

На правах рукописи



**ВОХИДОВ Миробид Мирвохидович**

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

**05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**ДУШАНБЕ-2017**

Работа выполнена в Центре исследования и использования возобновляемых источников энергии при Физико-техническом институте АН Республики Таджикистан им. С.У. Умарова и лаборатории переработки местного глинозем-, и углеродсодержащего сырья ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания».

Научный руководитель: **Асрори Муродиён (Мурадов Асрор Шарифович)**- кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозем-и углеродсодержащего сырья ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТалКо».

Научный консультант: **Азизов Бозорали** - доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозем-и углеродсодержащего сырья, ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТалКо».

Официальные оппоненты: **Исобеаев Музафар Джумаевич** – доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией синтез органических соединений Института химии им.В. И. Никитина АН Республики Таджикистан;  
**Рузиев Джура Рахимназарович** – доктор технических наук, и.о. профессора кафедры прикладной химии Таджикского национального университета.

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни

Защита состоится 6 декабря 2017 года в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 6Д.КОА-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук,  
доцент

Обидов З.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Исходя из этого, Правительством Республики Таджикистан принята программа «О переходе промышленности Республики Таджикистан на местные минеральные ресурсы», которая предусматривает создание производственных мощностей для переработки местного минерального сырья и выпуска основных сырьевых компонентов и материалов для ГУП «ТАЛКО».

Одним из основных направлений решения данной задачи является производство ХНПМ, а в перспективе, обожженных анодов и катодных блоков с использованием антрацитов месторождения Назарайлок. Месторождение расположено на расстоянии 280 км от ГУП «ТАЛКО» и, согласно геологоразведочным данным содержит более 150 млн. тонн высококачественного антрацита.

Поэтому, исследование состава и свойств антрацитов этого месторождения и разработка технологий использования их в качестве сырья для производства ХНПМ и электродной продукции для алюминиевой промышленности, является актуальной научно-прикладной задачей не только для ГУП «ТАЛКО», но и для других горнодобывающих и металлургических предприятий Республики Таджикистан.

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

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

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

- разработаны технологические схемы производства ХНПМ с использованием термоантрацита месторождения Назарайлок, выпущена и испытана в промышленном масштабе ее опытная партия.

#### **Научная новизна работы:**

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

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

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

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

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

«Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТГУ им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе, 2011 г., «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в вузах стран СНГ», 5-я международная научно-практическая конференция, ТГУ им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе, 13-15 октября 2011 г.; «Геология и геоэкологические проблемы использования горючих полезных ископаемых Таджикистана», ТНУ, г. Душанбе, 25 октября 2011 г.; «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производство», Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, 26-27 апреля 2013 г.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований по определению составов и физико-химических свойств сырого и прокаленного антрацита месторождения Назарайлок;

-результаты исследований по установлению состава и скорости удаления летучих компонентов из сырого антрацита при его термической обработке, кинетических параметров и области протекания процесса;

- результаты исследований по выявлению оптимальных значений: температуры прокали антрацита месторождения Назарайлок, гранулометрического состава шихты, соотношения масс каменноугольного пека и поглотительного масла в композиционном связующем, термоантрацита и композиционного связующего в ХНПМ;

- рецептура и технологическая схема производства ХНПМ на основе термоантрацита месторождения Назарайлок, физико-химические и механические показатели качества полученной подовой массы, а также технологические и технико-экономические показатели серийных электролизеров, для набойки межблочных швов которых она была использована.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, в т.ч. 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автор состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

Автор принимал непосредственное участие в производстве ХНПМ и ее опытно-промышленных испытаний на серийных электролизерах ГУП «ТалКо».

**Объём и структура диссертационной работы.** Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 127 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 29 рисунков и 26 таблиц, список цитируемой литературы включает 114 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность темы, цели и задачи исследования, раскрыто основное содержание диссертационной работы и её научно-практическая значимость.

**В первой главе** приведены результаты анализа и обобщения литературных источников, посвященных исследованию состава и свойств антрацитов и их зол. Показано, что технологические характеристики антрацитов тесно взаимосвязаны с их генетическим разнообразием, петрографическим и химическим составами и свойствами. Также приведены сведения о рецептурах и технологических показателях ХНПМ, приготавливаемой и используемой на российских алюминиевых заводах. Проведен сравнительный анализ по формированию молекулярной структуры, составу и физико-химическим свойствам антрацитов месторождений Назарайлок, Украины, России, Вьетнама и т.д.

**Во второй главе** приведены результаты химических, термографических, рентгенографических, ЭПР и ИК – спектроскопических исследований по составу и содержанию минеральных примесей в сыром и прокаленном антраците, а также расчетов по определению кажущейся энергии активации и области протекания процесса удаления летучих компонентов из состава антрацита месторождения Назарайлок.

**Третья глава** посвящена исследованиям по влиянию химического и гранулометрического состава термоантрацита, соотношения масс каменноугольного пека, поглотительного масла и наполнителя на физико-химические и механические показатели качества композиционного связующего и ХНПМ приготовленного на основе термоантрацита месторождения Назарайлок. Приведены рецептура, методика приготовления и технологические показатели ХНПМ оптимального состава.

**В четвертой главе** приведены технологическая схема и результаты опытно-промышленных испытаний производства ХНПМ на основе термоантрацита месторождения Назарайлок и ее использования на серийных электролизерах ГУП «ТалКо». Диссертационная работа завершена выводами, списком цитированной литературы и приложениями.

#### **Методы исследования, использованные в диссертационной работе**

Химический состав золы в антраците определялся химическими методами согласно ГОСТ 10438-87. Элементы-примеси, а также железо и титан в золе определялись вакуумным волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром типа «СПЕКТРОСКАН Макс GV», который оснащён рентгеновской трубкой мощностью 160 Вт с боковым выходом излучения.

Фракционный состав определялся по ГОСТ 4790-80 «Топливо твердое. Метод фракционного анализа» и ГОСТ 2093-82 «Топливо твердое. Ситовой анализ определения гранулометрического состава».

Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-2 с использованием Си-го излучения на отражение.

Термографическое исследование антрацита осуществлялось на термографе авторской конструкции.

Спектры ЭПР образцов антрацита записывались на радиоспектрометре РЭ-1306 при амплитуде развертки магнитного поля -100Э, скорости развертки магнитного поля -40Э/мин, амплитуде ВЧ модуляции -0,3Э, в течение 0,3 с и частоте ВЧ- модуляции -100 кГц при затухании СВЧ мощности -5Дб. Интенсивность сигнала образца сравнивалась с интенсивностью сигнала эталонной навески двухвалентного магния в окиси магния по количеству парамагнитных центров (ПМЦ).

Регистрации ИК – спектров проводились на порошках антрацита, смешанных с порошком монокристаллического бромида калия. Смеси прессовались в виде таблетки на специальной прессформе под вакуумом, а затем снимались ИК – спектры на приборе SPECORD – 75IR в диапазоне частот 400-4000см<sup>-1</sup>.

Показатели качества антрацита до и после термообработки определялись по межгосударственными отраслевым стандартам: 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, микротвердость – ГОСТ 21206-75, механическая прочность на истирание – ГОСТ 16188-70 на приборе МИС-8 или на истирателе RDC -181.

Холоднонабивная подовая масса в лабораторных условиях приготавливалась на установке, разработанной в ГУП «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 кажущаяся ( $d_k$ ) плотностей рассчитывалась пористость ( $\Pi$ ), где  $\Pi = (d_u - d_k) \cdot 100\% / d_u$ , механическая прочность на сжатие – МВИ 055-026-09 на гидравлическом прессе Denison. Реакционная способность образцов ХНПМ определялась в токе  $\text{CO}_2$  на установке RDC-146 и очистном аппарате RDC-181. Насыпная плотность определялась по ГОСТ 16190-70, а истинная и кажущаяся плотности по – ГОСТ 2160-92.

