол.тонна	Результаты анализа						
		Нормативные показатели, %						
		Влага, %	Легучесть, %	Зольность, %	Теплотвор ккал/кг	Фракция не менее 25 мм	Фракция до 25 мм	Вмещающие породы, %
		до 3	до 25	до 15	6500	-	-	-
01.05.2019 г	52,8	4,1	26,86	37,44	4735	57,3	19,90	22,80
02.05.2019 г	54,44	2,87	26,80	36,25	4931	71,67	12,33	16,0
03.05.2019 г	68,64	2,7	26,09	25,14	5845	74,12	17,32	8,56
04.05.2019 г	127,56	2,7	27,21	36,00	4965	51,50	31,82	16,68
05.05.2019 г	166,84	2,2	25,97	16,60	6577	80,10	8,03	11,87
07.05.2019 г	127,02	2,57	25,04	29,37	5512	57,56	24,78	17,66
участок «Джизукрут»								
01.05.2019 г	54,3	11,5	25,44	26,55	5018	52,6	32,60	14,80
02.05.2019 г	56,6	11,58	24,16	37,43	4130	58,78	8,55	32,67
03.05.2019 г	35,83	11,4	25,02	33,99	4423	43,79	23,06	33,15
04.05.2019 г	56,6	8,3	26,45	30,10	4990	70,47	15,90	13,63
05.05.2019 г	52,9	8,5	28,52	12,18	6425	38,96	35,62	25,52
06.05.2019 г	36,3	8,5	25,50	31,12	4890	58,75	13,39	27,86
07.05.2019 г	19,0	12,3	26,40	33,33	4403	53,65	16,10	30,25
Итого:	311	7	25,93	29,24	4897	53,86	20,74	25,41

Таблица 5.10– Производство газа и расход угля по суткам по цеху синтез-газа на май 2019 г.

Дата	Приход угля, т	Расход угля, т	Общ.выработка газа за сут. нм ³	Выход газа, нм ³ /час	Расход угля на 1000 нм ³ газа
01.05.2019	71,4	91,41	134635	5609	0,68
02.05.2019	111,04	88,64	134995	5624	0,66
03.05.2019	123,04	103,875	129070	5377	0,80
04.05.2019	184,16	102,49	135020	5625	0,76
05.05.2019	219,74	98,335	133819	5575	0,73
06.05.2019	55,3	101,105	135006	5625	0,75
07.05.2019	127,62	94,18	134190	5591	0,70
08.05.2019	37,9	91,41	135326	5638	0,68
09.05.2019	165,34	94,18	134179	5590	0,70
10.05.2019	188,12	103,875	134899	5620	0,723
11.05.2019	126,12	109,415	135062	5627	0,81
12.05.2019	121,54	114,955	134739	5614	0,85
13.05.2019	18	95,565	135088	5628	0,71
14.05.2019	100	31,855	145339	6055	0,70

Как видно из таблицы 5.11, плановая себестоимость 1800 нм³ синтез-газа составляет ориентировочно 340,16 сомони. Как уже было отмечено, потребность ООО «ТАЛКО Кемикал» в синтез-газе за час составляет в среднем 6000 нм³, а природного газа 1000 нм³. Следовательно, стоимость 6000 нм³ синтез-газа будет составлять $6,0 \cdot 340,16 = 2040,96$ сомони, а в долларах США - $2040,96:9,5 = 214,84$. Использование угля для производства синтез-газа является выгодным. По стоимости он почти эквивалентен природному газу (1000 нм³ природного газа составляет 200 \$ США). Недостатком технологии производства угольного газа является неэкологичность; из-за пыли, выделения шлаков и фенольной воды может

привести к нарушению экологических норм в газогенераторах компании «ХУАН Тай». Фенольная вода после испарения (в испарителе) обратно сжигается в газогенераторе. В случае отсутствия природного газа вполне можно использовать уголь с целью получения синтез-газа в газогенераторах.

Таблица 5.11 – Плановая калькуляция себестоимости синтез-газа (в объеме 46800 тыс. м³) за 2018 г.

№ п/п	Сырье и материалы	Ед. изм	2018 год					
			на весь объем			на единицу		
			кол-во	цена	сумма	кол-во	цена	сумма
1.	Дроблен.уголь	Тн	18000	507,34	9132058,62	0,4	507,34	195,13
2.	Содержание и обслуж. оборуд	сомони			584090			12,48
2.1.	Комплект. детали и з/ части	сомони			312200			6,67
2.2.	Материалы	сомони			271890			5,81
3.	Электроэнергия	квт·ч	2348424	0,4713	1106812,231	50,2	0,4713	23,65
4.	Тех.вода	м ³	23400	1,77		0,5	1,77	0,88
5	Циркуляционная вода	м ³	2686,32	1,77	4748,43	0,00006	1,77	0,00
5.1	Химочищение воды	м ³	5694	3,19	18165	0,1	3,19	0,39
6.	З/Пл осн.персонала	сомони			1793615			38,33
7.	Дополнител.з/пл	сомони			269042,23			5,75
8.	Социальный налог	сомони			515664,27			11,02
9.	Амортизация	сомони						0,00
10.	Услуги произв.характера	сомони			2182038			46,62
11.	Цеховые расходы	сомони			629057			13,44
	Цехов.себ-ть	сомони			16819381,14			359,39
12.	Выход угольного масла	Тн	900	1000	900000	0,02		19,23
13.	Выход угольного шлака	тн						
	Полная себестоимость	Сомони			15919381,1			340,16

Примечание:1. Калькуляция составлена Планово – экономическим отделом ООО «ТАЛКО Кемикал». 2. В 2018 г было всего завезено 38960 т угля, и после дробления и грохочения выход годного продукта составил 18000 т. Удельный расход угля отнесен на производство 1000 нм³ синтез-газа.

5.5. Производство криолитглиноземного концентрата (КГК) из углеродсодержащих твёрдых отходов и его использование в производстве первичного алюминиевого сплава [18, 23-А]

Глинозем-фторсодержащие отходы производства алюминия содержат значительные доли таких ценных компонентов, как криолит и глинозем. Использованию этих отходов в производстве алюминия препятствует высокое содержание в них углерода, железа и кремния, которые негативно влияют на качество производимого первичного алюминия. С другой стороны, криолитглинозёмный концентрат (КГК) способствует получить первичный сплав прямо в электролизере [205], что делает данный метод перспективным как с технологических, так и с экономических соображений.

Следует отметить, что на алюминиевых заводах существует два вида хранения отходов: полигон твёрдых отходов и шламовое поле, где накапливают жидкие отходы с твёрдыми частицами.

Открытое акционерное общество «Таджикская алюминиевая компания» (ОАО «ТАЛКО») имеет как полигон твёрдых отходов, так и шламовые поля.

В мире в алюминиевой индустрии ежегодно образуются миллионы тонн твердых отходов и главную составляющую часть составляет отработанная футеровка электролизеров; огнеупорные и теплоизоляционные кирпичи, углеграфитовые бортовые и подовые блоки, сухая барьерная смесь, шамотная засыпка и другие материалы. На складах твердых отходов, полигонов, алюминиевых заводах также накапливаются угольная пена, шламы газоочистки и другие углерод- и фторсодержащие отходы близлежащих регионов [206-216].

Печально тот факт, что при длительном хранении эти промышленные отходы сохраняют свою токсичность и не разлагаются [217-219], примером могут служить трех полигонов алюминиевых заводов РУСАЛА за 20 лет хранения 60-65% неорганического материала попавшего на полигонах не утилизировались.

Физико-химическими методами анализа установлен среднестатистический состав отходов полигонов,% (по массе): свободный С-50; Al металлический-

3,0; Al_2O_3 -10,0; SiO_2 –20,0; NaF – 10,5; AlF_3 –4,20; MgF_2 –2,20; CaF_2 –5,5; TiO_2 –0,01 и др.

Как отмечают авторы [216-220] степени разложения отходов не известны, однако полигоны крупнейших алюминиевых заводов России – Братский и Красноярский быстрым темпом заполняются отходами, что может привести к экологической напряженности и их остаточный ресурс пользования приближается к 3-5 годами.

Объем образования отработанной футеровки несложно определить. В качестве примера можно привести расчет для ОАО «ТАЛКО». ОАО «ТАЛКО» имеет 10 электролизных корпусов и в каждом корпусе монтированы по 100 электролизеров, итого 1000шт. До 2005 году на заводе в год ремонтировались ~300 электролизеров. Общая масса футеровочных материалов, за вычетом кожуха, перед эксплуатацией составлял 30-50 тонн, а после – в 1,2-1,4 раза больше и составляет 45-65 тонн. Образующейся отработанная футеровка, ежегодно на заводе, составляет 15-20 тыс. тонн. Известно, что ОАО «ТАЛКО» работает с марта 1975 года, и приблизительное количество отработанной футеровки, хранящейся на его полигонах твердых отходов, в настоящее время составляет около 0,5млн.тонн, что сравнимо с объемами образования отработанной футеровки на российских алюминиевых заводах (~25 кг/т Al) [221-222].

На алюминиевых заводах ОК «РУСАЛ» ежегодно образуется и вывозится в отвал или складировается в накопителях около 130-150 тыс. тонн футеровки демонтированных электролизеров.

В связи с остановкой малоэффективных алюминиевых заводов в Мурманской, Ленинградской и Свердловской областях России стоит проблема переработки фтор-, углеродсодержащих отходов. В связи с этим проблема комплексной переработки отходов электролизного производства приобретает актуальный характер.

Одним из важным аспектом повышения эффективности работы алюминиевых предприятий является ресурсосбережение и рациональное природопользование, требующие комплексных способов утилизации отходов

алюминиевого производства. Оработанная футеровка катодных устройств электролизеров могут быть источником сырья для металлургической, химической и строительной отраслей промышленности. Углеродистые и огнеупорные материалы, пропитанные электролитом представляют собой сложное многокомпонентное сырье, которое можно переработать с целью извлечения полезных компонентов как для возвращения в цикл производства алюминия, так и для продажи в различные сферы промышленности.

Как обычно, в шламовое поле сбрасывают жидкие отходы с газоочистки (регенерация) и с флотации (обработка «пены»-удаление угольных частиц от прилипших электролитов). В составе обоих отходов содержится определенное количество углерода.

Отходы шламового поля после накопления и предварительной сушки складываются, и далее производится выжиг во вращающейся трубчатой печи с помощью природного или синтез-газа (угольный газ, получаемый в газогенераторах) при температуре 700-800°C. В результате выжига сгорают частицы углерода и другие органические примеси. После выжига образованный криолитглиноземный концентрат (КГК) охлаждается в холодильнике и далее складывается.

В таблице 5.12 приведены химический и минералогический составы исходного сырья и криолитглиноземного концентрата.

Как видно из таблицы 5.12, в результате обжига происходит полное разложение карбонатов и бикарбонатов, частичное разложение сульфатов, почти полное сгорание углерода и образование оксида натрия (алюминат натрия). Эти фазовые изменения в составе исходного шлама отражены на рентгенограммах, представленных на рисунке 5.2. Наличие пиков углерода на рентгенограммах шлама и их отсутствие на рентгенограмме КГК подтверждают вывод и почти его полное сгорание в процессе обжига. Появление пиков оксида натрия на рентгенограмме КГК и высокие значения рН его раствора свидетельствуют о высокой щелочности полученного продукта.

Таблица 5.12- Химический и минералогический составы исходного сырья и криолитглиноземного концентрата

№	Наименование компонентов	Химический состав, масс.%	
		Исходный шлам	Криолитглиноземный концентрат
1.	Al	12.99	25,3
2.	Na	17.88	21,76
3.	F	16.21	19,27
4.	SO ₄ ²⁻	5.67	1,89
5.	CO ₃ ²⁻	2.45	-
6.	HCO ₃	1.45	-
7.	C	27.3	1,1
8.	Fe	0.56	0,84
9.	Si	0.32	0,51
10.	H ₂ O	2.5	-
		Минералогический состав, масс.%	
1.	Al ₂ O ₃	18.2	41,2
2.	Na ₃ AlF ₆	26.7	28,5
3.	Na ₂ SO ₄	8.4	2,8
4.	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	6.1	-
5.	C	27.3	1,1
6.	NaF	3.8	8,4
7.	SiO ₂	0.7	1,1
8.	Fe ₂ O ₃	0.8	1,2
9.	Na ₂ O	-	9,3
10.	H ₂ O	2.5	-

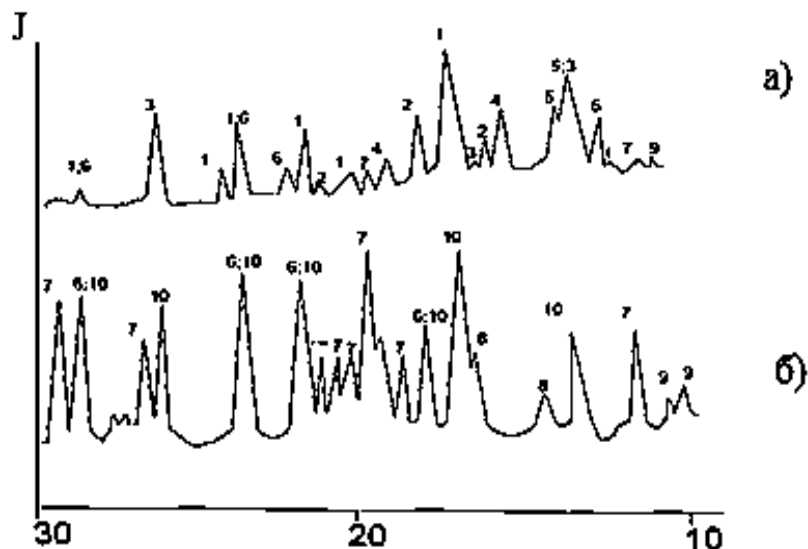


Рисунок 5.2 -Рентгенограммы: а) исходного шлама; б) криолитглиноземного концентрата(1- $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NaF}$; 2- Na_2CO_3 ; 3- $2\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Na}_2\text{CO}_3$; 4- NaHCO_3 ; 5- C; 6- Al_2O_3 ; 7- Na_3AlF_6 ; 8- Fe_2O_3 ; 9- SiO_2 ; 10- Na_2O)

Дериватограммы шлама и КГК, представленные на рисунок 5.3, подтверждают выводы о динамике изменений в их фазовых составах. Образующийся при 600-650°C экзотермический эффект и резкая убыль массы на дериватограмме шлама свидетельствуют о начале процесса сгорания углерода. Слабая выраженность этих изменений на дериватограмме КГК свидетельствует о почти полном отсутствии углерода в его составе. Отсутствие пиков карбонатов и сульфатов на рентгенограмме КГК и эндотермического эффекта при 750-780°C на его дериватограмме свидетельствует о протекании процесса их разложения в ходе обжига шлама.

Как видно из таблицы 5.12, среднее содержание компонентов в полученном продукте составляет, масс. %: глинозема - 41,2; криолита - 28,5; фторида натрия - 8,4; оксида железа - 1,2; оксида кремния - 1,1; углерода - 1,1, то есть по своему качественному составу КГК идентичен электролиту и может быть использован в качестве подпиточного, пускового и послепускового сырья, а также укрывного материала анодного массива в электролизном производстве.