## **ГЛАВА 2. ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАЦИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ**

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

Одним из наиболее важных показателей качества антрацитов является их зольность. В зависимости от содержания золы антрациты могут быть использованы для производства определённого вида углеродного материала. Например, для получения катодных блоков, содержание золы в антраците не должно превышать 4 мас.%, для производства ХНПМ не более 6 мас.%, для производства электродов не более 1,0 мас.%

Природный антрацит (как и любой уголь) всегда содержит то или иное количество минеральных примесей различного происхождения. Это, прежде всего материнские примеси неорганических веществ, такие как Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti и др.

Химический состав золы удобно выразить через оксиды, подавляющее количество которых принадлежит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , и в относительно малых количествах MgO, CaO. Во всех пластах антрацита присутствует сера, её содержание может колебаться от 0,15 до 1,2 мас.%. Она может встречаться и при практически полном отсутствии пирита ( $\text{FeS}_2$ ). Это органическая сера, химически связанная с органическими веществами. Наличие  $\text{FeS}_2$  значительно повышает содержание серы в углях, которое может достигать 3-5 мас.%

В антрацитах содержание фосфора составляет сотые доли процента, а также многие другие элементы в очень небольших количествах.

Как известно, антрациты месторождения Назарайлок добываются на двух участках: «Шикорхона» и «Кафтархона». Из существующих 16 пластов с технологической точки зрения наиболее качественными являются антрациты 4-го и 6-го пластов. Антрациты данного месторождения по петрографическому составу относятся к витриниту и мало метаморфизированы и имеют следующий усредненный химический состав, мас. %: С-91,5; Н-3,5; N-1,02; S-0,19 и качественные показатели: содержание летучих компонентов -9,0 мас.%; зольность -2,3 мас.% и объемная плотность-1400 кг/м<sup>3</sup>.

В таблицах 1 и 2 приведены химические составы зол антрацитов 4-го и 6-го пластов участков «Шикорхона» и «Кафтархона» месторождения Назарайлок и для сравнения некоторых пластов антрацитов Российского Донбасса.

Как видно из таблицы 1, содержание оксидов кремния, алюминия и железа, а также суммы оксидов кальция и магния во всех пластах месторождения Назарайлок распределено равномерно, что свидетельствует об общности геологического происхождения обоих участков. Для антрацитов месторождений Российского Донбасса, пласты простираются на большие расстояния и каждый пласт (участок) имеет свои геологические особенности. Высокое содержание железа в антрацитах месторождений Российского Донбасса, обусловлена тем что, оно имеет минеральное происхождение (пирит), а низкое содержание железа в углях месторождения Назарайлока обусловлено его органическим происхождением. Поэтому концентрация его низкая.

**Таблица 1** - Химический состав зол антрацитов месторождений Российского Донбасса и Назарайлок

	Зольность, мас. %	Химический состав золы, мас. %			
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма 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

В таблице 2 приведены результаты спектрального анализа содержания элементов в антрацитах месторождения Назарайлок и для сравнения показатели антрацитов некоторых шахт Российского Донбасса. Как видно из таблицы 2, в антрацитах Российского Донбасса отсутствует мышьяк, а содержание стронция во много раз превышает этот показатель в антрацитах месторождения Назарайлок. Такая же ситуация наблюдается и с содержанием



меди. Содержания Zn, Ni, Co, V в антрацитах месторождения Назарайлок выше, чем в антрацитах Российского Донбасса, так как имеют разные геологические происхождения и степени метаморфизма, хотя по петрографическому составу все они относятся к витриниту.

Во всех пробах (пластах) преобладает содержание Al, Si, Fe, Mg, Ca, в микроколичествах присутствуют Pb, Cu, Co, Sr, As, Mn, V, Cr и наблюдается полное отсутствие таких элементов, как W, Ta, Sb, Bi, Ag, Cd, Sn, Ge, In, U. В то же время в антрацитах Российского Донбасса микроэлементы наподобие As, W, Nb, Ta, Sb, Bi, Ag, Cd, Sn, Ge, In, Ce, Ln, U, Sr не присутствуют, и только в отдельных пробах выявляются Mo, РЬ, и Zn.

Содержание минеральных примесей в антрацитах негативно влияет на качественные показатели катодных блоков, подовой массы, используемой для футеровки алюминиевых электролизеров 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, поэтому, для процессов получения углеродных материалов и сорбентов используют низкозольное сырьё. С этой точки зрения, антрацит Назарайлока вполне пригоден для производства различных углеродных изделий.

**Таблица 2 - Спектральный анализ содержания элементов в антрацитах месторождений Назарайлок и Российского Донбасса (мас. %)**

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

## 2.2. Термографическое, рентгенографическое, ЭПР и ИК - спектроскопическое исследование антрацита месторождения Назарайлок

Термообработка антрацитов является основным производственным процессом, изменяющим их свойства в определенном направлении. Использование антрацитов в изготовлении набоечных масс в электродной промышленности без термообработки недопустимо или нежелательно, хотя некоторые материалы (термографит и некоторые другие) производят на основе термонеобработанного исходного сырья.

В данном разделе приведены результаты лабораторных исследований, освещающие характер изменений разнообразных свойств антрацита Назарайлок после его термообработки и обжига холодно-набивной массы (ХНМ). Общая направленность изменений в ходе искусственной термообработки согласуется с изменениями, которые характерны для природного процесса метаморфизма, сопровождающегося ростом термических напряжений, отщеплением газообразных продуктов, уменьшением массы твердого остатка, ростом плотности и снижением геометрических размеров частиц (тепловая усадка), а также увеличением механической прочности и другими специфическими изменениями.

На рис.1. приведены кривые термограммы антрацита месторождения Назарайлок, полученные при нагревании измельченного материала под слоем сухого  $Al_2O_3$ . При этом нагрев и охлаждение каждого образца производилось дважды со скоростью 20 град/мин.

На термограмме видны: один прямой участок при  $110^{\circ}C$  (кривая 1), связанный с удалением адсорбированной влаги, два экстремума, при  $190^{\circ}C$  и  $330^{\circ}C$ , которые связаны с удалением внутренней влаги, некоторых сорбированных газов -  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и легколетучих органических компонентов. Далее при температуре  $500^{\circ}C$  наблюдается резкий подъем кривой, который связан с реакциями затрагивающими изменения ядерных частей ароматических структур органической части с интенсивным выделением органических компонентов. В интервале температур  $950^{\circ}C$  -  $1000^{\circ}C$  прекращается газовыделение и наблюдается спад кривой термограммы.

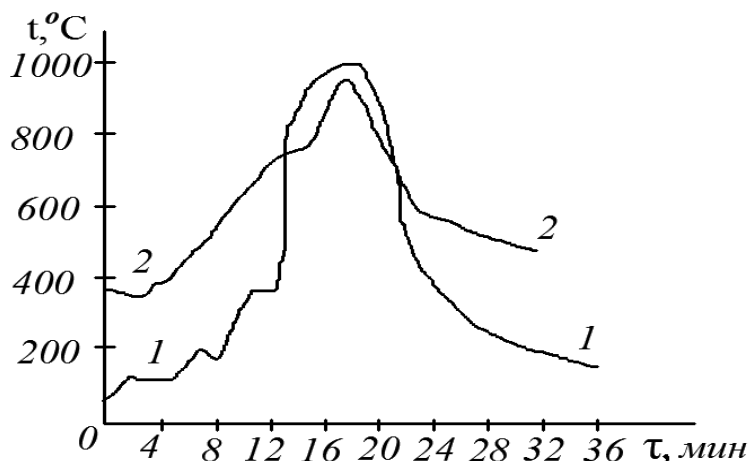


Рисунок 1. Термограммы антрацитов месторождений:  
1 – Назарайлок, 2 - Российского Донбасса.

Для сравнения приведена термограмма антрацита шахты «Алмазная» Российского Донбасса (кривая 2). На этой термограмме потеря воды начинается при температуре 330°C, а далее при 450°C - 550°C начинается термическое разложение органического материала, достигающее максимума при 680°C – 780°C. Эти характеристики показывают высокую степень метаморфизации антрацита Российского бассейна.

В результате термообработки межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ) слоев антрацитов уменьшается, при этом для антрацитов Российского Донбасса эти изменения менее заметны, чем для антрацитов Донецкого бассейна или месторождения Назарайлок. Это свидетельствует о более раннем происхождении антрацита Российского Донбасса, который подвержен более высокому метаморфизму, чем другие антрациты. По этим показателям, антрацит месторождения Назарайлока занимает промежуточное положение между антрацитами Российского Донбасса и Донецкого бассейна (табл. 3).

**Таблица 3** - Характеристики антрацитов Донецкого и Горловского бассейнов, Российского Донбасса, месторождений Ха-Ту и Назарайлок до и после термообработки

Антрацит	До термообработки		После термообработки	
	Плотность органич. частиц, кг/м <sup>3</sup>	Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ), нм	Плотность органич. частиц, кг/м <sup>3</sup>	Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ), нм
Донецкого бассейна (шахта №№66-67)	1660	0,3507	2200	0,3361
Горловского бассейна (фюзенит)	1690	0,3517	2030	0,3362
Российского Донбасса (шахта им. 60-летия Ленинского комсомола)	1500	0,3550	1900	0,3440
Ха-Ту, Вьетнам (контактный метаморфизм)	1420	0,3518	2130	0,3367
Назарайлок (участок «Шикорхона»)	1400	0,3570	1850	0,3450

ЭПР – исследования антрацита месторождения Назарайлок показали, что спектр антрацита до термообработки (при комнатной температуре) имеет синглетное состояние, которое по отношению к базовой линии верхней и нижней части сигнала, является симметричным, с шириной линии  $\Delta H_0 = 1,2$  Э, а количество парамагнитных центров (КПЦ) составляет  $3,7 \cdot 10^{15}$  спин/мг, что свидетельствует о суперпозиции сигналов ЭПР, т. е. о наличии нескольких свободных радикалов и отсутствии сверхтонкого взаимодействия. Для термообработанного при 1000°C антрацита КПЦ составляет  $1,0 \cdot 10^{18}$  спин/мг, что способствует значительному поглощению сверхвысокочастотного излучения. Следовательно, антрацит месторождения Назарайлок имеет низкую

степень метаморфизации и при его термообработке возрастает локализация  $\pi$  – электронов, что приводит к увеличению электропроводности и поглощения СВЧ – излучений, а также структурным изменениям.

Как видно из рис. 2, исходный антрацит прошедший различные стадии углефикации, существенно отличаются от термически обработанного антрацита интенсивностью полос поглощения углеводородных структур, ароматических и алкильных групп, которые проявляются в областях 1500-1600 и 3300-3400  $\text{см}^{-1}$ . Значительное поглощение наблюдается также в области 1150-1200  $\text{см}^{-1}$ , что может быть обусловлено наличием С-О связей в простых и сложных эфирах, спиртах и фенолах. Высшая степень окисления органического вещества проявляется наличием полос поглощения гидроксильных групп в области 3700-3900  $\text{см}^{-1}$ . Рост степени углефикации антрацитов проявляется увеличением доли алифатического фрагмента (при 2300-2350  $\text{см}^{-1}$ ) в их органическом компоненте.

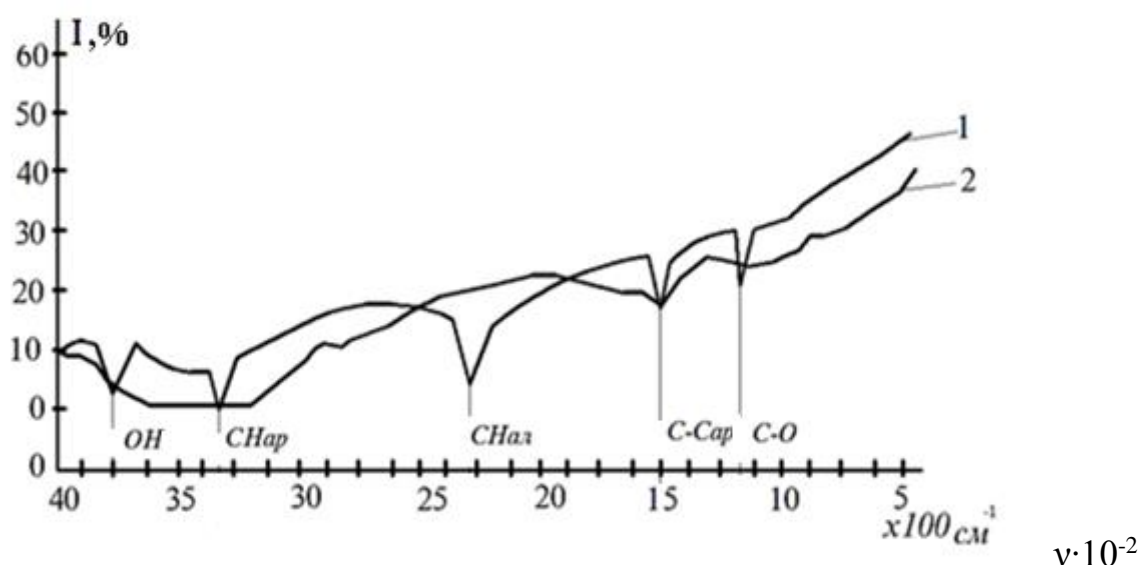


Рисунок 2. ИК–спектры сырого (1) и термически обработанного (2) антрацита месторождения Назарайлок (пласт №4)

После термообработки при 1000<sup>o</sup>С в структуре антрацита происходят существенные изменения: полностью удаляются адсорбированная и генетическая вода и летучие компоненты, расщепляются ароматические и алифатические, а также гидроксидные группы. Практически неизменным остаётся фрагмент С-О в простых и сложных эфирах, спиртах и фенолах, расщепление, которого происходит при более высокой температуре термообработки.

### 2.3. Кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита

Кинетика процесса выделения летучих компонентов исследовалась в изотермических условиях в интервале температур 500, 700 и 900<sup>o</sup>С с выдержкой антрацита в муфельной печи в течение 60 мин. На рис. 3 приведена зависимость степени выхода летучих веществ от времени при различных температурах.

Как видно из рис. 3, с увеличением температуры и времени прокалики выход летучих компонентов из состава антрацита повышается, т.е. кинетические кривые во всем интервале температур имеют параболический характер. При этом в начале выход летучих компонентов резко возрастает, а затем изменяется незначительно.