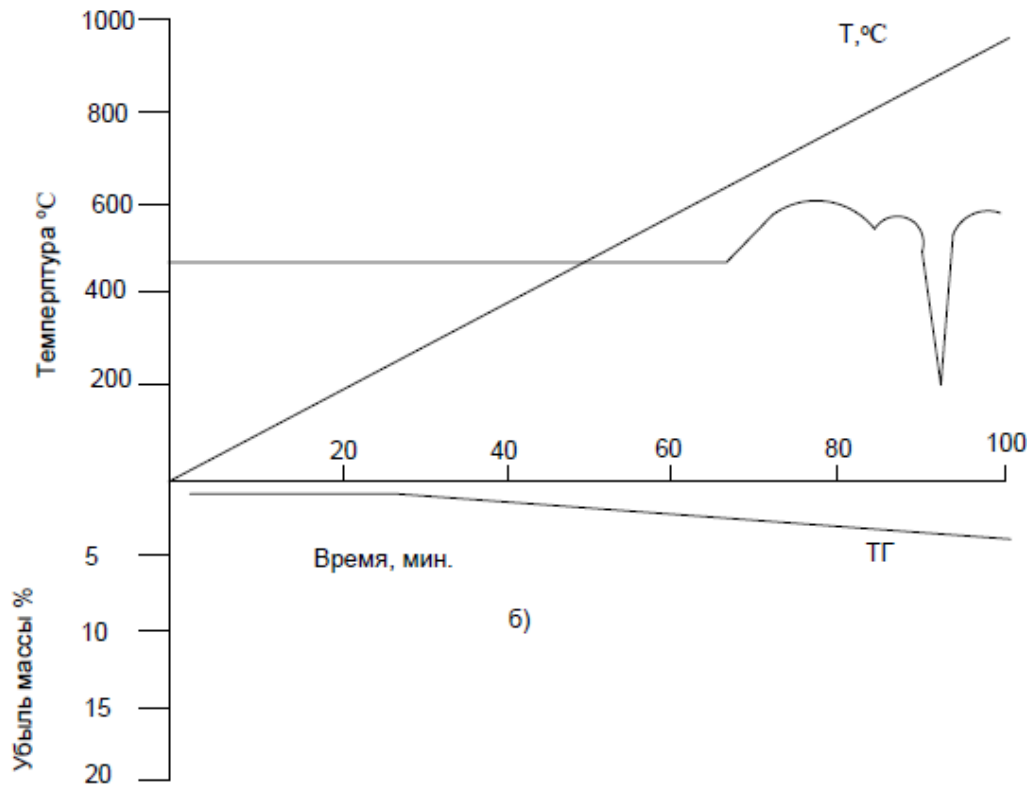
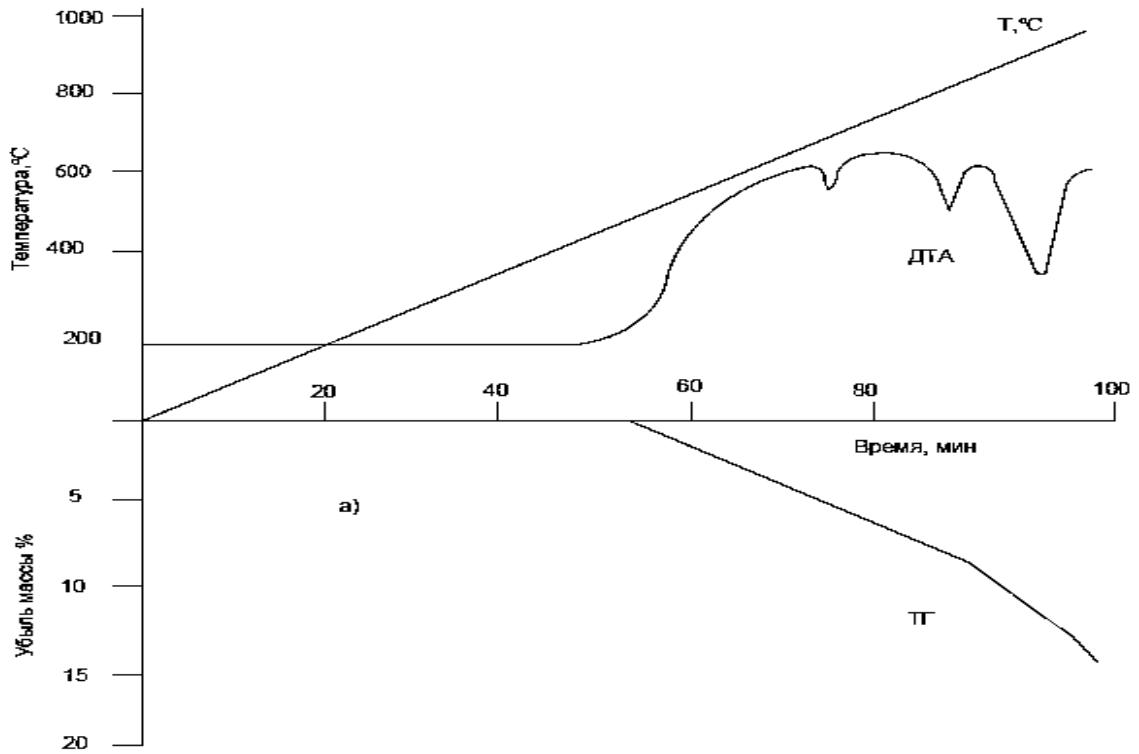


Рисунок 5.3 - Дериватограммы: а) исходного шлама; б) криолитглиноземного концентрата

Способ осуществляется следующим образом. Криолитглиноземный концентрат, содержащий 3-4 масс. % SiO_2 и 1-2 масс.% Fe_2O_3 , ежедневно вводят в электролизер в количестве 1.2-2,5% к массе электролита. Введение криолитглиноземного концентрата в электролит совместно с основным сырьем – глиноземом частично восполняет содержание в нем оксида алюминия и фторсолей, обеспечивая нормальное протекание процесса электролиза, и в результате электролитического осаждения на катоде алюминия, кремния и железа образуется первичный алюминиевый сплав.

Для планирования состава получаемого первичного алюминиевого сплава разработана формула, адекватно описывающая процессы изменения состава катодного металла:

$$C_{si(Fe)}^n = \frac{100 \cdot m_{si(Fe)}^0 \left(1 - \frac{m_{Al}^{6bl}}{m_{Al}^{эл}}\right) + K_{si(Fe)} \cdot \omega_{si(Fe)} \cdot c_{\text{SiO}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^{кзк} \cdot m_{кзк} \sum_1^n \left(1 - \frac{m_{Al}^{6bl}}{m_{Al}^{эл}}\right)^{n-1}}{m_{Al}^{эл}} \quad (5.1)$$

где $C_{si(Fe)}^n$ - содержание кремния(железа)(мас. %); n - продолжительность электролиза (сутки); $m_{si(Fe)}^0$ - исходная масса кремния(железа) в катодном металле (кг); m_{Al}^{6bl} - масса ежедневного выливаемого металла (кг/сутки); $m_{Al}^{эл}$ - масса катодного металла в электролизере (кг); $K_{si(Fe)}$ - коэффициент перехода кремния(железа) из электролита в катодный металл (для кремния-0,9, а для железа -0,7); $\omega_{si(Fe)}$ - доля кремния (железа) в SiO_2 (Fe_2O_3); $c_{\text{SiO}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^{кзк}$ - концентрация SiO_2 (Fe_2O_3) во вводимом в электролит криолитглиноземном концентрате (мас. %); $m_{кзк}$ - масса ежедневного вводимого криолитглиноземного концентрата(кг/сутки).

Таким образом, варьируя количество ежедневно вводимого криолитглиноземного концентрата в зависимости от содержания в нем SiO_2 и Fe_2O_3 , через определенный промежуток времени можно получить катодный металл с заданным содержанием кремния и железа – первичный алюминиевый сплав (таблица 5.13).

Таблица 5.13- Изменения содержания кремния и железа в катодном металле при

вводе в электролит криолитглиноземного концентрата

п. сутк и	m _{кк} =300кг/сутки				m _{кк} =600кг/сутки			
	C _{Si} ⁿ , %		C _{Fe} ⁿ , %		C _{Si} ⁿ , %		C _{Fe} ⁿ , %	
	расчет.	факт	расчет.	факт	расчет.	факт	расчет.	факт
0	0,22		0,27	0,27.	0,22	0,22	0,27	0,27
1	0,23	0,25	0,27	0,30,	0,25	0,27	0,28	0,30
2	0,25	0,27	0,27	0,29	0,29	0,30	0,28	0,30
3	0,26	0,24	0,27	0,27	0,32	0,34	0,29	0,32
4	0,27	0,26	0,28	0,31	0,35	0,36	0,30	0,35
5	0,28	0,27	0,28	0,33	0,37	0,37	0,30	0,38
6	0,29	0,31	0,28	0,34	0,40	0,46	0,31	0,45
7	0,30	0,32	0,28	0,33	0,43	0,44	0,32	0,35
8	0,35	0,34	0,29	0,31	0,45	0,47	0,32	0,37
9	0,32	0,37	0,29	0,32	0,47	0,46	0,32	0,35
10	0,33	0,34	0,29	0,30	0,49	0,44	0,33	0,37
11	0,34	0,36	0,29	0,29	0,52	0,46	0,33	0,35
12	0,35	0,39	0,29	0,32	0,54	0,49	0,34	0,32
13	0,36	0,40	0,29	0,32	0,56	0,60	0,34	0,35
14	0,36	0,43	0,29	0,31	0,57	0,66	0,34	0,38
15	0,37	0,41	0,29	0,29	0,58	0,64	0,35	0,36
16	0,38	0,40	0,29	0,27	0,60	0,66	0,35	0,36
17	0,38	0,40	0,29	0,30	0,62	0,68	0,35	0,38
18	0,39	0,42	0,29	0,31	0,63	0,72	0,35	0,36
19	0,39	0,41	0,29	0,29	0,65	0,76	0,36	0,39
20	0,40	0,41	0,29	0,30	0,66	0,78	0,36	0,36
21	0,41	0,41	0,30	0,32	0,67	0,76	0,36	0,38
22	0,41	0,44	0,30	0,32	0,68	0,75	0,36	0,40
23	0,41	0,43	0,30	0,31	0,69	0,72	0,37	0,41
24	0,42	0,42	0,30	0,30	0,70	0,74	0,37	0,39
25	0,42	0,42	0,30	0,30	0,71	0,74	0,37	0,38
26	0,43	0,44	0,30	0,33	0,72	0,75	0,37	0,39
27	0,43	0,45	0,30	0,32	0,73	0,76	0,38	0,40
28	0,44	0,45	0,30	0,32	0,74	0,78	0,38	0,42
29	0,44	0,44	0,30	0,31	0,74	0,77	0,38	0,40
30	0,44	0,45	0,30	0,31	0,75	0,77	0,38	0,41

Пример 1: В электролизер, в котором находится 20т алюминия с содержанием 0,22 масс.% кремния и 0,27 масс.% железа, ежедневно вводили 300кг криолитглиноземного концентрата, содержащего 3,9 масс.% SiO₂ и 2,1 масс.% Fe₂O₃, при этом масса ежедневно отбираемого первичного алюминиевого сплава в среднем составляла 1тонну.

Пример 2. В электролизер, в котором находится 20т алюминия с содержанием 0,22 масс.% кремния и 0,27 масс.% железа, ежедневно вводили 600 кг криолитглиноземного концентрата, содержащего 3.55 масс.% SiO₂ и 1.39 масс.% Fe₂O₃. При этом масса ежедневно отбираемого первичного алюминиевого сплава в среднем составляла 1тонну.

Как видно из таблицы 5.13, при введении в электролит 300кг/сутки криолитглиноземного концентрата содержание кремния в катодном металле, медленно возрастая, через 20 суток стабилизируется, а содержание железа в этот период практически остается неизменным.

При введении в электролит 600кг/сутки криолитглиноземного концентрата содержание кремния в катодном металле вначале резко, а затем медленно возрастает, содержание железа, постепенно возрастая через 12 суток, практически стабилизируется.

В таблице 5.13. наряду с расчетными приведены фактические данные по содержанию кремния и железа в катодном металле, полученные в ходе опытно-промышленных испытаний по использованию криолитглиноземного концентрата на ОАО «ТАЛКО». Фактические изменения концентраций кремния и железа, как правило, превышают расчетные значения. Это связано с тем, что в промышленных условиях кремний и железо в катодный металл поступают не только из криолитглиноземного концентрата, но и из основного сырья, анодов и инструментов.

Предложенный способ прост в осуществлении и позволяет получить первичный алюминиевый сплав с заданным расчетным методом содержания кремния и железа – для последующего шихтования и производства конструкционных сплавов на основе алюминия.

Способ позволяет повысить эффективность и экологическую безопасность электролитического производства первичного алюминиевого сплава, способствует экономии ценных сырьевых компонентов – глинозема и криолита за счет практического использования нетрадиционного вида сырья криолит- глиноземного концентрата [205].

5.6. Техничко-экономические показатели и технологические параметры алюминиевых электролизеров, использующих КГК

Согласно программе работ по организации выпуска криолитглиноземного концентрата в ОАО «ТАЛКО» и его испытаний в электролизном производстве, составленной в соответствии с приказом ОАО «ТАЛКО» №1391-к от 11.11.2015 г., утвержденным управляющим директором от 15.02.2016г., были выделены 7(семь) электролизеров №209 (дата пуска 06.02.2016), 321(12.12.2015), 408 (08.02.2016), 414 (16.12.2015), 679 (30.01.2016), 680 (05.12.2015), 928 (01.02.2016)) для испытания КГК, полученного из шламов газоочистки, и в качестве добавки введен в электролизер в количестве 240кг/сутки.

Сотрудниками НИИМ ОАО «ТАЛКО» электролизного производства (ЭП) и опытно-электролизного цеха (ОЭЦ) ежедневно проводились замеры технологических параметров, такие как рабочее напряжение, температура электролита, уровни металла и электролита и др. с 25.02.2016г. вплоть до отключения указанных электролизеров.

В таблице 5.14 приведены основные технологические параметры экспериментальных электролизёров.

В таблице 5.15 приведена динамика изменения формы рабочего пространства (ФРП) электролизеров до и в период добавки КГК. Из таблицы и графиков видно, что происходит уверенный рост оценки и высоты настыла. Это оказывает положительное влияние на их тепловой баланс.

В таблице 5.16 (а,б,в,г) приведены сравнения динамики изменения содержания кремния и железа в алюминии экспериментальных электролизёров и «ванн-свидетелей», в качестве которых были выбраны рядовые электролизеры с соответствующих корпусов с близким сроком службы. Из таблиц видно, что содержание кремния и железа динамично снижается, повышая сортность металла, за исключением электролизера №408.

В данном параграфе в качестве примера приводятся технико-экономические показатели и технологические параметры нескольких электролизеров, а для остальных опытных электролизеров и «ванн-свидетелей» приводятся в отчетах НИИМ ОАО «ТАЛКО» (Научно-исследовательский институт «Металлургия» ОАО «ТАЛКО»).

Таблица 5.14- Технологические параметры и тэп электролизера № 209 до и в период добавки кгк в электролит

№ п.п	Наименование параметров	Сроки исполнения (дата замеров)											
		25.02.16	26.02.16	27.02.16	28.02.16	29.02.16	01.03.16	02.03.16	03.03.16	04.03.16	05.03.16	06.03.16	07.03.16
1	Температура, °С	975	988	-	-	972	995	1020	995	990	-	-	988
2	Криолитовое отношение	2,68	-	-	-	-	-	-	2,7	-	-	!	-
3	Анодный эффект	-	я	я	я	я	я	я	Я	я	я	я	я
4	Рабочее напряжение, В	4,3	4,6	-	-	4,2	4,3	4,4	4,4	4,2	-	-	4,4
5	Перепад напряжения в подине, В	0,34/ 0,30	-	-	-	-	-	-	0,38/ 0,37	-	-	-	-
6	Высота слоя металла, см	27	26	26	27	28	27	26	28	27	28	29	28
7	Высота слоя электролита, см	12	10	11	12	9	8	7	10	10	9	10	9
8	Высота осадка, см	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	4
9	Производительность, т/сутки	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,2	1,2'	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
10	Выход по току, (η ,%)	-	-	80,63	65,65	73,07	87,63	87,63	87,62	87,64	87,71	87,59	87,66
11	Результаты анализа, %:												
	Fe	-	0,72	-	0,62	-	-	-	0,60	-	-	-	0,48
	Si		0,33	-	0,29	-	-	-	0,26	-	-	-	0,28
12	Загрузка КГК, кг/сутки	-	-	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240

Примечание: буква «Я» в строке анодный эффект означает, что «вспышка» от анодного эффекта в электролизере «ясная»

Продолжение таблицы 5.14

№ п.п	Наименование параметров	Сроки исполнения (дата замеров)											
		08.03.16	09.03.16	10.03.16	11.03.16	12.03.16	13.03.16	14.03.16	15.03.16	16.03.16	17.03.16	18.03.16	19.03.16
1	Температура электролита, С	-	985	978	980	-	-	982	984	996	990	1050	-
2	Криолитовое отношение	-	-	2,7	-	-	-	-	-	-	2,7	-	.
3	Анодный эффект	я	я	-	-	-	-	-	я	я	я	я	я
4	Рабочее напряжение, В	-	4,4	4,4	4,3	-	-	4,2	4,3	4,2	4,3	4,3	4,2
5	Перепад напряжения в подине, В	-	-	0,28/ 0,30	-	-	-	-	-	-	0,36/ 0,35	-	-
6	Высота слоя металла, см	27	27	27	27	-	-	29	30	28	27	27	27
7	Высота слоя электролита, см	10	9	9	8	-	-	11	11	7	8	8	8
8	Высота осадка, см	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Производительность, кг/сутки	1,2	1,2	1,2	1,1		U	1,0	1,0	1,15	1,0	1,0	1,1
10	Выход по току, η%	87,68	88,28	87,52	80,53	73,00	80,43	73,06	72,99	83,95	-	-	80,22
11	Результаты спектрального анализа, %												
	Fe		0,38	-	-	-	-	0,32	-	-	-	030	-
	Si		0,23	-	-	-	-	0,22	-	-	-	0,17	
12	Загрузка КГК кг/сутки	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	