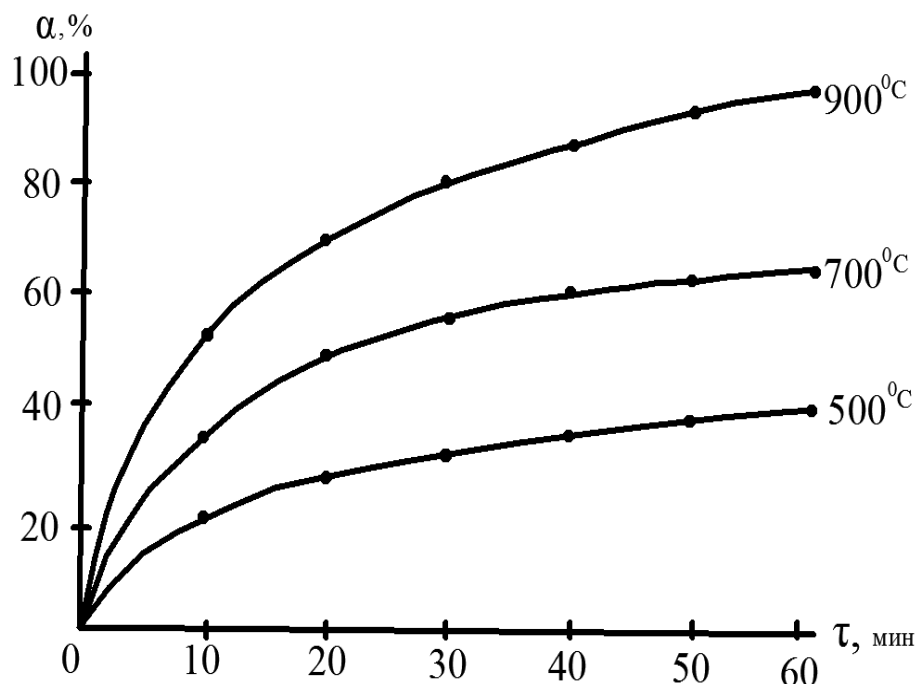


Рисунок 3. Зависимость выхода летучих компонентов от температуры и продолжительности прокалики антрацита

Полученные кинетические кривые хорошо описываются топокинетическим уравнением Колмогорова – Ерофеева:

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

где  $\alpha$  – выход компонентов из состава антрацита за время  $\tau$ ,  
 $k$  – константа,  $n$  – параметр, зависящий от формы ядра частицы.  
 Значение константы скорости находили по уравнению Саковича:

$$K = \frac{1}{nk^n}, \quad (2)$$

где  $K$  – константа скорости реакции;  
 $\tau$  – время;  $n$  – кинетический параметр.

В дважды логарифмированном виде уравнение Колмогорова-Ерофеева представляет собой уравнение прямой  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln \tau + \ln k$ . Прямая, построенная в координатах  $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \tau$ , отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий  $\ln k$ , а тангенс угла ее наклона равен значению кинетического параметра  $n$ . Рассчитанные значения основных параметров приведены в таблице 4.

**Таблица 4 - Основные параметры кинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева**

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

Зависимость в координатах  $lg[-lg(1-a)]$  от  $lg\tau$  (рис. 4) представляет собой прямую линию, что удовлетворяет условию применимости указанного уравнения. При значении  $n < 1$  процесс газовой выделению при прокатке протекает в кинетической области.

Для нахождения кажущейся энергии активации и более точного определения области протекания процесса, был построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от величины обратной температуры (рис. 5). По тангенсу угла наклона прямой было рассчитано значение кажущейся энергии активации:

$$E = 2,3Rtg\alpha, \quad (3)$$

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

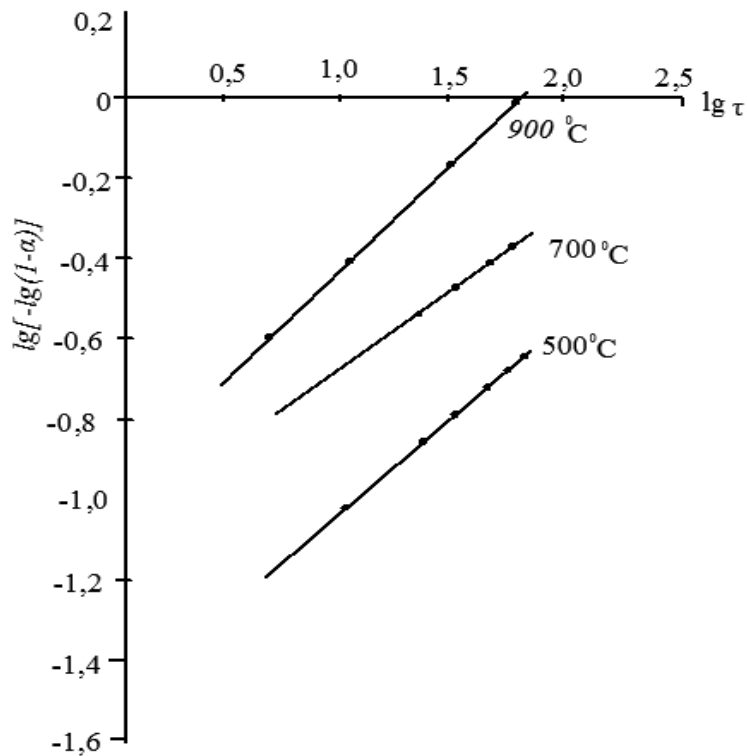


Рисунок 4. Зависимость  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от  $\lg\tau$  при различных температурах

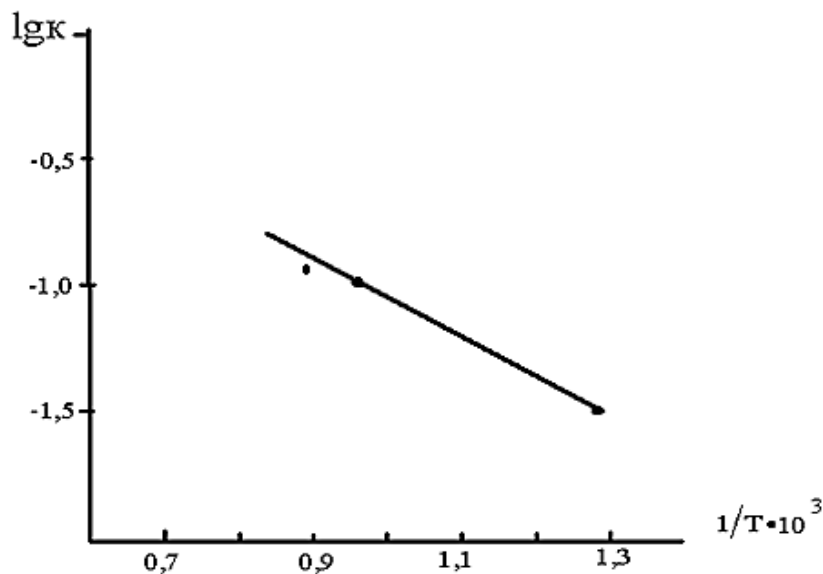


Рисунок 5. Зависимость  $\lg K$  от величины обратной температуры.

Подстановкой соответствующих величин в уравнение 3 была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса газовыделения из состава антрацита:

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

Полученное значение кажущейся энергии активации свидетельствует о протекании процесса в кинетической области, что подтверждается явной зависимостью скорости его протекания от температуры.

## ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ХОЛОДНОНАБИВНОЙ ПОДОВОЙ МАССЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

### 3.1. Методика получения холоднонабивной подовой массы

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

Основные эксплуатационные свойства холоднонабивной подовой массы (ХНПМ) приобретает в процессе уплотнения (набойки межблочных швов) и последующего обжига, поэтому для нее важнейшими характеристиками являются гранулометрический состав наполнителя, максимальный размер зерен и доля связующего компонента.

При обжиге объём наполнителя остается неизменным, а объём связующего уменьшается за счёт коксования. Возникает разница в усадке связующего и матрицы с безудачным наполнителем. Это явление называют некомпенсированной усадкой. Изменяя соотношение фракции наполнителя в шихте, можно не только снизить эту усадку, но и получить объёмно-постоянную или расширяющуюся массу.

Шихта наполнителя, как правило, представляет собой полидисперсный материал непрерывного грансостава. Широкая область дисперсности от 0 до 15 мм для ХНПМ обусловлена необходимостью получения высокой степени упаковки наполнителя. Содержание объемных долей компонентов, например в ХНПМ ГУП «ТалКо», составляет, мас. %; крупная фракция - 15.0, средняя фракция – 34.0, мелкая фракция – 20.0 и пылевая фракция – 31.0.

Лабораторная установка для получения ХНПМ состоит из верхнего и нижнего барабанов. В верхнем барабане приготавливается связующее. Нижний смесительный барабан предназначен для смешивания шихты со связующим. Шихта состоит из прокалённого термоантрацита. Способ приготовления подовой массы заключается в том, что в нижний барабан засыпается шихта и перемешивается при конечной температуре 60 градусов в течение 15 минут, после чего туда при работающем смесителе добавляется связующее. Поддержание необходимой температуры в обоих барабанах контролируется логометрами автоматически.

### 3.2. Подбор рецептуры ХНПМ

С целью подбора оптимального состава ХНПМ с улучшенными качественными показателями изучались зависимости предела прочности на сжатие ( $\sigma$ ), уплотняемости (У), пористости (П), кажущейся плотности ( $d_k$ ) от содержания пека в связующем, а также от содержания самого связующего в шихте. Шихта (наполнитель) имела следующий гранулометрический состав, мас. %: (-12+5) мм, (-5+1) мм, (-1+0,15) мм, (-0,15+0,074) мм. Для сравнения использовались качественные показатели ХНПМ, полученной из антрацита Донецкой области (Украина).



На рисунке 6 приведены зависимости  $\sigma, Y, \Pi, d_k$  от содержания пека в связующем. Как видно из рис.6, с ростом содержания пека до определённой величины  $\sigma$  увеличивается достигая максимума при 55 мас. % содержания пека в связующем. Необходимо отметить, что значение  $\sigma$  по абсолютной величине для ХНПМ, полученного из антрацита Назарайлока больше чем у ХНПМ, изготовленного из Украинского антрацита. В то же время уплотняемость для обеих ХНПМ с ростом содержания пека увеличивается. Большее содержание пека в составе связующего приводит к увеличению «жирности» и вязкости ХНПМ вследствие чего трамбовка межблочных швов подины алюминиевых электролизера требует больше времени, что является нежелательным. Рост содержания пека уменьшает пористость и увеличивает кажущуюся плотность полученной подовой массы. Следовательно, наиболее оптимальным составом связующего является 55 мас. % пека и 45 мас. % поглотительного масла.

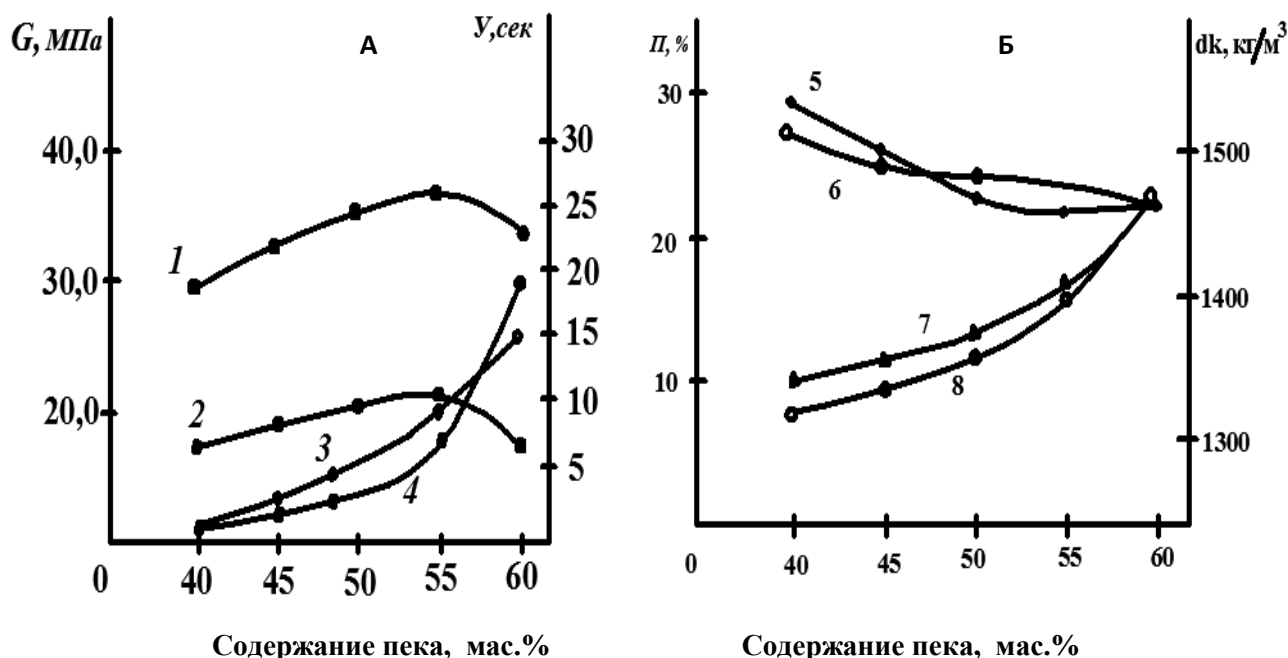


Рисунок 6. Зависимости: А – механической прочности ( $\sigma$ ), уплотняемости (Y); Б – пористости ( $\Pi$ ), кажущейся плотности ( $d_k$ ) ХНПМ от содержания пека в связывающем: 1,4-для ХНПМ на основе антрацита Назарайлока; 2, 3-для ХНПМ на основе украинского антрацита.

На рисунке 7 приведены зависимости  $\sigma, Y, \Pi, d_k$  ХНПМ от содержания связующего в составе шихты. Как видно из рис. 7, с ростом содержания связующего  $\sigma$  увеличивается и достигает максимума при концентрации связующего 12,5 мас. %. В то же время, для ХНПМ, изготовленного на основе украинского антрацита явный максимум по значению  $\sigma$  не наблюдается. Однако уплотняемость обеих ХНПМ с ростом концентрации связующего, увеличивается почти одинаково. При содержании связующего в количестве 12,5 мас.% предел прочности ХНПМ на основе антрацита Назар – Айлока равняется 34 МПа (340кгс/см<sup>2</sup>), а уплотняемость 6 сек, в то время как, для

украинского антрацита эти показатели соответствуют 17,5 МПа ( $175 \text{ кгс/см}^2$ ) и 8,5 сек. Рост концентрации связующего уменьшает пористость, но увеличивает кажущуюся плотность ХНПМ, изготовленных на основе обоих антрацитов (рисунок 7). Хотя ХНПМ, полученная на основе антрацита Назар – Айлок, имеет меньшую пористость по сравнению с украинским. Так при концентрации связующего 12,5 мас.% их пористость равняется, соответственно, 22,0 мас.% и 25,0 мас.%. Кажущаяся плотность с ростом содержания связующего увеличивается почти одинаково для обеих ХНПМ.