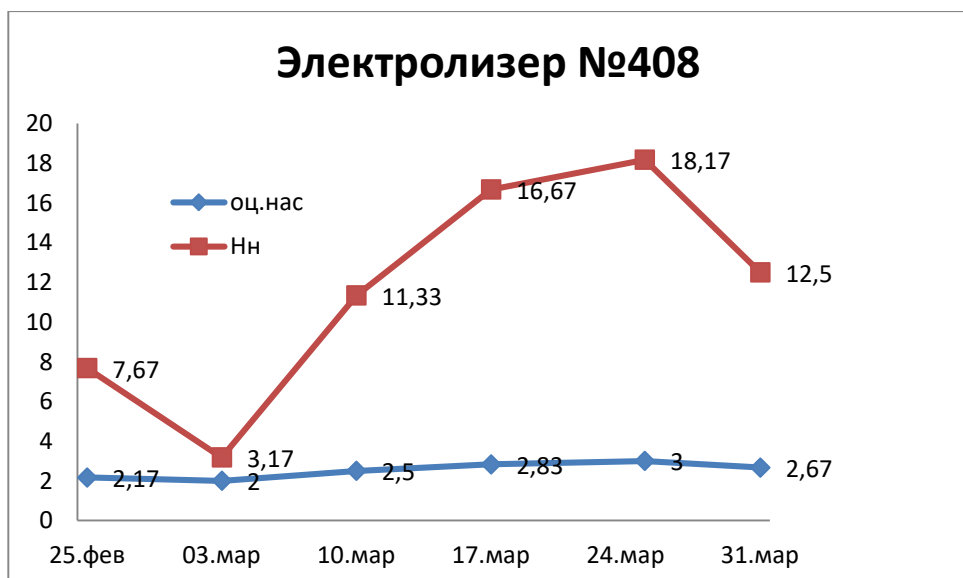
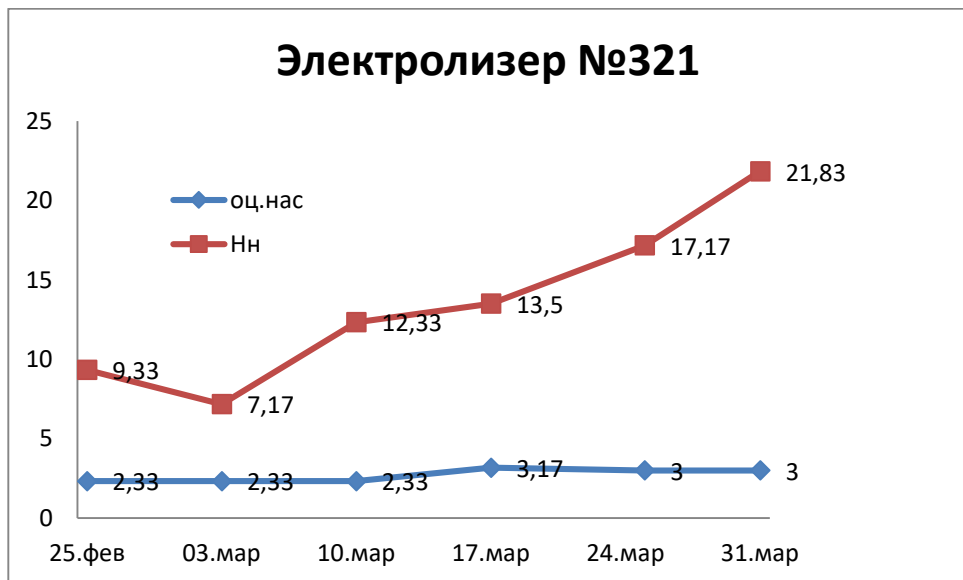
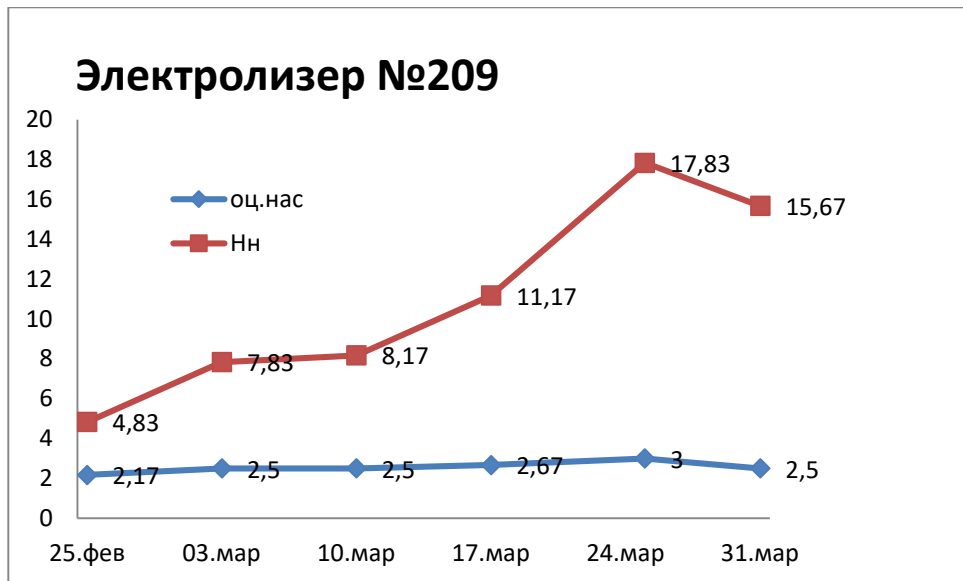
Продолжение таблицы 5.14

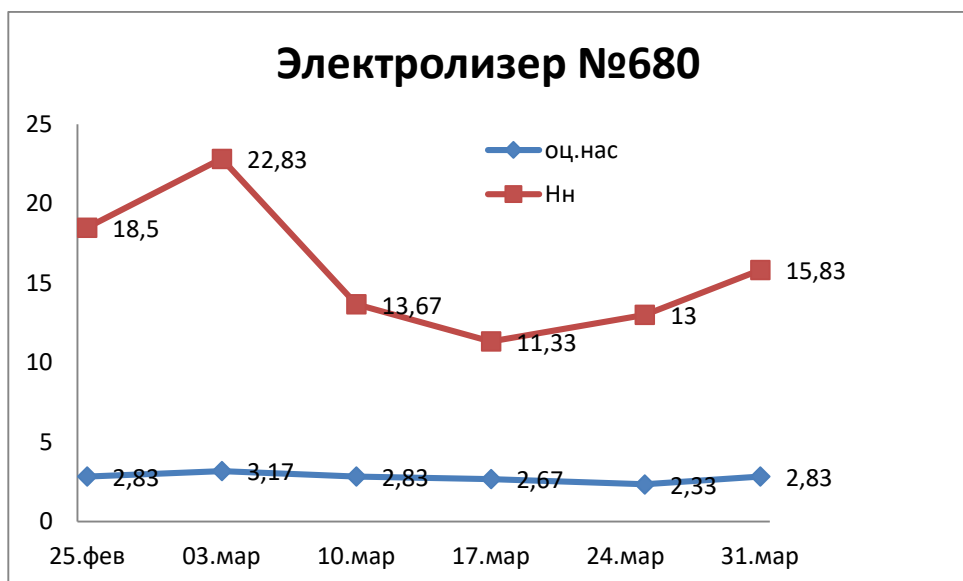
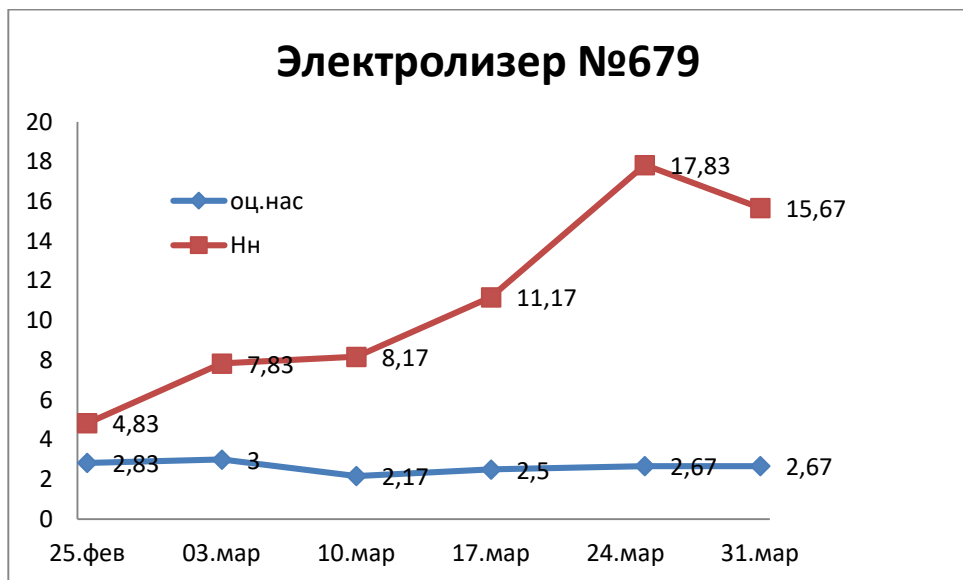
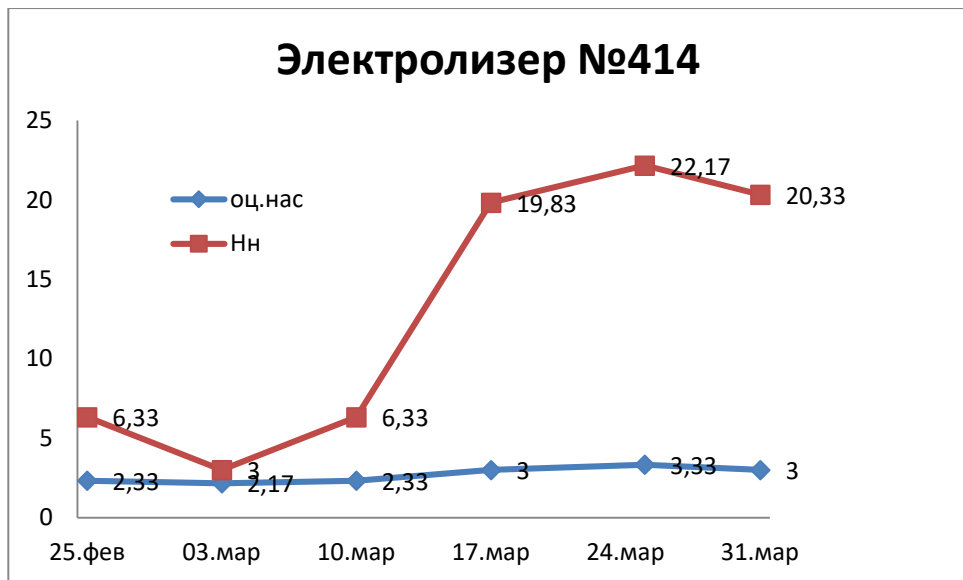
№ п.п	Наименование параметров	Сроки исполнения (дата замеров)											
		20.03.16	21.03.16	22.03.16	23.03.16	24.03.16	25.03.16	26.03.16	27.03.16	28.03.16	29.03.16	30.03.16	31.03.16
1	Температура электролита, °С	-	-	-	-	-	975	-	-	-	996	985	998
2	Криолитовое отношение	-	-	-	-	-	2,7	-	-	-	-	-	.
3	Анодный эффект	я	я	я	я	я	я	я	я	я	я	я	я
4	Рабочее напряжение, В	-	-	-	-	-	4,2	-	-	4,3	4,4	4,25	4,2
П 5	Перепад напряжения в подине, В	-	-	-	-	-	0,30 0,34	-	-	-	0,36 0,38	-	-
6	Высота слоя металла, см	27	26	25	27	27	29	27	27	31	31	30	31
7	Высота слоя электролита, см	9	7	7	8	9	8	8	8	7	7	7	7
8	Высота осадка, см	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Производительность, т/сутки	1,1	1,1	0,5	1,0	1,0	1,0	0,8	0,6	1,0	1,0	1,0	1,2
10	Выход по току, η%	80,33	80,32	86,51	73,05	72,99	73,09	58,44	43,84	73,04	73,00		
11	Результаты спектрального анализа, %												
	Fe	--	-	--	0,30	-	-			0,29			
	Si			--	0,17	-	-			0,19			
12	Загрузка КГ/кг/сутки	240	240	240	240	240	240			-			

Таблица 5.15-Динамика изменения ФРП

№	№№ ванн		25.фев	03.мар	10.мар	17.мар	25.мар
1	209	оц.нас	2,17	2,5	2,5	2,67	3
		оц.под	0,17	0,17	0,83	0,67	0,67
		Нт-3	34,17	30,17	27,83	23,83	19,17
		Нн	4,83	7,83	8,17	11,17	17,83
2	321	оц.нас	2,33	2,33	2,33	3,17	3
		оц.под	1	0,83	0,83	0,67	0,33
		Нт-3	34,67	33,83	32,67	24,5	23,83
		Нн	9,33	7,17	12,33	13,5	17,17
3	408	оц.нас	2,17	2	2,5	2,83	3
		оц.под	0,33	0,5	0,83	0,33	0,33
		Нт-3	30,33	38,83	33,67	26,33	20,83
		Нн	7,67	3,17	11,33	16,67	18,17
4	414	оц.нас	2,33	2,17	2,33	3	3,33
		оц.под	1	1	0,83	0,67	0,33
		Нт-3	25,67	33	28,67	22,17	17,83
		Нн	6,33	3	6,33	19,83	22,17
5	679	оц.нас	2,83	3	2,17	2,5	2,67
		оц.под	1	0,67	1,17	0,83	0,83
		Нт-3	19	17,83	27,83	23,17	25,5
		Нн	20	22,17	11,17	14,83	14,5
6	680	оц.нас	2,83	3,17	2,83	2,67	2,33
		оц.под	1	1	1	0,67	0,83
		Нт-3	19,5	17,17	27,33	26,67	23
		Нн	18,5	22,83	13,67	11,33	13
7	928	оц.нас	3	3	3	3,83	3,67
		оц.под	0	0,83	0,83	0	0
		Нт-3	27	26,5	29,33	13,67	15,67
		Нн	19	17,5	19,67	35,33	29,33

Изменение ФРП опытных электролизеров





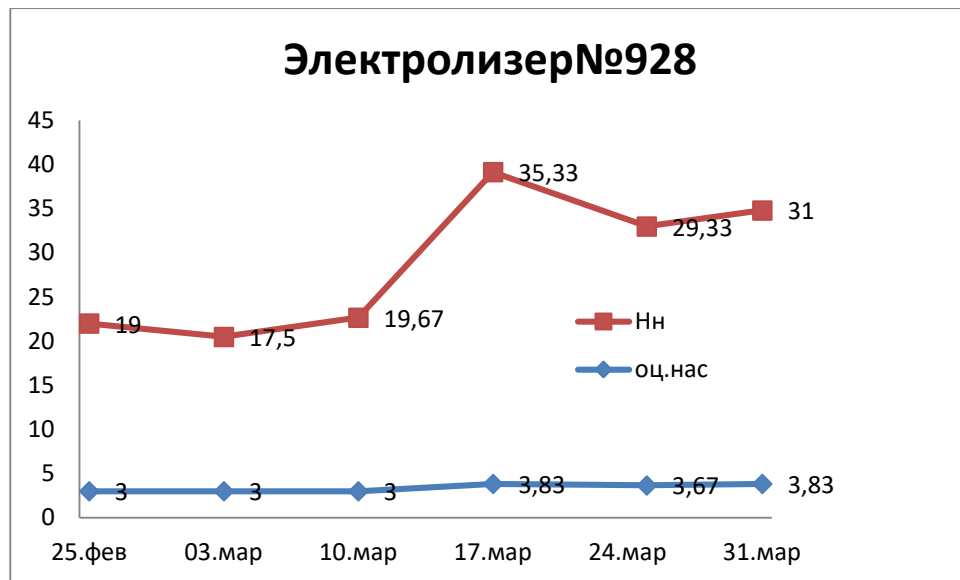


Таблица 5.16а - Динамика изменения содержания кремния и железа в электролитическом алюминии экспериментальных электролизеров и «ванн-свидетелей»

месяц	Si-209	Fe209	Si-225	Fe 225	SI-321	Fe 321	SI-380	Fe 380
11.фев	0,45	0,96	0,2	0,23	0,21	0,7	0,21	0,43
13.фев	0,52	1,05	0,2	0,22	0,27	0,94	0,16	0,41
16.фев	0,3	0,65	0,17	0,19	0,24	0,68	0,21	0,4
18.фев	0,49	1,05	0,18	0,19	0,22	0,6	0,2	0,37
20.фев	0,39	0,8	0,16	0,18	0,24	0,42	0,2	0,33
23.фев	0,5	0,6	0,17	0,17	0,28	0,37	0,18	0,32
25.фев	0,33	0,72	0,16	0,17	0,43	0,41	0,2	0,36
28.фев	0,29	0,62	0,15	0,16	0,47	0,5	0,2	0,32
03.мар	0,26	0,6	0,15	0,15	0,35	0,42	0,25	0,5
07.мар	0,28	0,48	0,16	0,16	0,39	0,43	0,2	0,26
09.мар	0,23	0,38	0,15	0,15	0,33	0,36	0,18	0,25
14.мар	0,22	0,32	0,14	0,14	0,3	0,43	0,19	0,23
18.мар	0,17	0,3	0,16	0,14	0,3	0,33	0,21	0,21
23.мар	0,17	0,3	0,17	0,17	0,36	0,37	0,19	0,21
28.мар	0,19	0,29			0,31	0,35		
01.апр	0,22	0,27			0,3	0,3		
06.апр	0,21	0,26			0,33	0,3		

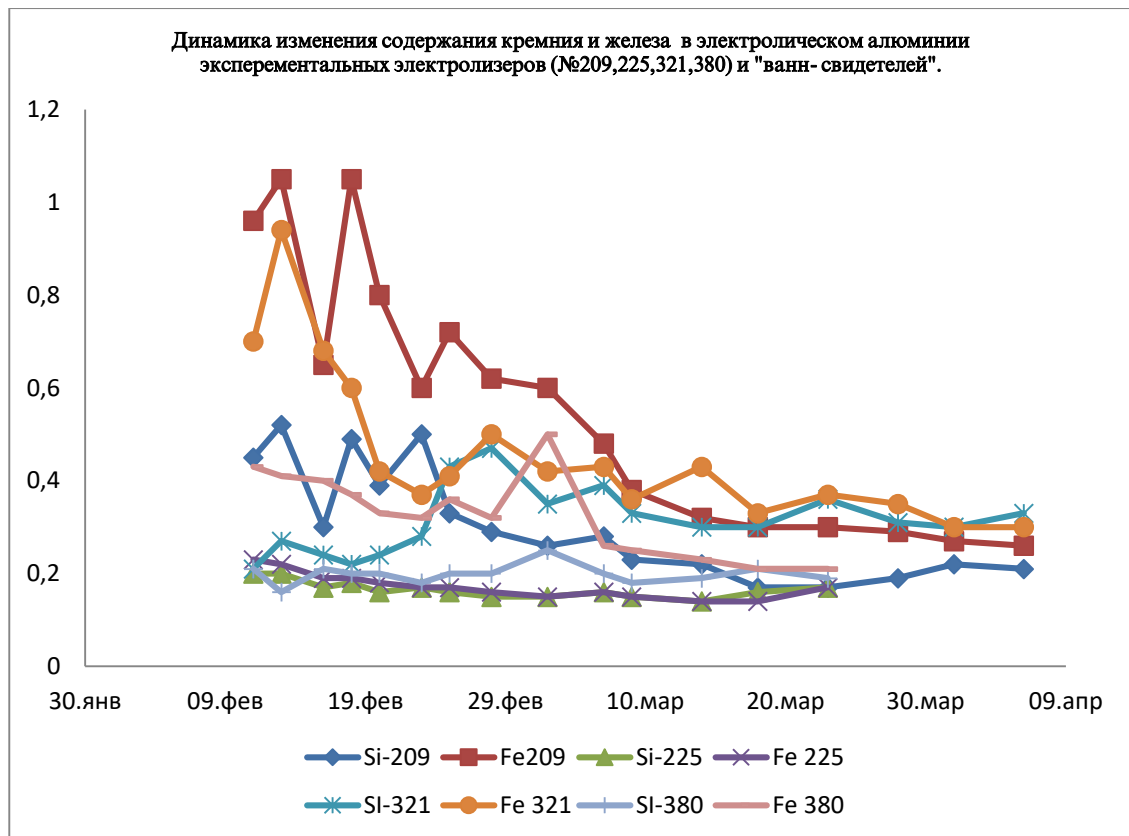


Таблица 5.16 б - Динамика изменения содержания кремния и железа в электролитическом алюминии экспериментальных электролизеров и «ванн-свидетелей»

Месяц	SI-408	Fe 408	SI-414	Fe 414	SI-491	Fe 491	SI-478	Fe 478
16.фев	0,54	1,25	0,25	0,76	0,18	0,23	0,16	0,28
18.фев	0,4	1,25	0,25	0,75	0,15	0,46	0,16	0,35
20.фев	0,35	1,3	0,23	0,74	0,18	0,4	0,17	0,3
23.фев	0,38	1	0,2	0,7	0,18	0,32	0,15	0,28
25.фев	0,49	0,86	0,19	0,6	0,16	0,31	0,17	0,26
27.фев	0,65	0,7	0,17	0,4	0,16	0,36	0,19	0,24
03.мар	0,65	1	0,16	0,5	0,19	0,33	0,16	0,3
07.мар	0,79	0,92	0,17	0,6	0,15	0,44	0,14	0,25
09.мар	0,72	0,8	0,18	0,5	0,16	0,35	0,16	0,23
14.мар	0,8	1	0,3	0,63	0,23	0,27	0,16	0,21
18.мар	1	1,05	0,28	0,62	0,18	0,22	0,17	0,22
23.мар	1	1	0,27	0,75	0,18	0,2	0,17	0,2
28.мар	0,65	0,75	0,3	0,6	0,17	0,18	0,16	0,3
01.апр	0,56	0,68	0,28	0,6	0,17	0,16	0,2	0,2
06.апр	0,4	0,8	0,27	0,4	0,17	0,17		
08.апр			0,27	0,35				
09.апр			0,21	0,29				

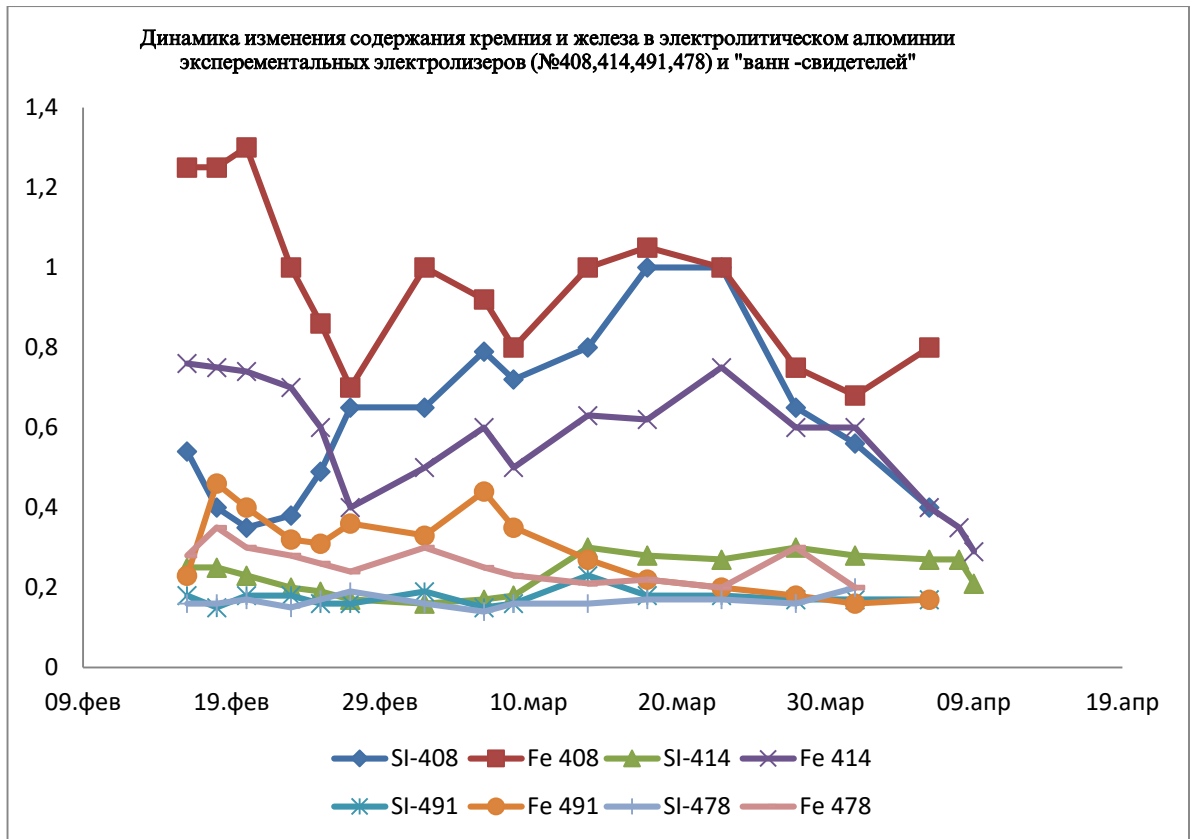


Таблица 5.16в - Динамика изменения содержания кремния и железа в электролитическом алюминии экспериментальных электролизеров (№679,680,695,681) и «ванн-свидетелей»

месяц	SI-679	Fe 679	SI-680	Fe 680	SI-695	Fe 695	SI-681	Fe 681
10.фев	0,62	1,97	0,2	0,35	0,22	0,5	0,16	0,4
12.фев	0,73	2	0,24	0,55	0,18	0,355	0,19	0,4
15.фев	0,7	1,95	0,3	0,75	0,17	0,37	0,2	0,43
17.фев	0,58	1,92	0,33	0,85	0,18	0,39	0,2	0,4
19.фев	0,52	1,76	0,3	0,9	0,16	0,33	0,17	0,29
22.фев	0,42	1,45	0,31	0,9	0,2	0,4	0,2	0,26
24.фев	0,42	0,89	0,26	0,82	0,27	0,52	0,29	0,26
25.фев	0,35	1	0,26	0,7	0,2	0,27	0,19	0,25
01.мар	0,31	0,56	0,23	0,67	0,24	0,26	0,18	0,22
07.мар	0,31	0,64	0,3	0,62	0,2	0,25	0,22	0,23
12.мар	0,26	0,4	0,28	0,51	0,18	0,2	0,21	0,21
17.мар	0,25	0,35	0,23	0,6	0,17	0,28	0,22	0,18
22.мар	0,31	0,34	0,28	0,57	0,18	0,18	0,19	0,18
26.мар	0,26	0,3	0,26	0,55	0,31	0,18	0,19	0,17
31.мар	0,28	0,35	0,26	0,44	0,2	0,18	0,2	0,16
05.апр			0,32	0,38				
09.апр			0,21	0,29				

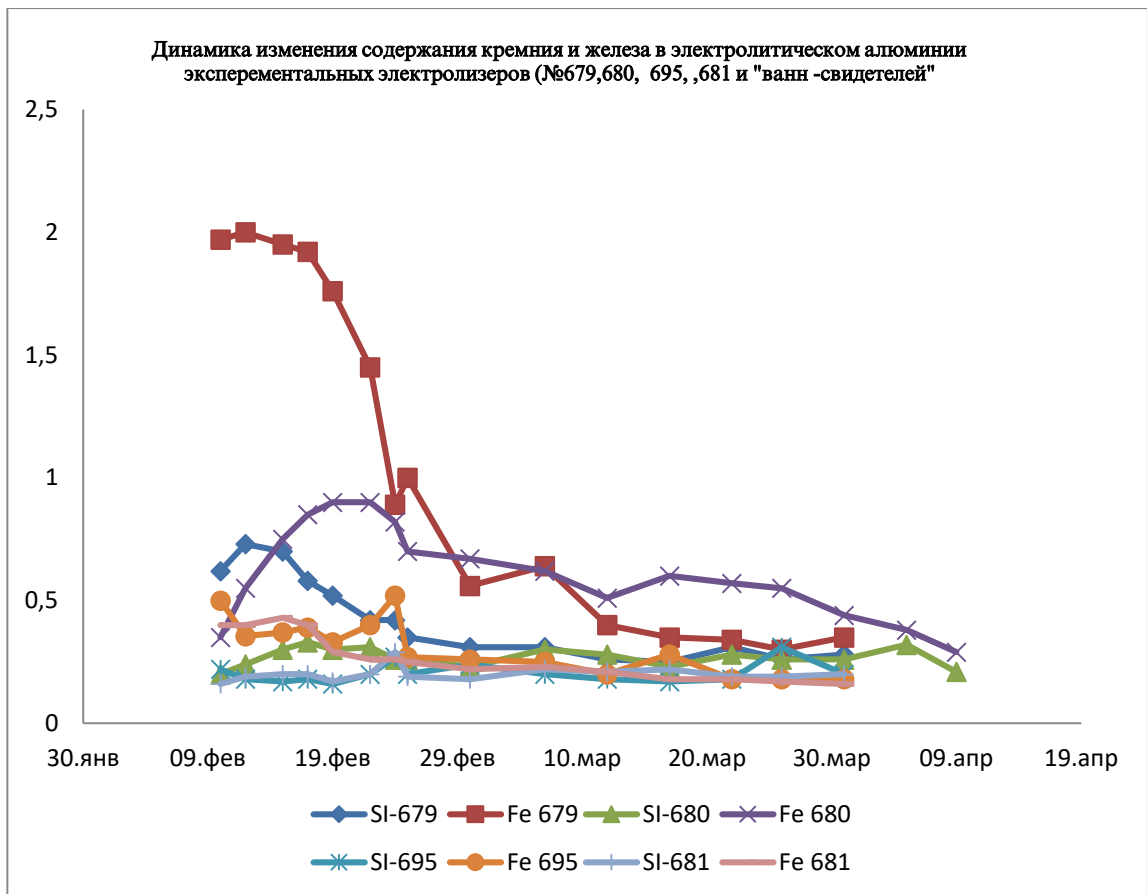
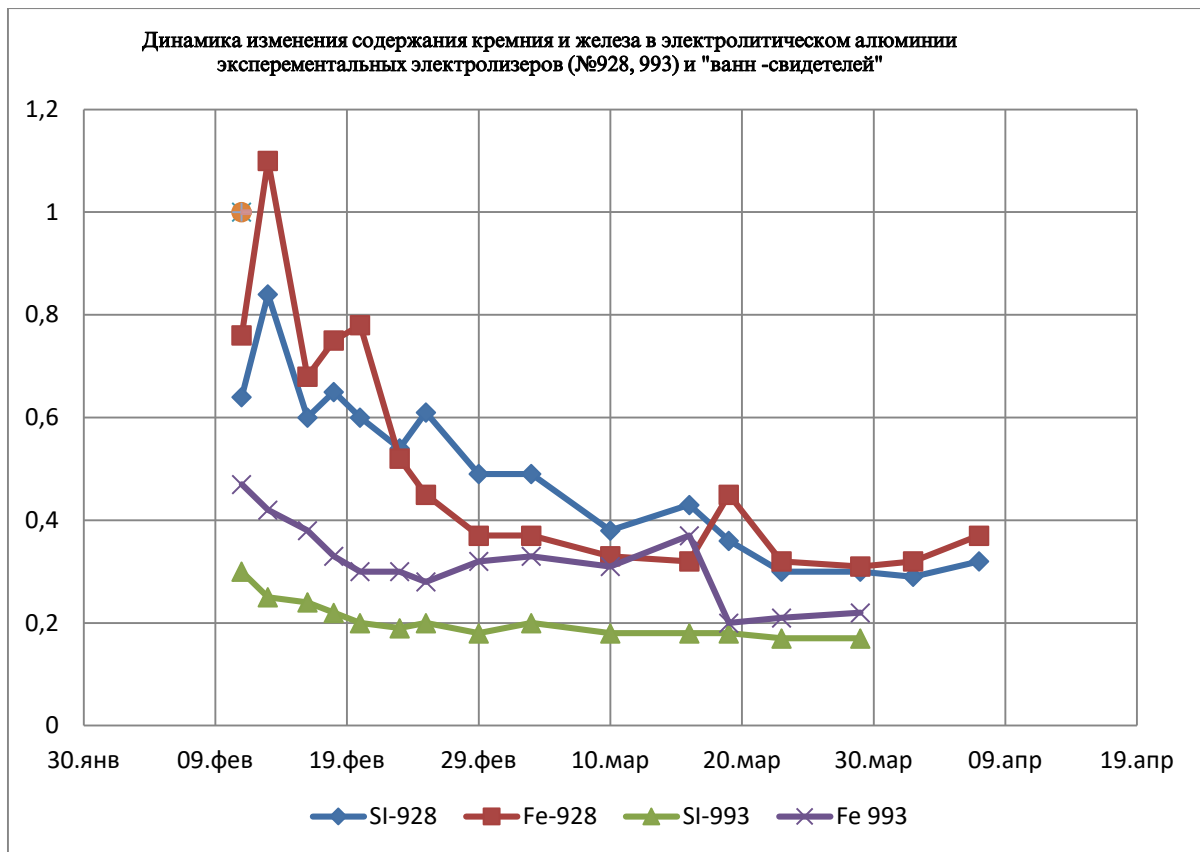


Таблица 5.16г - Динамика изменения содержания кремния и железа в электролитическом алюминии экспериментальных электролизеров(№928,993) и «ванн-свидетелей»

месяц	SI-928	Fe 928	SI-993	Fe 993
11.фев	0,64	0,76	0,3	0,47
13.фев	0,84	1,1	0,25	0,42
16.фев	0,6	0,68	0,24	0,38
18.фев	0,65	0,75	0,22	0,33
20.фев	0,6	0,78	0,2	0,3
23.фев	0,54	0,52	0,19	0,3
25.фев	0,61	0,45	0,2	0,28
29.фев	0,49	0,37	0,18	0,32
04.мар	0,49	0,37	0,2	0,33
10.мар	0,38	0,33	0,18	0,31
16.мар	0,43	0,32	0,18	0,37
19.мар	0,36	0,45	0,18	0,2
23.мар	0,3	0,32	0,17	0,21
29.мар	0,3	0,31	0,17	0,22
02.апр	0,29	0,32		
07.апр	0,32	0,37		



5.7. Комплексная переработка углеродсодержащего минерального сырья [13, 18-A]

Учитывая геологическую близость глинозем- и углеродсодержащих месторождений, а также экономическую целесообразность создания сопряженных производств, был разработан ряд способов комплексной переработки соответствующего минерального сырья [223-225], обобщенная принципиальная технологическая схема которых представлена на рисунке 5.4.