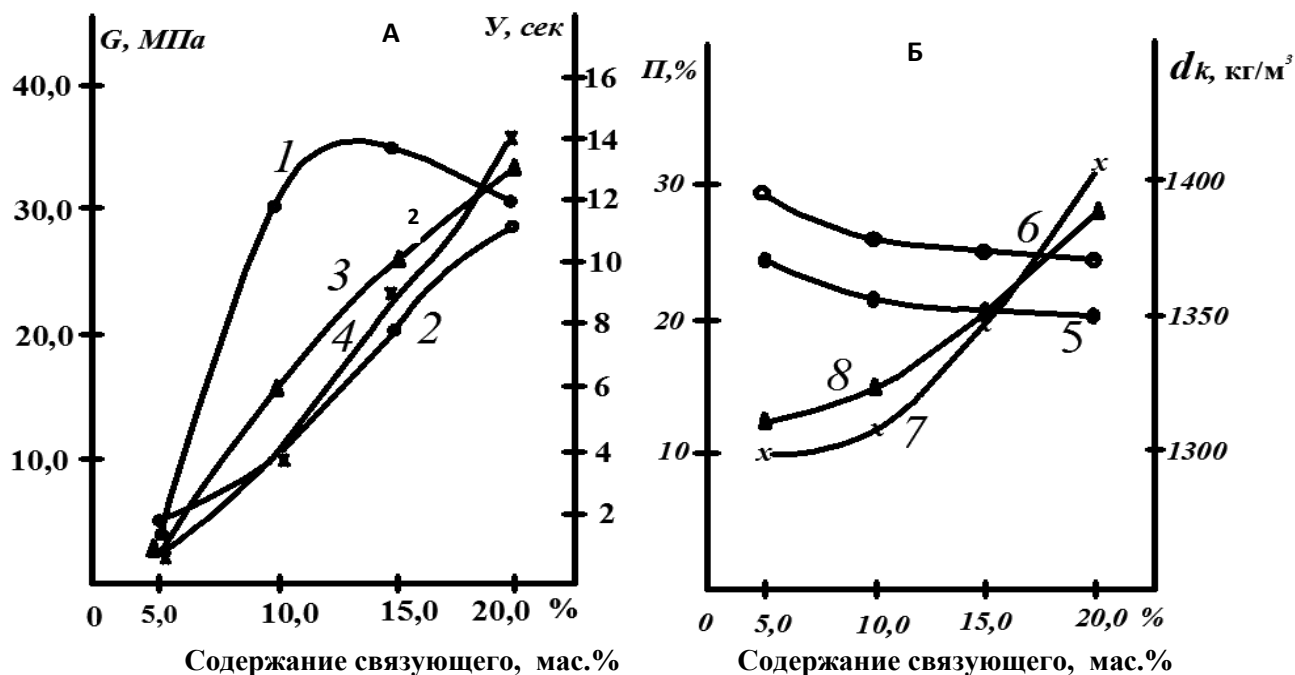


Рисунок 7. Зависимость А – предела прочности на сжатие ( $G$ ), уплотняемости ( $Y$ ); Б – пористости ( $\Pi$ ) и кажущейся плотности ( $d_k$ ) ХНПМ от количества связующего: 1,4-для ХНПМ на основе антрацита Назарайлока; 2, 3-для ХНПМ на основе украинского антрацита.

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

Таким образом, на основе проведённых исследований можно заключить, что для приготовления связующего необходимо смешивать каменноугольный пек и поглотительное масло в следующих массовых соотношениях: 53-55:47-45, а для приготовления ХНПМ к шихте необходимо вводить связующего в количестве 12-13 мас.%.

Исходя из этого, была разработана рецептура сухой шихты (наполнителя) согласно ТИ 48-0126-50-04. Номера рецептур и показатели качества полученных на их основе ХНПМ приведены в таблице 5. Как видно из таблицы 5, наиболее высокими показатели качества ХНПМ обладают рецептуры 3 и 4.

Во всех рецептурах фракционный состав сухой шихты различался, но содержание связующего поддерживалось в пределах 12,5 мас. %.

**Таблица 5 - Качественные показатели образцов ХНПМ**

Показатели качества	Номер рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Механическая прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	200	250	368	321	260	220
Объемная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1300	1330	1390	1400	1380	1360
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1700	1730	1760	1750	1750	1740
Уплотняемость, сек	1.0	2.0	3.0	6.0	10.0	15.0
Пористость (общая), %	26.0	24.0	20.5	21.5	24.0	25.0
Объёмное изменение, %	0,92	1,52	1,68	2,45	3,00	2,64
Зольность, мас. %	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>						

## ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ХНПМ

### 4.1. Прокалка антрацита в промышленной прокалочной печи

Для получения подовой массы промышленным способом, антрацит Назарайлока прокаливался в промышленных прокалочных печах ГУП «ТАЛКО».

Для промышленного производства ХНПМ использовался сырой антрацит пласта №4 участка «Шикорхона» в количестве 200 т со следующим массовым соотношением фракций, мас. %: Ø > 100мм – 10,6; Ø (150 – 100) мм – 11,7; Ø (25 – 50) мм – 12,1; Ø (13 – 25) мм – 17,2; Ø (1 – 13) мм – 38,7; Ø < 1,0 мм – 9,7.

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

В таблице 6 приведены значения химического состава, удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности прокалённого антрацита полученного при различных скоростях вращения печи. Загрузка антрацита в печь составляла 5,5-6,0 т/час. Как видно из таблицы 6, в результате прокалки антрацит-диэлектрик превращается в токопроводящий материал со средним значением УЭС 1216 Ом·мм<sup>2</sup>/м. При этом, также отмечалось резкое уменьшение содержания летучих компонентов и повышение истинной плотности. При прокалке несколько возрастает содержание золы и уменьшается

содержание серы. Последние обстоятельства характерны для всех видов антрацитов.

Было выявлено, что при заданной загрузке наилучшие показатели качества прокаленного антрацита обеспечиваются при скорости вращения печи 1,06 об/мин и температуре 1300<sup>0</sup>С. Однако такая высокая температура приводит к быстрому разрушению футеровки и снижению срока службы печи, поэтому для получения ХНПМ температуру прокали антрацита в промышленной печи, целесообразно поддерживать в пределах 1000-1100<sup>0</sup>С.

Скорости вращения печи более 1,40 об/мин не обеспечивает должного качества продукции, т.к. антрацит не успеет прокалиться до конца, и его первичная структура остаётся незавершённой.

**Таблица 6 - Показатели качества прокаленного антрацита месторождения Назарайлок при различных режимах работы печи**

Скорость вращения печи, об/мин	Температура горячей зоны печи, °С	Температура отходящих газов, °С	УЭС, Ом мм <sup>2</sup> /м	Зола, мас. %	Остаток летучих, мас. %	Сера, мас. %	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>
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
2,1	1250-1300	770-780	1350,0	3,22	2,56	0,27	1700
1,06	1000-1100	750-760	1250,0	3,60	2,05	0,170	0740
В среднем:			1237	3,71	2,10	0,195	1727
По ТУ 48-0126-50-37-01			Не 1300,0	Не 6,00	Не нормируется	Не 1,000	Не1740

#### 4.2. Технология промышленного производства ХНПМ

Согласно транспортно-технологической схеме производства (рисунок 8) предварительно прокалённый антрацит после охлаждения в холодильнике поступает в приемный бункер или в бункер накопитель размольно-смесительного отделения смесильно-прессового цеха. Далее материал с помощью шнека-дозатора (1) поступает на элеватор (2) и оттуда попадает в грохот (3). После грохочения антрацит поступает в сортовые бункера (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), измельчаются вальковой дробилкой (7) и поступают на элеватор (2).