Согласно данной схеме глиноземсодержащее сырье, известняк и соду при определённых соотношениях шихтуют и измельчают до фракции размером не более 0,1 мм. Шихту подвергают спеканию при 1200-1400°C в течение 60-90 мин. Спек выщелачивают 10-15% - ным раствором гидроксида натрия при 60- 90 °C в течение 30-60 мин и соотношении Т:Ж в интервале 1:2 - 1:5. Полученную пульпу разделяют сгущением и фильтрованием на твердый остаток и алюминатный раствор. Твердый остаток, включающий смесь двух- кальциевого силиката и гидроксида железа, может быть использован в производстве цемента

и других строительных материалов. Алюминатный раствор при 20-25 °С подвергают декомпозиции (разложению) с добавлением свежеприготовленного гидроксида алюминия в качестве затравки и фильтруют. Осадок гидроксида алюминия сушат при 150-170 °С в течение 30-40 мин и используют как самостоятельный продукт или подвергают кальцинации при 900-1200 °С в течение 60-90 мин получением металлургического глинозема, а образующийся при декомпозиции раствор гидроксида натрия возвращают на выщелачивание спека. Способ позволяет извлечь до 90% глинозема, содержащегося в исходном сырье.

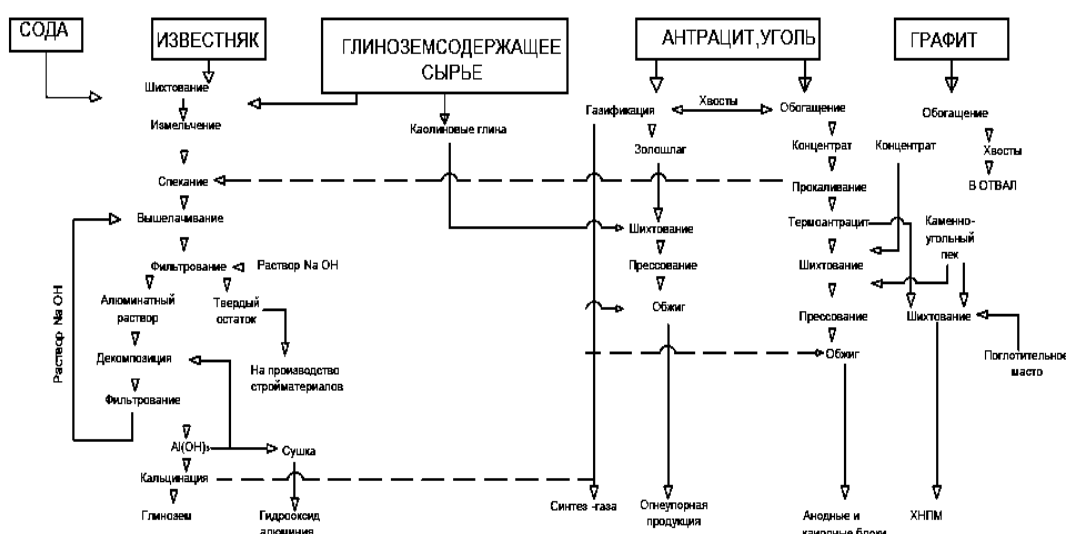


Рисунок 5.4 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки углеродсодержащего минерального сырья

В соответствии с этой схемой антрацит и графитовую руду обогащают, антрацитовый концентрат прокаливают при 1250-1300 °С, а графитовый концентрат сушат при 100-110 °С в течение 1-3 ч. Прокаленный антрацитовый концентрат (термоантрацит) шихтуют с высушенным графитовым концентратом и каменноугольным пеком, прессуют, подвергают обжигу при 1200-1300 °С в течение 30-60 ч и получают анодные и катодные блоки, а хвосты обогащения антрацита брикетируют и направляют на производство синтез-газа. Для изготовления холодноабивной подовой массы (ХНПМ) полученный

термоантрацит смешивают с каменноугольным пеком и поглотительным маслом.

Каменный уголь, высокозольный антрацит и хвосты обогащенного антрацита газифицируют, полученный синтез-газ используется в качестве энергоносителя для осуществления технологических процессов: спекания, кальцинации, обжига и прокаливания в производстве глинозема, гидроксида алюминия, огнеупорной продукции, анодных и катодных блоков. Образующийся при газификации золошлак шихтуют с каолиновой глиной при соотношении от 20:80 до 60:40%, прессуют, сушат при 100-110°C в течение 5-10 ч, подвергают обжигу при 1200-1400° С в течение 30-60 ч и получают огнеупорную продукцию.

Глинозем-, фторсодержащие отходы производства алюминия содержат значительные доли таких ценных компонентов, как криолит и глинозем. Использованию этих отходов в производстве алюминия препятствует высокое содержание в них углерода, железа и кремния, которые негативно влияют на качество производимого металла. По технологическому воплощению наиболее простым способом снижения количества этих примесей в указанных отходах является их электромагнитная сепарация и обжиг с получением криолит глиноземного концентрата (КГК), который может быть использован в качестве добавочного сырья при производстве алюминия.

Технология двухстадийной переработки отработанных катодных блоков позволяет извлечь из них поглощенные соли и получить углеродный материал с высоким содержанием графита. Опытные-промышленные испытания полученного углеграфитового материала в изготовлении опытных катодных блоков и графитовой смазки показали, что он с успехом может заменить дорогостоящий импортируемый графит.

Все разработанные способы успешно опробованы в лабораторных условиях, большая часть их испытана в промышленном масштабе, а производство ряда продуктов (синтез-газа из каменных углей месторождений Фон-Ягноб и Зидды, ХНПМ на основе термоантрацита месторождения

Назарайлок, КГК из глинозем, -фторсодержащих отходов, флюса на основе отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром») внедрено в практику.

5.8. Заключение по пятой главе

Для производства синтез-газа в газогенераторах важную роль играют прочностные свойства углей, которые определяются по формуле, $\Pi = \frac{300000}{S-100}$ ($\Gamma/\text{см}$), где числа 300000 и 100, соответственно, относятся к работе разрушения угля (кокса), $\text{кг}\cdot\text{м}$; и поверхность испытываемой навески, см^2 .

Показано, что прочность углей участков «Канте» и «Джизжукрут», соответственно, равна 398 и 396 $\Gamma/\text{см}$.

В лабораторных условиях был получен синтез-газ из углей различных месторождений: «Фон-Ягноб», «Зидди», «Сайёд» и «Тошкутан». Был определен химический состав угольного газа (содержание CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , H_2 , N_2), который соответствовал нормативным данным. Теплотворность синтез-газа изменялась от 1200 до 1636 $\frac{\text{ккал}}{\text{нм}^3}$.

В газогенераторах компании «ХУАН Тай» при газификации углей участка «Джизжукрут» необходимо учесть свойства насыщенного водяного пара и придерживать температуру при входе в газогенератор в пределах 55-60°C. При этом обеспечивается высокая калорийность синтез-газа.

Технико-экономический анализ показал о приемлемости газификации углей Фон-Ягнобского месторождения к этому типу газогенераторов и по себестоимости сравним с использованием природного газа. Ориентировочная себестоимость 1000 нм^3 синтез-газа равняется 340,16 сомони или 25 долл. США, (цены до 31 декабря 2019г).

Изучены химический и минералогический составы отходов шламовых полей ОАО «ТАЛКО» до выжига и после выжига. В процессе выжига углерод, содержащийся в составе сырья, практически выгорает, происходит полное разложение карбонатов и бикарбонатов и частичное разложение сульфатов, о чём свидетельствуют рентгенофазовый и дериватографический анализы. В

результате выжигания получен криолитглиноземный концентрат (КГК) и был введен в состав электролита на действующих электролизерах. Опыты показали, что полученный КГК можно использовать в электролизёрах как подпиточный, укрывной материал, а также для создания анодного массива и для ведения обжига алюминиевых электролизёров.

Разрабатывалась Программа работ по организации выпуска КГК в ОАО «ТАЛКО» и его испытаний в электролизном производстве. Для этой цели было выбрано 10 опытных ванн, и результат сравнивали с рядовыми электролизерами. До и после ввода КГК в электролизеры снимались все технологические параметры, а также ТЭП. Выход по току, являясь важным ТЭП электролизера, был сравним с рядовыми ваннами.

По результатам исследований предложена комплексная переработка углеродсодержащего минерального сырья с целью получения целевых продуктов, таких как холодноабивная подовая масса, бортовые и подовые блоки, аноды, КГК и др., которые являются воплощением Проекта Правительства РТ «Переход промышленности Республики на местные минеральные ресурсы».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты исследования:

1. По совокупности комплексных физико-химических и физико-механических исследований установлено, что антрациты месторождения Назарайлок (участки «Шикорхона» и «Кафтархона») имеют общие геологические происхождения, петрографический состав, молекулярное строение и содержат почти одинаковые минеральные примеси [1, 6, 20, 25-А].

Впервые разработаны для антрацита месторождения Назарайлок новые показатели качества (до 1700⁰С), такие как: межплоскостное расстояние ($d_{002} = 0,340$ нм), текстура (70%), удельное электросопротивление (УЭС)–700 Ом·мм²/м, анизотропия отражательной способности (12%), которые могут служить надежными классификационными параметрами для выбора путей их технологического использования при производстве углеграфитовых электродных изделий.

2. Термогравиметрическим методом анализа обнаружены один низкотемпературный (110⁰С) и один высокотемпературный эндоэффекты (620⁰С). 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 ещё два экзоэффекта с температурами 410 и 700⁰С. Первый экзоэффект имеет энергию активации 18,50 кДж/моль, а второй - 99,24 кДж/моль. Эти экзоэффекты сопровождают выход таких компонентов как СО, СО₂, Н₂, Н₂С, СН₄, и далее завершается выход всех органических веществ.

По скорости изменения массы установлено, что общие потери массы антрацита составляли 35,0-38,6% (масс.). Этот показатель очень важен для установления выхода годного продукта при прокалке антрацита в промышленных условиях. Выход годного продукта (антрацита) при прокалке во вращающейся трубчатой печи ОАО «ТАЛКО» составлял около 62,0% (масс) [3, 6, 9, 10-А].

3. В ИК-спектрах исходного антрацита с полосами поглощения 1100-1200; 1450-1500; 2200-2350; 3300-3400; 3650-3750 см^{-1} выделялись группы С–О, NH; $\text{C}\equiv\text{C}$; С–Н; О–Н. При термообработке (до 1400 $^{\circ}\text{C}$) пики на кривых ИК-спектров постепенно сглаживаются– происходит исчезновение почти всех органических составляющих. Особенно при температуре 1400 $^{\circ}\text{C}$ происходит углефикация антрацита, и образующийся углерод сильно поглощает электромагнитные излучения, и степень поглощения при частотах 1000-500 см^{-1} составляет около 95% [7-А].

4. В лабораторных условиях были установлены оптимальные параметры получения холоднотопливной подовой массы (ХНПМ) для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизеров, отвечающие требованиям ТУ-48-0124-50-06-04 «масса холоднотопливная подовая». Оптимальным гранулометрическим составом термоантрацита (наполнителя) и связующего были (масс.%): фракции (12-5) мм–14 \pm 2; фракции (5-1)мм–34 \pm 2; фракции (1-0,15)мм–19 \pm 2; фракции (0,15-0,074) мм–32 \pm 1; фракции 0,074мм–23 \pm 0,5; количество композиционного связующего–(12-13).

На основе лабораторных исследований из прокаленного антрацита в промышленном масштабе было произведено 200 т ХНПМ, которая была расфасована в контейнеры ёмкостью 2,5 т каждый. Анализ ХНПМ каждого контейнера показал, что по своим физико-механическим показателям качество полученной подовой массы соответствует требованиям ТУ-48-0126-50-06-04. Апробация полученной ХНПМ на 20 серийных электролизерах, работающих с обожженными анодами при проектной силе тока 160 и 175 кА показала, что технологические параметры и технико-экономические показатели электролизеров полностью соответствуют нормативным требованиям [5, 24, 23-А].

5. Экономический эффект на капитальный ремонт одного электролизера ОАО «ТАЛКО» от использования ХНПМ на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок составил 14783 сомони. Проектом предусмотрено 960 шт. действующих электролизеров. В месяц, в среднем, подвергаются

капитальному ремонту 30 электролизеров (в каждом корпусе предусмотрено 100 электролизеров, количество корпусов 10). Годовой экономический эффект может составлять $30 \times 12 \times 14783 = 5321880$ сомони (акт внедрения прилагается) [15-А].

6. В лабораторных условиях разработана рецептура сухой шихты и соотношения каменноугольного пека к антрациту месторождения Назарайлок, позволившая производить бортовые блоки, отвечающие требованиям ТУ-1913-109-014-99 «Блоки бортовые для алюминиевых электролизеров»; содержание пека $18 \pm 1\%$ (по массе), гранулометрический состав, % (по массе): \emptyset (10-5) мм–10; \emptyset (5-1) мм–35; \emptyset (1-0,15) мм–25; \emptyset (0,15-0) мм–30.

В лабораторных условиях разработан гранулометрический состав шихты (наполнителя) и количества вводимого пека, позволяющий получить подовые блоки, отвечающие требованиям ТУ-1913-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров»; гранулометрический состав, % (по массе): \emptyset 8,0 мм–12,0; \emptyset 6,0 мм–8,0; \emptyset 4,0 мм–35,0; \emptyset 2,0 мм–5,0; \emptyset 1,0 мм–10,0; \emptyset 0,5 мм–10,0; \emptyset 0,15 мм–10,0; \emptyset 0,074 мм–10,0; Из такого грансостава необходимо брать термоантрацита-42%, графита-40%, пека-18% (по массе) [10, 16, 26-30-А].

7. Лабораторные образцы (мини-аноды) и промышленные аноды изготовленные на основе нефтяного кокса с добавкой термоантрацита месторождения Назарайлок, в составе шихты показали удовлетворительные физико-химические и физико-механические показатели, что соответствовал технологической инструкции ТИ-0970113 «требования, предъявляемые к обожжённым анодам». При этом фракционный состав шихты был следующим, %(масс.); (-12,0+5,0 мм) -13 \pm 2; (-5,0 + 1,0 мм) -30 \pm 3; (-1,0+0,15 мм) – 19,0 \pm 2; (<0,15 мм) - 33 \pm 3. Содержание пека составлял 15,5 -16,0%(масс). Термоантрацит распределялся между приведёнными фракциями [19-А].

8. Установлена зависимость удельного расхода углерода (m_c) при производстве алюминия (кг/кг Al) от состава анодного газа, что выражается уравнением $m_c = 4 - N_{CO_2} / 6 + 3N_{CO_2}$, где N_{CO_2} – мольная доля CO_2 в составе анодного газа. Уравнение позволяет при заданной анодной плотности тока и температуры

электролита прогнозировать состав анодного газа и удельный расход углерода, вести целенаправленный поиск путей снижения расхода анодов при производстве алюминия [17-А].

9. В ОАО «ТАЛКО» организован выпуск кролитглиноземного концентрата (КГК) из твердых углеродсодержащих отходов, был испитан в электролизном производстве. Для этой цели были выбраны 10 опытных ванн, и результаты сравнивались с рядовыми электролизёрами. До и после ввода КГК в электролизёры снимались все технологические параметры, а также технико-экономические показатели (ТЭП). Выход по току, являясь важным ТЭП электролизёра, был сравним с рядовыми ваннами, и составлял в среднем 87% [18, 23-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- результаты работ рекомендуется инженерно-техническим работникам работающие на химических и металлургических предприятиях, а также проектно-конструкторским организациям при проектировании заводов по производству электродных изделий, различных углеграфитовых материалов наполнителем которых является антрацит, переработкой углеродсодержащих твердых отходов с целью получения электролитического алюминия, также экологической частью проекта;

- часть результатов можно рекомендовать студентам средних и высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия цветных металлов» и «Электродного производства».