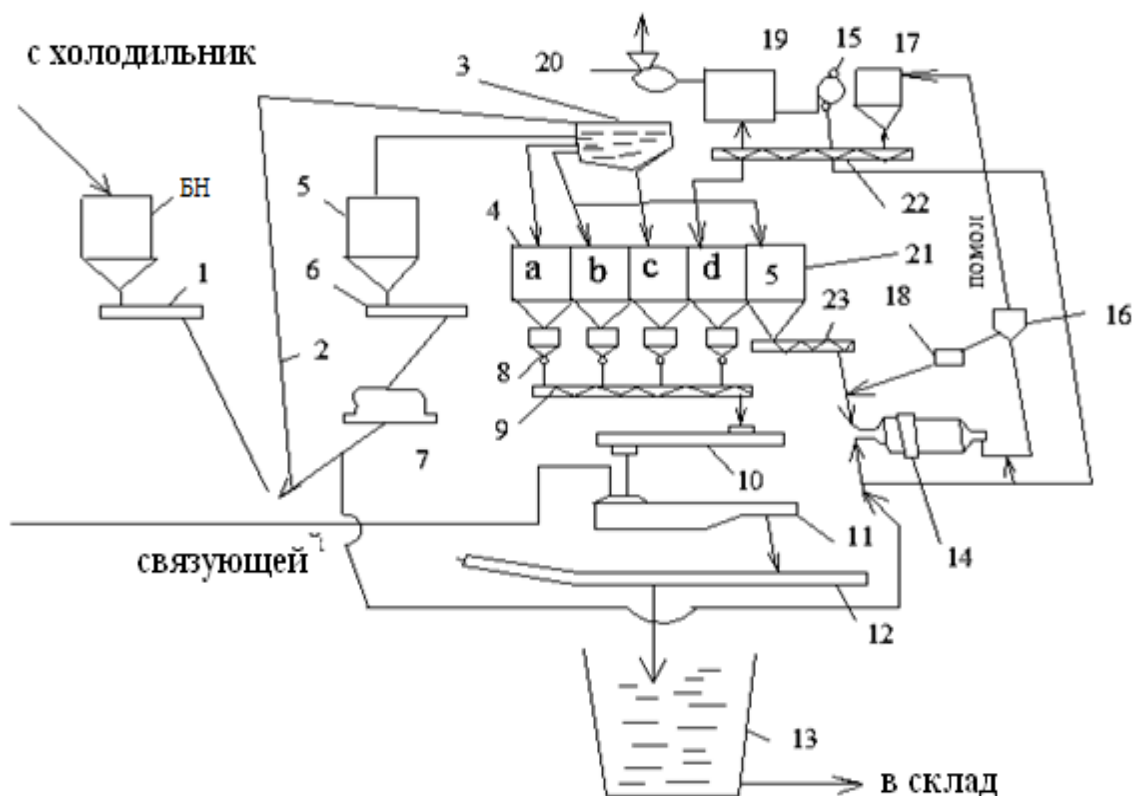


Рисунок 8. Транспортно-технологическая схема отделения производства ХНПМ.

БН – бункер накопления, 1-шнек дозатор, 2-элеватор, 3-грохот, 4-сортовые бункеры, a,b,c,d,5-бункер, 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-сепаратор, 17-циклон, 18-измеритель потока, 19-фильтр, 21- отдельный бункер, 22-23 питатели-шнековые.

С сортовых бункеров (4) a,b,c,d, антрацит через дозаторы (8) поступает в шнек (9) предварительного смешивания и нагрева до температуры 60-70<sup>0</sup>С. Полученная шихта нагревается до температуры 60-70<sup>0</sup>С в шнек-смесителе (10) в течение 10-15 мин и поступает в смеситель «БУСС» (11). Одновременно в смеситель «БУСС» подается предварительно нагретое до температуре 160-170<sup>0</sup>С 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-х ступенчато. Температура в нижнем смесителе «БУСС» поддерживается в пределах 70-80<sup>0</sup>С. Подовая масса, образовавшаяся после смесителя «БУСС», поступает в шнековый питатель (12) и далее загружается в специальные контейнера (13). Контейнера вывозятся в склад для хранения и отбора проб для определения физико-химических и физико-механических характеристик с целью установления пригодности ХНПМ в качестве набоечного материала. При соответствии характеристик требованиям контейнер с ХНПМ направляется в цех капитального ремонта электролизёров.

### 4.3. Исследование физико-химических и физико-механических характеристик ХНПМ полученной в производственных условиях

Производство ХНПМ осуществлялось при следующем гранулометрическом составе и массовых и долей фракции в шихте:

(-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±0,00%

При этом содержание связующего, которое состояло из 53±2 мас.% каменноугольного пека и 47±2 мас.% поглотительного масла в ХНПМ составляло 12-13 мас.%.

В результате было получено 200 т ХНПМ, которая, была расфасована в контейнеры по 2,5 т. Контроль качества ХНПМ производился отбором проб из каждого 5-го контейнера.

**Таблица 7 - Динамика производства и анализ ХНПМ, полученной на основе антрацита Назарайлока**

№ контейнера	Мех.прочность, кгс/см <sup>2</sup> , не < 230	Пористость, 20-25%	Уплотняемость, с 1- 10	Угар, не > 8%	Объемное изменение, 0,5-3,5%	Зола Не > 6,0%	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup> , не < 1350	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup> , не < 1750
1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	259	22,2	5				1400	1800
216	274	21,3	12				1400	1780
172	220	20,0	6				1440	1800
71	201	24,0	7				1390	1830
56	232	21,9	4	10,10	2,07	5,263	1390	1780
28	288	21,8	3				1400	1790
234	254	23,5	10				1370	1790
51	258	22,7	11				1390	1800
156	271	21,2	6				1410	1790
76	255	21,8	5	7,30	1,47	5,71	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	5,65	1380	1790

Продолжение таблицы 7.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

В таблице 7 приведены значения физико-механических показателей ХНПМ в отобранных контейнерах. Как видно из таблицы 7, в некоторых из них уплотняемость (время затраченное на трамбовку ХНПМ перфоратором) и механическая прочность не соответствуют требованиям ТУ-48-0126-50-06-04 «Физико-механические показатели качества подовой массы». Отклонение параметров качества от принятых норм связано с недостаточной четкости работы дозаторов оборудования и систем автоматического контроля.

Из приготовленных ХНПМ, соответствующих качеству согласно ТУ-48-0126-50-06-04 были набиты межблочные швы подины, а также накатаны «подушки» 19 электролизёров. В качестве примера в таблице 8 приведены технологические параметры и технико-экономические показатели (ТЭП) девяти опытных электролизеров после обжига и пуска. Как видно из таблицы все необходимые параметры соответствуют нормам, принятым в технологических инструкциях по обжигу, пуску и эксплуатации алюминиевых электролизёров с обожжёнными анодами, работающих на проектные силы тока 160 и 175 кА.

**Таблица 8** - Технологические параметры и ТЭП электролизёров, подина которых набита ХНПМ, полученной на основе антрацита Назарайлок

Номер ванны, №	Срок службы ванны, мес.	Сила тока, кА	Напряжение на ванне, В	Перепад напряжения в подине ванны, В	Выход по току, %	Уровень, см		Производительность, кг/сутки
						Металла	Электро-лита	
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	17,8	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	16,0	1205,8
398	3,5	172,8	4,21	0,350	85,15	33,5	17,8	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

## ВЫВОДЫ

1. Химическим и спектральным анализами определены состав и содержание минеральных примесей в антрацитах месторождения Назарайлок и их золе. Установлено, что по структуре, петрографическому составу и содержанию золы антрациты 4 и 6 пластов участков «Кафтархона» и «Шикорхона» вполне пригодны для производства электродной продукции на их основе.

2. Термографическим, рентгенографическим, ЭПР- и ИК-спектроскопическими методами анализа изучены составы антрацитов Назарайлок и процессы протекающие в ходе их термической обработки. Установлены температурные диапазоны удаления из их состава влаги, сорбированных газов и летучих органических компонентов, а также изменения их структуры, межплоскостных расстояний электропроводности в зависимости от температуры прокалики.

3. В диапазоне температур 300-900°C определены доли различных компонентов в составе газа образующегося при термической прокалике исследуемых антрацитов. Изучено влияние температуры и продолжительности прокалики на степень удаления летучих компонентов и на основе топокинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева рассчитана кажущаяся энергия активации процесса (29,0 кДж/моль), величина, которой свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

4. В лабораторных условиях были установлены оптимальные параметры получения ХНПМ отвечающего требованиям ТУ-48-0126-50-06-04:

- оптимальная температура прокалики антрацита (1000-1100°C);

- оптимальный 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;

- оптимальное содержание каменноугольного пека (53-55 мас. %) и поглотительного масла (45-47 мас. %) в композиционном связующем;

- оптимальное содержание композиционного связующего в ХНПМ (12-13 мас. %).