ЛИТЕРАТУРА

Список использованной литературы:

- [1]. Ёров З.Ё., Кабиров Ш.О., Муродиён А., Сироджев Н.М., Минерально-сырьевая база химико-металлургической промышленности Таджикистана, Душанбе, Издательство “Мега Басым”, Стамбул, Турция, 413с.
- [2]. Передерий М.А., Кураков Ю. И., Самофалов В.С. Антрацит как сырьё для получения сорбционных материалов для различных направлений использования //2-я международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение технология” –М.: 2003 –С.70
- [3]. Самофалов В С, Передерий М.А, Кураков Ю.И Антрацитовые фильтранты // Изв. Вузов Сев. Кавк. регион Естеств. науки -2004, №1.-С. 92-102.
- [4]. Муродиён А., Додхудоев М., Шарифзода В.Б., Сироджиев Н.М. Влияние коксовой пересыпки на качество обжига алюминиевых электролизёров с обожжёнными анодами. ДАН РТ 2002, Том XLV №11-12, С.56-60.
- [5]. Егоров А.И, Егоров М.Н Петрографические типы антрацитов среднего карбона Восточного Донбасса: Ученые записки Ростовского университета, 1959, вып.8 – С.24-29.
- [6]. Вырович Г.П. К вопросу связи петрографических типов антрацитов Донецкого бассейна с генетическими типами углей.// Химия твердого топлива. – 1967, №6 –С. 46-50.
- [7]. Бочкарева К.И., Осташевская Н.С. Исследование вещественно-петрографического свойства антрацитов Горловского бассейна в кн: Исследование каменных углей Сибири. Новосибирск., «Наука» Сиб.отд.,1974.
- [8]. Кн: Геолого-углехимическая карта Донецкого бассейна. Справочник по качественной характеристики антрацитовых шахте-пластов. М.: Углетехиздат, вып.12, 1952. -148 с.
- [9]. Посыльный В. Я, Шип-Стафурин В.В Антрациты Восточного Донбасса Ростов –на-Дону:Роставиздат,1971. -71с

- [10]. Посыльный В.Я., Влияние генетических особенностей на физические свойства антрацитов.//Материалы по геологии и разведке углей Донбасса – М.: Недра. 1969. –С.40- 48
- [11]. Кураков Ю.И. Сырьевая база антрацитов Российского Донбасса для производства углеродных материалов. Дисс. на соиск. уч. ст. докт.техн.наук.- М:2005, 260с .
- [12]. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек. Получение, применение, переработка / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко.–М.: Metallurgia, 1981, 208с.
- [13]. Сидоров, О.Ф. Проблемы сертификации качества электродного пека // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Материалы 2-ой международной конференции, Москва, 2003.
- [14]. 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.
- [15]. Бейлина, Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями // Автореф. дис..д-ра техн.наук / НииГрафит., М., 2000.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. Глущенко, И.М. Мезофазные превращения при коксовании углей и углеродистых веществ / И.М. Глущенко, В.Ж. Цвениашвили, А.Н. Ольферт, О.Ф. Долгих // Химия твердого топлива, 1988. №5. -С.108-115.
- [19]. Вергазова, Г.Д. Структурно-механическая прочность пеков // Химия и технология топлив и масел. -1982. -№9. – С.29-31.

- [20]. 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.
- [21]. Шипков, Н.Н. Каменноугольные пеки в производстве искусственных графитов / Н.Н. Шипков, В.С. Островский, Н.А. Лапина // Химия твердого топлива. №6, 1985.
- [22]. Чалых, Е.Ф., Композиционное связующее на основе каменноугольного пека / Е.Ф.Чалых, Н.Н. Русиновская // Цветные металлы, №6. 1983.
- [23]. Бабенко, Э.М. Новые виды связующих материалов и технология их применения в электродном производстве. Дис... д-ратехн. наук. – Харьков: УХИН, 1988.
- [24]. 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.
- [25]. Lust K., Kehr D. Optimization of the mixing process in carbon production by the use of an integrated process control system / 1-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
- [26]. 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
- [27]. Kaloc V., Rostal D., Dvorak P. Characterisation of substances insoluble in quinolone / I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
- [28]. Butuzova L.F., Krzton A.F., Turchanina J.N., Isajeva L.N., Saranchik V. I. Intensification of synthesis reactions during carbonisation / I-st World Conference on Carbon «Eurocarbon 2000» 9-13 july 2000, Berlin.
- [29]. 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

- [30]. Hays D., Patrick J.W., Walker A. SEM Study of Binder Coke in Electrode Carbon// Fuel. - 1983. - Vol.62.- P. 946-952.
- [31]. 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.
- [32]. 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.
- [33].Горбанева Л.В., Бекасова В.Н., Кондрашенкова Н.Ф. Исследование по разработке требований к антрацитам как сырьё для электродных изделий. Производство углеродных материалов, НИИ Графит, Сб научных трудов, М.:1980- с 54-60
- [34].Лейбович Р.Е.,Обуховский Я.Ш., и др. Технология коксохимического производства , М.: Металлургия, 1974.-С. 389-417.
- [35].Колодин Э.А., Фредлин В.А., Свобода Р.В. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров –М.: Металлургия,1980.
- [36].Янко Э.А., Аноды алюминиевых электролизеров –М.:Издательский дом «Руда и металлы», 2001, 670с.
- [37].Оташевская Н.С., Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири – сырьё для производства электродов, - Новосибирск: Наука, 1978.
- [38].Селезнев А.Н. Углеродистое сырьё для электродной промышленности,- М.:Профиздат,2000.-718с.
- [39].Ёров З.Ё., Муродиён А., Сироджев Н.М., Вохидов М.М. Сопоставительная характеристика антрацита угольного месторождения Назарайлок и антрацитов некоторых зарубежных стран. Материалы респуб.конф. “Геология и геоэкологические проблемы использования горючих полезных ископаемых Таджикистана, ТНУ”, г.Душанбе, 2011, -С.72-82

- [40]. 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.
- [41]. 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.
- [42]. Пирогов, В.И. Разработка технологии получения термоантрацита в печах графитации: Дис...канд.техн. наук / НИИ Графит., М.-2004
- [43]. 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
- [44]. 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.
- [45]. 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.
- [46]. 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
- [47]. Будзинский, А.С., Метод определения оптимального содержания связующего в коксопечевых композициях / А.С. Будзинский, П.Я. Авраменко, В.А. Филимонов // Цветные металлы. №7, 1984
- [48]. Бейлина, Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с углеродными наполнителями / Автореф.дисс... д-ра техн.наук // НИИ Графит., М., 2000
- [49]. 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

- [50]. 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.
- [51]. Устинов, Ю.В. Проявление закономерностей при прессовании углеродных заготовок с прямым истичением // Формирование свойств электродного графита: Сб.науч.тр./ «НИИ Графит», ГосНИИЭП –М.,1991.
- [52]. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий – Металлургия, М.,1972.
- [53]. 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
- [54]. 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
- [55]. Harold, A., Oye. Carbon Cathode Materials: Approval and Quality Control Procedur /February, 1995.p.p.14-21.
- [56]. Кабиров Ш.О., Муродиён А., Сироджев Н.М. Электролизеры с обожженными анодами на силу тока 320 кА. Вестник ТТУ им.акад. М.С.Осими №4 (24), 2013, -С.51-56.
- [57]. Борисоглебский, Ю.В. Metallurgy of aluminum. / 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.
- [58]. Allard, B., Dreyfus J.M., Lenclud M. Light Metals, 2004 p. 641 —645.
- [59]. Сорлье, М.Катоды в алюминиевом электролизе Пер. С английского П.В. Полякова. / М. Сорлье, Х. Ойя, П.В. Полякова //Красноярск, 1977, 460 с.
- [60]. Wilkening S. Erzmetall, 1977, v. 30, p. 232.

- [61]. 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 Penetration without Application of Pressure.
- [62]. Минцис М.Я., Электromеталлургия алюминия./ М.Я. Минцис, П.В.Поляков, Г.А. Сиразутдинов.- Новосибирск: Наука,2001.-368с.
- [63]. Рапопорт М.Б. Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия/ М.Б. Рапопорт.М.: ЦНИИ Цветметинформация,1967.-67с.
- [64]. Инструкция по монтажу электролизеров G-320 между Корикой и ГАМИ (Гуянский алюминиево-магнийский институт), КНР,2005
- [65]. Serlie, M., Oye H.A. Cathodes in Aluminium Electrolysis. — Dusseldorf: Aluminium - Verlag, 1989. — 294 S.
- [66]. Ойя, Х.А. Катоды. Лекция на Российских курсах по алюминию. — Красноярск: КГУ, КГАЦМиЗ, 1998. - 117 с.
- [67]. 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.
- [68]. 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.
- [69]. Чалых, Е.Ф. Технология углеродистых материалов. — М.: Metallurgizdat, 1963. - 304 с.
- [70]. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. - М.: Metallurgia, 1972. - 432 с.
- [71]. Колодин, Э.А. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров / Э.А. Колодин, В.А. Свердлов, Р.В. Свобода // - М.: Metallurgia, 1980. - 84 с.
- [72]. Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А. Б. Сомов, В.В. Ключников и др // - М.: Metallurgia, 1985. - 129 с.

- [73]. Янко, Э.А. Производство анодной массы / Э.А. Янко, Д.Н. Воробьев // - М.: Металлургия, 1984. - 128 с.
- [74]. 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.
- [75]. Вергазова, Г.Д. Новые углеродные массы и пасты для алюминиевых электролизеров / Г.Д. Вергазова, Г.А. Сиразутдинов // - М.: Нефть и химия, 1994. - 85 с.
- [76]. Поляков П.В. Катодные огнеупорные материалы: Сб Лекций на высш. алюминиевых Курсах России, 17-22 мая 1999г – Красноярск : КГАЦМ и З 1999. -6с.
- [77]. Веселовский В.С. Истинные горючие ископаемые. -М.: Госгеолтехизтад, 1951,-335с
- [78]. Болдырев А.К., Ковалев Г.А. Рентгенометрическое исследование шунгита антрацита и каменного угля // Записки Ленингр. горного института. Вып. 2-1937, №10.- С.21
- [79]. Седлецкий И. Л. Рентгенография углей//Сов. Геология.-1936, №6-С.12.
- [80]. Кумпан А.С. О кристаллический фазе в углях//ДАН новая серия. Том XI. №8, 1945. С.64
- [81]. Biscoc J. Warren B. Journ Appl. Phys., 1942.v13.p 364.
- [82]. Ван Кревелен Д.В., Шуер Ж., Наука об угле.-М.: геогортехиздат. 1960. -303с
- [83]. Techmyller M. und R Die stoffische und structurallly metamorphose der kohle Sonderabdruck aus der Geol. Rundschau. В. 42. №2.1954. -s.37.
- [84]. Посильный В.Я. Основные направления нетопливного использования антрацитов.-В кн.: Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное рациональное использование в народном хозяйстве: тез. докл. 12-го Всесоюзного угольного совещания.-Ростов-на —Дону, 1981. ч.1. — С.288-289.
- [85]. Аммосов И.И., Бабашкин Б.Г. и др. Промышленно-генетическая классификация углей СССР. Основы классификации.-М.: Наука, 1964-176с.

- [86]. Вальц И.Е., Гинзбург А.И., Крылова Н.М. Основные принципы вещественно-петрографической классификации углей.// Химия твердого топлива. -1968, №3.-С.9-29.
- [87]. Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И., Яблоков В.С. Принципы построения генетической классификации гумусовых углей.//изв. АН СССР, сер. Геология, 1962. №2. –С.88-95.
- [88]. Еремин И.В., Иванов В.П. Пути расширения сырьевых ресурсов антрацитов, пригодных для электродного производства.//Химия твердого топлива.-1975.№2- С.3-12.
- [89]. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе.- М.: Аспект Пресс, 1997.-718с
- [90]. Селезнев А.Н. Углеродистое сырьё для электродной промышленности. -М.: Профиздат, 2000.-256с
- [91]. Фиалков А.С., Тянь Л.С. Межмолекулярное взаимодействие в композиции саже -каменноугольный пек. Докл. АН СССР, 1973.Т.208, №910.-с912
- [92]. Селезнев А.Н., Костиков В.И., Шипков Н.Н. проблемы сырьевой базы электродной промышленности.//ХТТ.-1999.№4.-С64-68.
- [93]. Селезнев А.Н., Шипков Н.Н. Электродное производство сегодня/Цветные металлы.-1996, №12.-С.48
- [94]. Тимофеев, П.П. К вопросу о связи генетических типов углей с обстановками осадконакопления // Известия АН СССР, серия геологическая, 1952. №5.- С.60-74.
- [95]. Гюлмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюлмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун // М.: МГГУ, 2003.-556
- [96]. Артемов А.В. Изменение молекулярной структуры и свойств антрацитов в процессе регионального метаморфизма / А.В. Артемов, Т.Ф. Пересунко // ХТТ, №3, 1975. –С.35-41.
- [97]. Бакульская, Т.И. Высокомолекулярное соединение / Т.И. Бакульская, Ю.Т. Кряжов // №8, 1978, 178 с

- [98]. Манина Т.С. Получение и исследование высокопористых углеродных сорбентов на основе естественно окисленных углей Кузбасса Дисс на соиск уч. ст. к.х.н., Кемерово 2013г.
- [99]. Юсупов И.Х., Бабаджанов П.Х., Марупов Р. ДАН РТ, 2003, Т.46, №10.-С.5-12.
- [100]. Ганиев И. Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 45 с оловом. Изв. вузов. Цвет. металлургия, 2019, №1- С 50-58.DOI:
- [101]. Сысков К.И. Методика определения прочности кусковых материалов. Изв. ОТНАН СССР. т 13, №10 - С 1202-1205.
- [102]. I SO 9001, I SO 14001.
- [103]. Джамолзода Б.С. Муродиён А., Сафаров А.Г., Сафиев Х. Минеральные примеси в антраците месторождения Назарайлок ДАН РТ, 2015, Т.58 №4,с 326-330.
- [104]. Акрамов М.Б., Джураев Т, Мирзоев Ф, Рахимов Ф.К. Сборка универсальной установки для определения теплофизических свойств веществ. Материалы 6-ой международной научно-практ. Конф. «Перспективы развития науки и образования». Часть 2. г. Душанбе 16-17 ноября 2012, ГТУ им. М.С Осими с.105-108.
- [105]. Валиев, Ю.А., Гофен Г.И., Пачаджанов Д.Н. – Геохимия, 1993, №2, с. 243-251
- [106]. Вохидов М.М., Муродиён А., Б.С.Азизов., П.Муродиён., А.Г.Сафаров. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменения их свойств при термической обработке–ДАН РТ, 2012, т.55, №4, с.322-326
- [107]. 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.

- [108]. Джамолзода Б.С., Муродиён А., Сафаров А.Г., Кучакшоев Д.С., Сафиев Х. Исследование потери массы антрацита месторождения Назарайлок ДАН РТ, 2015, Т.58 №4, с 726-732с
- [109]. Новиков, Г.И. Физические методы неорганической химии. Минск: 1975, 264с.
- [110]. Осташевская И.С. Изменение свойств антрацита Горловского бассейна при термической обработке / И.С. Осташевская, Е.Н. Лоскутова, К.И. Бочкарева и др // – Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции, вып.7, ГОСНИИЭП, 1974, с.146 - 152
- [111]. Бочкарева К.И. Исследование вещественно-петрографического составов антрацитов Горловского бассейна / К.И. Бочкарева, Н.С. Осташевская // в кн:–Исследование каменных углей Сибири. –Новосибирск: СО, «Наука», 1974.
- [112]. Осташевская Н.С., Лоскутова Е.Н., Бочкарева К.И. Изменение свойств антрацитов Горловского бассейна при термической обработке.// Совершенствование технологии и улучшение качества продукции. Тр. ГОСНИИЭП, вып.7, Челябинск,-1957,-С.146-152.
- [113]. Посыльный В.Я, Шип – Стафури В.В Антрациты восточного Донбасса Ростов – на – Дану: Роставское кн. изд, 1971- 70с.
- [114]. Справочник химика. Том 21. Химия и химическая технология, Госхимиздат М- Л 1968- 180
- [115]. Михеев В.И Рентгенометрический определитель минералов. – М : Изд – во литературы по геологии и охране недр, 1957
- [116]. Гиллер. Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний.Т.2 – М: Недр, 1966- С 95-153.
- [117]. Верц Дж, Болтон Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР. –М: Мир , 1975- 548с.
- [118]. Альтшуллер С.А, Козырев В.М. Электронный парамагнитный резонанс. – М.: «Наука »,1972-672с

- [119]. Рот Г.К., Келлер Ф., Шнайдер Х. – Радиоспектроскопия.-М.: Мир, 1987,- 390с.
- [120]. Тютюнников, Ю.Б. О природе сигналов ЭПР каменных углей / Ю.Б. Тютюнников, И.О. Рамадонов, Д.Г. Синцерова // Химия твердого топлива.- 1973, №1, -С.140-141
- [121]. Вохидов М.М., Муродиён А., Юсупов И.Х., Сафаров А.Г., Азизов Б.С., Сафиев Х. Изучение ЭПР-спектроскопических свойств антрацита месторождения Назарайлок до и после термической обработки. ДАН РТ, 2014, Т57, №3, -С.225-229.
- [122]. Русьянова Н.Д. Углекислотная.-М.: Наука, 2003.-316с
- [123]. Тотевский, В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности их физико-химические свойства.-М.: Изд-во МГУ, 193. 319с
- [124]. Казицина Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс спектроскопии в органической химии // Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская // учеб. Пособие для вузов.-М.: Высш. Школа, 1971. 264с.
- [125]. 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.
- [126]. Муродиён А. Изменения свойств антрацита Назарайлоцкого 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 совершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ» - Душанбе, ТГУ, 2011 ч.1-С.272-275.
- [127]. А. Муродиён. 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 РТ,

- посвященные 70 летию образования Института химии им. В.И.Никитина, АН РТ» - Душанбе, 2016, - С.103-104.
- [128]. 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.
- [129]. Агроскин. А.А. Тепловые и электрические свойства углей. Metallurgizdat, 1959, С 101-120.
- [130]. Гладков Л.И, Лебедев А.Н. Теплоёмкость твёрдого топлива и угольной пыли. Изд. ВТИ, 1948 №8, -С 18-20.
- [131]. Сб. «Химия твёрдого топлива», Т.11 (пер. с .англ.), Изд. иностр. литературы, 1951.
- [132]. Барский Ю.П, Труды НИИ строй керамики. Госстройздат 1953 вып. 16, -С 149.
- [133]. BadziochS., Monthly. Ball. Brit Coal Utiliz. Res. Assoc., 1960, V-24 №11, P.1485 – 519.
- [134]. Агроскин А.А., Гончаров Е.И Определение теплоемкости углей в процессе коксования. Кокс и химия, 1965, №11 – С 14-19.
- [135]. Агроскин А.А, Гончаров Е.И. Теплоемкость углей. Кокс и химия, 1965, №7, -С . 8-13.
- [136]. ClendeninJ.D. BazclayK.M. DonaldH.I. GilmozeD.W. WrightC.C. Penn. StateColl., Min. Ind. Expt.st.Tecn. Paper, 1949,P.160.
- [137]. Пинчук В.А, Потапов Б.Б, Шарабура Т.А. Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей. // Metallургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины – Днепропетровск: «ПП Грек О.С ». – 2008.- С .228 – 235.
- [138]. Пинчук В.А. Структура, свойства и энтальпия образования углей средней стадии метаморфизма. // Современная наука: исследования, идеи,

- результаты, технологии. Сборник научных статей. Выпуск №3 (5) – Киев: «НПВК Триакон». – 2010. – С .3 – 10: doi: 10.23877/ MS. Ts 6 001.
- [139]. А. Муродиён. Антрациты месторождения Назарайлока – сырьё для производства углеродных материалов / А. Муродиён, А.Г.Сафаров, Н.Ю.Пулотов, Б.С.Азизов, Х.Сафиев, Б.С Джамолзода. Материалы респуб. научно-практ.конф.(с международным участием) на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин в среднеобразовательных школах и ВУЗ-ах», посвященной 150-летию Период. таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (11-12 октября 2019 г). ТНУ, г.Душанбе-2019 г. –С.139-145.
- [140]. Муродиён А. Физико-химические и термодинамические характеристики антрацитов месторождения Назарайлок Республики Таджикистан / А.Муродиён, А.Г.Сафаров, К.Кабутов, К.Ботуров, Х.Сафиев.// Вестник технологического университета, г.Казань, 2019, Т.22, №8, -С.71-79.
- [141]. Сысков К. И. Изв. отд. техн. наук, АН СССР, 2-С 41-48 (1940).
- [142]. Джамолзода Б.С., Муродиён А., Кабутов К., Азизов Б.С., Сафаров А.Г., Мирпочаев Х.А., Сафиев Х. Исследование антрацита месторождения Назарайлок как сырья для производства электродного термоантрацита. ДАН РТ, -2015, -Т.58, №10. –С.927-935.
- [143]. Вергазова Г.Д, Боранцев А.Г, Савинов В.И. Цветные металлы 2001,№3, С 60-62.
- [144]. Вергазова Г.Д – Цветные металлы, 2001,№9-10, С 62-65.
- [145]. Третьякова Е.П и др. // ХТТ. 1988, №6- С. 121 – 127.
- [146]. Дынкин М.Е, Никитин В.Я, Баженов А.Е, и др. Причины прорывов металла из алюминиевых электролизеров в период пуска и пути их устранения, - Цветная металлургия, №21 , 1981. С 22-25.
- [147]. Горбанева Л.Е, Бабенко Э.М, Ситникова В.В. О свойствах холодно-набивной подовой массы для алюминиевых электролизеров. Сб. науч. трудов, производство электродной продукции НИИ Графит, М.:1984 – С 52 – 56.

- [148]. Лейбович Р.Е, Обуховский Я.Ш, и др. Технология коксохимического производства. М.: Металлургия , 1974 – С.389 -417.
- [149]. Кудрявцев В.Н, Нестеров В.Н, Ольшаницкий Л.Г и др.// Уголь 1988, №3, С.4.
- [150]. Горбанева Л.В, Баскова В.Н, Кандрашенкова Н.Ф. Исследование по разработке требований к атраницам как сырью для электродных изделий. Производство углеродных материалов НИИ Графит, Сб. научных трудов, М. : 1980, С 54 – 60.
- [151]. Атманский А.И, Кандрашенкова Н.Ф, Казанцева В.Т и др. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменение их свойств при высокотемпературной обработке. В. кн. Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции, вып. 7, ГОСНИИЕП, 1974. – С .133 – 141.
- [152]. ГОСТ 11022-95
- [153]. ГОСТ 4668-75
- [154]. МВИ 055-022-09
- [155]. МВИ 055-025-09
- [156]. МВИ 055-021-09
- [157]. МВИ 055-55-01
- [158]. ГОСТ 27314-91
- [159]. ГОСТ 6382-91
- [160]. ГОСТ 8606-93
- [161]. ГОСТ 10538-87
- [162]. ГОСТ 4790-80
- [163]. ГОСТ 2093-82
- [164]. Ватанабе.Т. Изучение пеков, применяемых в производстве непрерывных сомобжигающихся анодов. Материалы международного симпозиума по металлургии алюминия, М.:1966.
- [165]. Муродиён А. Изменения свойств антрацита Назарайлокского месторождения при термической обработке / А.Муродиён, М.М. Вохидов,

- П.Муродиён, Б.С.Азизов // Материалы V-ой Международной научно – практич.конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ» - Душанбе, ТТУ им.акад. М.С.Осими, 2011, ч.I, -С.272-275.
- [166]. Вохидов М.М., Муродиён А., Азизов Б.С., Муродиён П. Свойства холодноабивной подовой массы алюминиевых электролизеров. Известия АН РТ, отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2013, №3 (152). –С.70-77.
- [167]. Муродиён А. Физические характеристики холодноабивной подовой массы, изготовленной на основе антрацита месторождения Назарайлок / А.Муродиён., М.М.Вохидов., Б.С.Азизов., П.Муродиён // Республиканская научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии. –Душанбе, ТТУ им.акад.М.С.Осими, 2011. –С.23-24.
- [168]. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 802, МПК: С 25с 3/00. Способ получения холодноабивной подовой массы / Ш.О.Кабиров; Заяв. и патентообладатель: Ш.О.Кабиров, А.Муродиён., Х.Сафиев., Б.С.Азизов., Х.А.Мипочаев, М.М. Вохидов и др. / 1601037: заявл. 06.05.2016; опубл.28.10.2016, Бюл.122, 2016. -2с.
- [169]. Ходоров, Е.И. Печи цементной промышленности. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1968.
- [170]. Чалых, Е.Ф. Прокалочные печи электродной промышленности. –М.: Цветметинформация, 1963.
- [171]. Чепел, В.М. Сжигание газов в топках котлов и печей и обслуживание газового хозяйства предприятий / В.М. Чепел, И.А. Шур // Л.: Недра, 1980
- [172]. Чалых, Е.Ф. Оборудование электродных заводов . –М.: Металлургия, 1990.
- [173]. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. –М.: Химия, 1973.
- [174]. Чалых, Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов.-М.: металлургиздат,1956.

- [175]. Технологическая инструкция (ТИ) 48-0128-50-60-40 «Приготовление массы холоднонабивной «ОАО «ТАЛКО»», -2003г.
- [176]. ТИ-80-01-2000 «Производство зеленых анодов», ОАО Саяногорский алюминиевый завод, 2000г.
- [177]. ТИ 48-6126-50-03-2004 «Производство зеленых анодов», ОАО «ТАЛКО» , -2004г.
- [178]. ТУ 48-0132-06-92
- [179]. ТУ 48-12-57-89.
- [180]. ТУ-48-0132-06-62
- [181]. Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К. Санников, А.Б. Сомов, В.В. Ключников и др // –М.: металлургия, 1985
- [182]. Ш.Кабир., Х.Сафиев., А.Муродиён., Б.С.Джамолзода., Х.А.Мирпочаев., Х.Э.Бобоев., Н.П.Мухамедиев. Вибропресс лабораторный для получения углеграфитовой продукции. Малый патент РТ №ТJ 871, МПК: СО1 В31 /04. 19.01.2018, Бюл.133, 2017. -2с.
- [183]. 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.
- [184]. ISO/9001, ISO14001
- [185]. ОАО «Укрграфит» -70лет на рынке, Украина, г. Запорожье, 2003
- [186]. Валиев Ю.А., Бобоев Х.Э., Сафиев А.Х., Рузиев Дж.Р., Мирпочаев Х.А., Икрамов М.А., Мухамедиев Н.П., Сафиев Х. Доклады АН РТ, 2014, т.57, №8, с. 680-685
- [187]. Валиев, Ю.Я. Двухстадийная технология переработки углеграфитовых отходов алюминиевого производства / Валиев Ю.Я., Сафиев Х., Бобоев Х.Э., Мирпочаев Х.А., Мухамедиев Н.П. // Сборник тезисов докладов.

Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислотная и экология Кузбасса», г.Кемерово, 5-8 октября 2014, с.18

- [188]. 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 естественные и социально-гуманитарные науки», посвященные 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, Душанбе, 2014, с.135-137
- [189]. 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.
- [190]. Абрамов, Г.А. Теоретические основы электрометаллургии алюминия / Г.А. Абрамов, М.М. Ветюков, А.А. Костюков, Л.Н.Ложкин. –М.: Металургиздат, 1953, 583с.
- [191]. Ветюков, М.М. Электрометаллургия алюминия и магния / М.М, Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. Учебник для ВУЗов. –М.: Металлургия, 1987, 320с.
- [192]. Борисоглебский Ю.В., Голевский Г.В. и др. Металлургия алюминия.- Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН,1999,438с.
- [193]. Джамолзода Б.С., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Кабутов К., Сафаров А.Г. Изменение структуры антрацита месторождения Назарайлок при термической обработке // Матер.респуб. научно-практ.конф. “Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистаны”, посвященной 25-летию Государственной независимости РТ и 10-летию ГМИТ, -Чкалов, ГМИТ. -2016. –С. 34-36.
- [194]. Джамолзода Б.С., Муродиён А., Сафаров А.Г., Сафиев Х. Влияние концентрации связующего и гранулометрического состава шихты на качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков // Сб. материалов XIV Нумановские чтения “ Вклад молодых ученых в развитие химической науки, -Душанбе. -2017”. – С.52-54

- [195]. Муродиён А., Сафаров А.Г., Сафиев Х. Разработка технологии получения лабораторных образцов подовых блоков алюминиевых электролизеров. // Материалы VI-ой международной конференции “Современные проблемы физики, посвященной 110-летию акад. АН РТ С.У.Умарова и 90-летию акад. АН РТ А.А.Адхамова. – Душанбе, 2018. –С.235-237.
- [196]. Азизов Б.С., Сафиев Х., Кабиров Ш.О., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Мухамедиев Н.П. Способ определения удельного расхода углерода. Малый патент РТ, №ТJ 832, 28.03.2017, Бюл.126, 2017.
- [197]. Азизов Б.С., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Кабиров Ш.О., Сафиев Х. Влияние плотности тока и температуры электролита на состав анодных газов и удельный расход углерода при производстве алюминия. ДАН РТ, Том 58, №12, 2015. – С.1134-1139.
- [198]. Ремпель С.И. Анодный процесс при электролитическом производстве алюминия.- Свердловск: металлургиздат, 1961,144с.
- [199]. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. Электрометаллургия алюминия.-М.:ГНТИ,1953,720с.
- [200]. Костяков А.А. Киль И.Г., Никифиров В.П. и др. Справочник металлурга по цветным металлам,-М.: Металлургия,1971,560с.
- [201]. R&D. Carbon Ltd. Anode Behaviour in Hall Heroult Cells.Брошюрафирмы R&D Carbon Ltd.
- [202]. Сафиев Х.С.,Азизов Б.С. и.др. О механизме протекания электродных процессов на угольном аноде при электролитическом производстве алюминия.-ДАН РТ,2012,т.55,№2,-С.156-162.
- [203]. Акгва Ф. Исследование кинетики анодного процесса в криолитоглиноземном расплаве переменного-токовым методом.- Л.:ЛПИ,1970,-С.3-67.
- [204]. Феттер К. Электрохимическая кинетика.-:Химия,1967,856с.
- [205]. Азизов Б.С.,Кабиров Ш.О., Сафиев Х., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Сафиев А.Х., Мухамадиев Н.П. «Способ получения первичного алюминиевого сплава.» Малый патент РТ № ТJ 826 04.07.2016, Бюл.124,2017.

- [206]. Аншиц, А.Г. Экологические аспекты производства алюминия электролизом. Аналитический обзор/ А.Г. Аншиц, П.В.Поляков, А.В. Кучуренко, В.А. Крюковский. –Новосибирск. ГПНТБ СО АН СССР,1991.- 92с.
- [207]. Куликов, Б.П. Переработка отходов алюминиевого производства./ Б.П. Куликов, С.П. Истомина. –СПБ.:МАНЭБ, 2004.-478с.
- [208]. Гинберг, И.С. Охрана окружающей среды в производстве алюминия /И.С. Гринберг, А.В. Рагозин, А.Ю. Тенигин. - СПб.: МАНЭБ, 2006. - 144 с.
- [209]. Утков, В.А. Достижения и проблемы переработки промышленных отходов производства глинозема и алюминия / В.А. Утков, В.М. Сизяков, В.Г. Тесля 121// Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов. Сб. научных трудов. I СПб.: ВАМИ. 2001. С. 307-318. д 46!
- [210]. Гавриленко, Л.В. Технология переработки пыли электрофильтров - отхода электролитического способа получения алюминия / Л.В. Гавриленко, А.С. Ножко, И.И. Чикичев // Цветные металлы Сибири. Сб. докл. - 2009. - С. 297-300.
- [211]. Гавриленко, Л.В. Переработка шлама и пыли газоочистки способом флотации с получением криолитоглиноземного концентрата / Л.В. Гавриленко, А.А. Гавриленко, В.В. Волянский, С.В. Филиппов // Цветные металлы Сибири, сб. докл. - 2009. - С. 324-326.
- [212]. Головных, Н.В. Безотходная переработка растворов и шламов газоочистки алюминиевого производства / Н.В. Головных, А.А. Швец, С.Б. Полонский // Екатеринбург: Материалы МНТК. Научные основы и практики переработки руд и технического сырья. - 2009.- С. 271-274.
- [213]. Головных, Н.В. Комплексная переработка твердых отходов электролиза с применением колонной флотации и энерготехнологического сжигания углерода / Н.В. Головных, С.Б. Полонский, В.Г. Григорьев, В.В. Дорофеев Международная научно-практическая конференция Алюминий Сибири: сб.научн.статей. - 2004. - С. 282-286.
- [214]. Головных, Н.В. Переработка твердых отходов алюминиевого

- производства / Н.В. Головных, В.В. Мартынихин, С.Б. Полонский // Экология производства. Научно - производственный журнал. - 2006. №3. - С. 10-13.
- [215]. Седых, Н.В. Проблемы переработки углеродистых отходов алюминиевого производства // Металлургия легких и тугоплавких металлов: материалы международной научно-технической конференции. - 2008. - С. 143-148.
- [216]. Галевский, Г.В. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия. Учебное пособие для вузов / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. - М.: Наука, изд. 2-е, 2005. - 261 с.
- [217]. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. 122
- [218]. Бажин, В.Ю. Утилизация техногенных отходов электролизного производства алюминия / В.Ю. Бажин, А.А. Власов, Р.К. Патрин // Безопасность жизнедеятельности. - 2010. - №9. - С. 18-22.
- [219]. Qing-yu Li. Using TiB_2 system dynamic modeling for scenario simulations in aluminium electrolysis plants / Li Qing-yu, Lai Yan -ging, Liu Yong -gang, Li Jie, Yang Jian-hong // Light Metals.-2004.-P.327-332.
- [220]. Куликов, Б.П. Переработка фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства в цементной промышленности / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, С.А. Дитрих, Л.М. Ларионов // Цветные металлы Сибири: сб. докл. - 2010 - С. 822-830.
- [221]. Pawlek R.P. Spent potlining: an update // Rudolf P. Pawlek // Light Metals. - 2012. -P. 1313-1317.
- [222]. Ойя Х., Сорлье М. Катоды в алюминиевом электролизе / Перевод с англ. П.В. Полякова.- Красноярск: Изд. КГУ, 1997. -460с.
- [223]. Ш.О. Кабиров, А. Муродиён, Х. Сафиев, Б.С. Азизов и.др., Способ комплексной переработки глинозем-углеродсодержащего минерального сырья Раштской долины/ Патент TJ703 РТ. опубл.08.05.2015,Бюл.№108.

- [224]. Х. Сафиев, Ю.Я. Валиев, Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, и.др., Способ комплексной переработки минеральных ресурсов месторождения Зидды/ Патент TJ582 РТ. опубл.18.07.2013,Бюл.№89.
- [225]. Сафиев Х. Основные направления использования местных минеральных ресурсов в производстве алюминия / Х. Сафиев, Ю.Я. Валиев, Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, А. Муродиён, Х.А. Мирпочаев и.др., Горный журнал, 2016 Специальный выпуск, Республика Таджикистан-25лет по пути независимости.-С.49-53.

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

- [1-А]. Ёров, З.Ё., Кабиров Ш.О., Муродиён А., Сироджев Н.М. Минерально – сырьевая база химико – металлургической промышленности Таджикистана / З.Ё. Ёров, Ш.О. Кабиров, **А. Муродиён**, Н.М. Сироджев.- Издательство: “Мега Басым”, Стамбул, Турция, – 413 с.
- [2-А]. **Муродиён, А.** Влияние коксовой пересыпки на качество обжига алюминиевых электролизёров с обожжёнными анодами / А. Муродиён, М. Додхудоев, В.Б. Шарифзода, Н.М. Сироджиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2002, – Т. XLV, №11-12. – С. 56 – 60.
- [3-А]. 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 // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012, – Т. 55, №4. – С. 322 – 326.
- [4-А]. Вохидов, М.М. Изучение ЭПР - спектроскопических свойств антрацита месторождения Назарайлок до и после термической обработке / М.М. Вохидов, **А. Муродиён**, И.Х. Юсупов, А.Г. Сафаров, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014, – Т. 57, №3, –С. 225 – 229.
- [5-А]. Вохидов, М.М. Свойства холодно набивной подовой массы алюминиевых электролизёров / М.М. Вохидов, **А. Муродиён**, Б.С. Азизов, П. Муродиён // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2013. – №3, (152). – С. 70 – 77.

- [6-А]. 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.
- [7-А]. 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.
- [8-А]. 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.
- [9-А]. 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.
- [10-А]. Джамолзода, Б.С. Исследование антрацита месторождения Назарайлок как сырья для производства электродного термоантрацита / Б.С. Джамолзода, **А. Муродиён**, К. Кабутов, Б.С. Азизов, А.Г. Сафаров, Х.А. Мирпочаев, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. – Т. 58, №10. – С. 929 – 935.
- [11-А]. Кабиров, Ш.О. Электролизеры с обожженными анодами на силу тока 320 кА / Ш.О. Кабиров, **А. Муродиён**, Н.М. Сироджев // Вестник ТТУ имени акад. М.С. Осими. – 2013. – №4 (24). – С. 51 – 56.
- [12-А]. Азизов, Б.С. Влияние плотности тока и температуры электролита на состав анодных газов и удельный расход углерода при производстве алюминия / Б.С. Азизов, **А. Муродиён**, Х.А. Мирпочаев, Ш.О. Кабиров, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. – Т. 58, №12. – С. 1134 – 1139.
- [13-А]. Сафиев, Х. Основные направления использования местных минеральных ресурсов в производстве алюминия / Х. Сафиев, Ю.Я. Валиев, Ш.О. Кабиров,

Б.С. Азизов, **А. Муродиён**, Х.А. Мирпочаев и др., // Горный журнал. Специальный выпуск, Республика Таджикистан – 25 лет по пути независимости. – 2016. – С. 49– 53.

[14-А]. **Муродиён А.** Физико-химические и термодинамические характеристики антрацитов месторождения Назарайлок Республики Таджикистан / А. Муродиён, А.Г. Сафаров, К. Кабутов, К. Ботуров, Х. Сафиев // Вестник технологического университета, г. Казань. – 2019. – Т. 22, №8. – С. 71 –79.

[15-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 802, МПК: С25С 3/00. Способ получения холодноабивной подовой массы / Ш.О. Кабиров; заявитель и патентообладатель: Ш.О. Кабиров, **А. Муродиён**, Х. Сафиев, Б.С. Азизов, Х.А. Мирпочаев, М.М. Вохидов и др. /1601037; заявл. 06.05.2016; опубл. 28.10.2016, Бюл.122, 2016. – 2 с.

[16-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 871, МПК: С 01 В 31/04. Вибропресс лабораторный для получения углеграфитовой продукции / Ш. Кабир; заявитель и патентообладатель: Ш. Кабир, Х. Сафиев, А. Муродиён, Б.С. Джамолзода, Х.А. Мирпочаев, Х.Э. Бобоев, Н.П. Мухамедиев /1701153; заявл. 17.10.2017; опубл. 19.01.2018, Бюл.133, 2017. – 2 с.

[17-А]. Малый патент РТ, №ТЈ 832, МПК: С25С3/06. Способ определения удельного расхода углерода / Ш.О. Кабиров; заявитель и патентообладатель: Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, Х. Сафиев, **А. Муродиён**, Х.А. Мирпочаев, Н.П. Мухамедиев /1601076; заявл. 01.12.16; опубл. 28.03.2017, Бюл.126, 2017.

[18-А]. Малый патент РТ, №ТЈ 703, МПК: С01F 7/38. Ш.О. Способ комплексной переработки глинозем-углеродсодержащего минерального сырья Раштской долины / Ш.О. Кабиров; заявитель и патентообладатель: Ш.О. Кабиров, **А. Муродиён**, Х. Сафиев, Б.С. Азизов, Х.А. Мирпочаев, Х.Э. Бобоев и др., /1500950; заявл. 08.05.15; опубл. 08.05.2015, Бюл.108, 2015. – 2 с.

[19-А]. Малый патент РТ, №ТЈ 826, МПК: С25С 3/00. Ш.О. Х. Способ получения первичного алюминиевого сплава / Ш.О.Кабиров; заявитель и патентообладатель: Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, Ш.О. Кабиров, Х. Сафиев, **А.**

Муродиён, А. Х. Сафиев, Н.П. Мухамадиев / 1601055; заявл. 04.07.16; опубл. 07.02.2017, Бюл.124, 2017. – 2 с.

[20-А]. Ёров, З.Ё. Сопоставительная характеристика антрацита угольного месторождения Назарайлок и иных антрацитов некоторых зарубежных стран / З.Ё. Ёров, **А. Муродиён**, Н.М. Сироджев, М.М. Вохидов // Материалы республиканской конференции «Геология и геоэкологические проблемы использования горючих полезных ископаемых Таджикистана», ТНУ, – Душанбе. – 2011. – С. 78 – 82.

[21-А]. **Муродиён, А.** Изменения свойств антрацита Назарайлокского месторождения при термической обработке / А. Муродиён, М.М. Вохидов, П.Муродиён, Б.С. Азизов // материалы V-ой Международной научно – практич.конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ» ТТУ им.акад. М.С.Осими, – Душанбе. – 2011, ч.I, – С. 272–275.

[22-А]. **Муродиён, А.** Ведущие страны производители алюминия. Сб. материалов V- международной научно – практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ. Часть-1 ТТУ, – Душанбе. – 2011. – С. 351–355.

[23-А]. Сафиев, Х. Использование полученного из шлама криолитглиноземного концентрата в производстве алюминия / Х. Сафиев, Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, Х. Мирпочоев, Дж. Р. Рузиев, Н. Мухамадиев, **А. Муродиён** // Сб. материалов V- международной научно – практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в ВУЗ-ах стран СНГ. Часть-1 ТТУ, – Душанбе. – 2011. – С. 333 – 338.

[24-А]. **Муродиён, А.** Физические характеристики холодноабивной подовой массы изготовленной на основе антрацита месторождения Назарайлок / А. Муродиён, М.М. Вохидов, Б.С. Азизов, П. Муродиён // Республиканская научно-

практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии. ТТУ, – Душанбе. – 2011. – С. 23 – 24.

[25-А]. Джамолзода, Б.С. Изменение структуры антрацита месторождения Назарайлока при термической обработке / Б.С. Джамолзода, Х.А. Мирпочаев, **А. Муродиён**, К. Кабутов, А.Г. Сафаров // Матер. респуб. научно-практ. конф. «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистана», посвященная 25-ти летию Государственной независимости РТ и 10-ти летию. ГМИТ, – Чкалов, ГМИТ. – 2016. – С. 34 – 36.

[26-А]. 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.

[27-А]. **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.

[28-А]. 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.

[29-А]. **Муродиён, А.** Антрациты месторождения Назарайлока – сырьё для производства углеродных материалов / А. Муродиён, А.Г. Сафаров, Н.Ю. Пулодов, Б.С. Азизов, Х.Сафиев, Б.С Джамолзода // Материалы респуб. научно-практ.конф. (с международным участием) на тему «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин среднеобразовательных

школах и ВУЗ-ах», посвященной 150-летию период. Таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (11-12 октября 2019 г). ТНУ, – Душанбе. – 2019. – С. 139 – 145.

[30-А]. **Муродиён, А.** Разработка технологии получения лабораторных образцов подовых блоков алюминиевых электролизеров / А. Муродиён, А.Г. Сафаров, Сафиев Х. // Материалы VI- ой международной конференции “Современные проблемы физики, посвященной 110-летию акад. АН РТ С.У.Умарова и 90-летию акад. АН РТ А.А.Адхамова. – Душанбе. – 2018. – С. 235 – 237.

[31-А]. **Муродиён, А.** Физические характеристики антрацитов месторождения Назарайлок / А.Муродиён, А.Г. Сафаров, К.К. Кабутов, К. Ботуров, Сафиев Х.// Сб. материалов международной научно – практической конференции «Ускоренная индустриализация - Основной фактор развития Таджикистана», ИЭТ, Хатлонская область район Кушониён. – 2019. – С.16 – 21.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Утверждаю
Управляющий директор
ГУП ТАЛКО
А. Хурмазов

Акт внедрения

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

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

Сафиев Х.С. _____
 Муродиён А. _____
 Вохидов М.М. _____
 Акбаев Т.Ж. _____
 Фармонов М.С. _____
 Зиёдуллоев Н.И. _____

Сравнительный анализ калькуляции затрат на
производство подовой массы на примере декабря месяца 2014 года

№ п.п	Объем производство в тн.	Антрацит Назарайлок				Термоантрацит Запорожье				Отклонение (в сомони)	
		170,000	тн	цена	сумма на весь объем	сумма на единицу	кол-во	цена	сумма на весь объем	сумма на единицу	Всего
1	Антрацит Назарайлок	249,712	788,13	196 805,52	1 157,68	0,000		0,00	0,00	-196 805,519	-1 157,68
2	Термоантрацит	149,328	1 180,70	176 311,30	1 037,13	153,946	3 185,88	490 453,48	2 885,02	314 142,180	1 847,90
3	Поглотительное масло	10,145	3 969,27	40 268,24	236,87	10,145	3 969,27	40 268,24	236,87	0,000	0,00
4	Пек каменугольный	11,441	118,14	1 351,63	7,95	11,441	118,14	1 351,63	7,95	0,000	0,00
	Итого:			414 736,69	2 439,63			532 073,35	3 129,84	117 336,661	690,22
4	Газ синтетический	54,036	231,13	12 489,50	73,47	54,036	231,13	12 489,50	73,47	0,000	0,00
5	Электроэнергия	0,981	100,00	98,10	0,58	0,981	100,00	98,10	0,58	0,000	0,00
6	Пар	18,394	17,24	317,13	1,87	18,394	17,24	317,13	1,87	0,000	0,00
7	Вода пром.	0,316	126,11	40,10	0,24	0,316	126,11	40,10	0,24	0,000	0,00
8	Сжатый воздух	0,383	15,07	5,77	0,03	0,383	15,07	5,77	0,03	0,000	0,00
9	ЦГС			242,03	1,42			242,03	1,42	0,000	0,00
10	Зарплата основная			1 273,31	7,49			1 273,31	7,49	0,000	0,00
11	Зарплата дополн.			226,65	1,33			226,65	1,33	0,000	0,00
12	Отчисление соцстрах			318,33	1,87			318,33	1,87	0,000	0,00
13	Цеховые расходы			23 184,17	136,38			23 184,17	136,38	0,000	0,00
	Антрацит Назарайлок	-249,712	788,13	-196 805,52	-1 157,68				0,00	196 805,519	1 157,68
14	Цеховая Себестоимость			256 126,25	1 506,63			570 268,43	3 354,52	314 142,180	1 847,90

Экономист ОЭПиЦ



X.N. Utukurov


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

 Х. Сафиев

«___» _____ 2017г.

«Утверждаю»
 Технический директор
 ГУП «ТАЛКО»



 Б.М. Азимов

«___» _____ 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, $\frac{\text{ОМ} \cdot \text{Мн}^2}{\text{м}}$	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{длн}}$, МПа	$d_{\text{сж}}$, г/см ³	$d_{\text{длн}}$, г/см ³	КТЛР*, $\cdot 10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$	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.

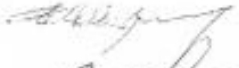


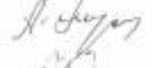


Как видно из данных таблицы физико-химические и механические показатели лабораторных стержней близки или равноценны показателям подовых блоков зарубежных производителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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.E. Бобоев
	Б.С. Джамолзода
	А. Муродиён
	X.K. Алиев
	A.A. Давлатов

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Асрори Муродиён

муаллифи ихтирои *ТАРЗИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ МАССАИ ХУНУК
СУМБАШАВАНДАИ ФАРШӢ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 802 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент МД "ПТИТМ" КВД "ШАТ"

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Кабиров Ш.О., Сафиев Х., Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А.,
Воҳидов М.М., Мухамедиев Н.П., Эрзолов Б.Б., Рахимов И.Д.

Аввалияти ихтироъ 06.05.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 06.05.2016

Аризаи № 1601037

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

28 октябри с. 2016 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 6 май с. 2016 то 6 май с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Муродиён Асрор

муаллифи ихтирои *Тақонисканҷаи лабораторӣ барои истеҳсоли маҳсулоти ангишту графитӣ*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 871 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент МД "ПИТМ" КВД "ШАТ"

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Кабир Ш., Сафиев Х., Чамолзода Б.С., Мирпочаев Х.А., Бобоев Х.Э., Мухамедиев Н.П.

Аввалияти ихтироъ 17.10.2017

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.10.2017

Аризаи № 1701153

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 январи с. 2018 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 17 октябри с. 2017 то 17 октябри с. 2027

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ч. Ҷумъахонзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Муроидён А.

муаллифи ихтирои *Тарзи муайян намудани сарфи хоси карбон*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 832 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент МД "ПИТМ" КВД "ШАТ"

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Хаммуаллиф(он) Азизов Б.С., Сафиев Х., Кабилов Ш.О., Мирпочаев Х.А.,
Мухамедиев Н.П.

Аввалияти ихтироъ 01.12.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 01.12.2016

Аризаи № 1601076

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

28 март с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 1 декабри с. 2016 то 1 декабри с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори
чори муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Қ. Ҷумъахонзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Асрори Муродиён

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосил намудани хӯлаи аввалини алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 826 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент МД "ПИТМ" КВД "ШАТ"

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Азизов Б.С., Кабиров Ш.О., Сафиев Х., Мирпочаев Х.А.,
Сафиев А.Х., Мухамедиев Н.П.

Аввалияти ихтироъ 04.07.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 04.07.2016

Аризаи № 1601055

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

7 феввали с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 4 июли с. 2016 то 4 июли с. 2026

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Муроидён А.

муаллифи ихтирои *ТАРЗИ КОРКАРДИ КОМПЛЕКСИИ АШӢИ ХОМИ
МИНЕРАЛИИ ГИЛҲОКУ КАРБОНДОРИ ВОДИИ РАШТ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 703 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Муассисаи давлатии "Наҷухишгоҳи илмӣю таҳқиқотии металлургия"-
Корхонаи воҳиди давлатии "Ширкати алюминии тоҷик"

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Кабиров Ш.О., Сафиев Х., Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А.,
Бобоев Х.Э., Баҳретдинов Р.М., Валиев Ю.А., Сафиев А.Х., Раҷабова Ж.А.

Аввалияти ихтироъ 08.05.2015

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 08.05.2015

Аризаи № 1500950

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

2 июли с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 8 май с. 2015 то 8 май 2025 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷумъахонзода Ҷ.Ҷ.