5. Исходя из результатов, лабораторных исследований на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок в промышленном масштабе было произведено 200 т ХНПМ, которая была расфасована в контейнеры емкостью 2,5 т. Анализ ХНПМ из каждого 5-го контейнера показал, что по своим физико-механическим показателям качества полученная подовая масса, соответствует требованиям ТУ-48-0126-50-06-04. Апробация полученной ХНПМ на 19 серийных электролизерах, работающих с обожженными анодами при силе тока 160 и 175 кА показала, что технологические параметры и техника экономичности показатели электролизеров полностью соответствуют нормативным требованиям.

6. Экономический эффект от использования ХНПМ на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок на ГУП «ГалКо» составил 14783 сомони на капитальный ремонт одного электролизера. На



разработанный способ приготовления ХНПМ получен малый патент на изобретение.

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИСЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ АВТОРА:**

### **Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК:**

- 1. 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.
- 2. 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.
- 3. Вохидов, М.М.** Изучение ЭПР- спектроскопических свойств антрацита месторождения Назарайлок» до и после термической обработки / М.М. Вохидов, А. Муродиён, И.Х. Юсупов, А.Г. Сафаров, Б.С. Азизов, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан, 2014, т.57, №3, с.225-229.

### **Изобретения по теме диссертации**

- 4.** Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 802, МПК: С25С 3/00. Способ получения холоднонабивной подовой массы / Ш.О. Кабиров; заявитель и патентообладатель: Ш.О. Кабиров, М. Асрори, 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.

### **Публикации в других изданиях:**

- 5.** Муродиён, А.Н. Изменения свойств антрацита Назарайлокского месторождения при термической обработке / А.Н Муродиён, **М.М. Вохидов**, П.Н Муродиён, Б.С. Азизов // Материалы V международной научно-практической конференции. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Душанбе, ТТУ, 2011, ч.1, с 272-275.
- 6.** Муродиён, А. Физические характеристики холодно-набивной подовой массы изготовленной на основе антрацита месторождения Назарайлок / А. Муродиён, **М.М. Вохидов**, Б.С. Азизов, П. Муродиён // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии. -Душанбе, ТТУ, 2011, с.23-24.
- 7.** 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». - Душанбе, ТНУ, 2011, с.121-124.

## АННОТАТСИЯ

ба рисолаи Воҳидов Миробид Мирвоҳидович «Асосҳои физикӣ - химиявӣ ва технологияи истифодабарии антрацити маъдани Назарайлоқ барои истеҳсоли массаи хунук сумбашавандаи фаршӣ» барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01-Маводшиносӣ (дар металлургия)

*Кори диссертатсионӣ* ба омӯзиши асосҳои физикӣ - химиявӣ ва технологияи истифодабарии антрацити маъдани Назарайлоқ барои истеҳсоли массаи хунук сумбашавандаи фаршии электролизёрҳои алюминий асос карда шудааст.

Дар кори мазкур усулҳои ташҳиси физико-химиявии антрацит ва хокистарнокии маъдани Назарайлоқ истифода карда шудааст ва метавон тасдиқ намуд, ки китъаҳои «Шикорхона» ва «Кафтархона» бо ҳосияти таркибӣ структуравӣ ба ҳам монанд мебошанд. (кабатҳои №№4,6). Нишон дода шудааст, ки дар таркиби хокистари антрацит макроомехтаҳои  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  ва микроомехтаҳои  $Sr$ ,  $Pb$ ,  $As$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$  ва ғайра мавҷуд мебошанд.

Бо усулҳои термографӣ, рентгенографӣ, ЭПР (РЭП) ва спектроскопи инфрасурхӣ (ИС) ҳадди ҳарорати хоричшавии моддаҳои бухоршаванда аз таркиби антрацит, мустаҳкамкунии масофаи байникабатӣ, зиёдшавии локализатсияи  $\pi$  – электронҳо ва инчунин структураи молекулярии антрацит хос будан барои истеҳсоли массаи сарди фаршӣ муайян карда шудааст.

Масофаи байникабатии ( $d_{002}$ ), антрацити бо гарми коркардшуда ( $1000^\circ C$ ) аз  $c$  0,357 то 0,347 нм, хурд мешавад ва концентратсия марказҳои паромангнитӣ аз  $3,7 \cdot 10^{15}$  до  $1,0 \cdot 10^{18}$  спин/мг зиёд карда мешавад. Дар антрацити додашуда пайдо шудани кабатҳои фурубарандаи интенсивии ( $\nu$  см<sup>-1</sup>); ароматӣ  $C=C$ -гурӯҳ (1500-1600),  $C-H$  банд (3300-3400) дар гурӯҳҳои алкилии  $CH_2$ -и  $CH_3$  вале ҳангоми коркарди гармӣ дар сохтори антрацит тағиротҳои кулӣ ба амал меояд, гурӯҳҳои ароматӣ ва алифатӣ ва инчунин гидроксидҳо ҷудо мешаванд, ки талафоти гидрогенро ба амал меоранд.

Кадамҳои дигари кори тадқиқотӣ ин омӯзиши кинетикаи хоричшавии компонентҳои бухоршаванда аз таркиби антрацит ба ҳисоб меравад, ки раванди энергияи фаъоли зоҳирро ки  $\sim 29,0$  кҶ/мол ташкил медиҳад.

Дар дастгоҳҳои саноатӣ-амалкунандаи КВД «ШАТ» МХСФ гирифта шуданд, ки ҷавобгу ба талаботи дастурамали технологияи ТИ 48-0128-50-60-04 мебошад. Бо массаи мазкур байни таркишҳои фаршҳои 19-электролизёр сумба карда мешавад. Параметрҳои технологияи электролизёрҳои таҷрибавӣ мувофиқи қаторӣ буданд.

Ҷоиданокии иқтисодӣ аз ҷори намудани антрацити маъдани Назарайлоқ дар КВД «ШАТ» ҳангоми таъмири мукаммали як электролизёр 14783 сомони ро ташкил медиҳад.

*Калимаҳои калидӣ:* антрацит, массаи сумбашаванда, электролизёр, термография, рентгенография, РЭП, ИК-спектр, маъдани Назарайлоқ, коркарди гармӣ, кинетика, зичии зоҳирӣ, зичии ҳақиқӣ

## АННОТАЦИЯ

на диссертацию Вохидова Миробида Мирвохидовича «Физико-химические и технологические основы использования антрацита месторождения Назарайлок для производства холоднонабивной подовой массы (ХНПМ)», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)

*Диссертационная работа* посвящена изучению физико-химические и технологические основы использования антрацита месторождения Назарайлок для производства холоднонабивной подовой массы алюминиевых электролизеров. В проделанной работе использовались физико-химические методы анализа антрацитов и их золы месторождения Назарайлок можно утверждать, что участки «Шикорхона» и «Кафтархона» в структурном отношении идентичны (пласты №№ 4, 6). Показано, что в состав золы антрацитов входят макроомехтаҳои  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и микроомехтаҳои  $Sr$ ,  $Pb$ ,  $As$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$  и др.

Термографическим, рентгенографическим, ЭПР и ИК - спектроскопическими методами изучены предел температуры выхода летучих веществ из состава антрацита, уплотнение межслоевых расстояний, возрастание локализации  $\pi$  – электронов, а также молекулярная структура антрацита пригодного для производства холоднонабивной подовой массы. Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ), термообработанного антрацита ( $1000^\circ C$ ) уменьшился с 0,357 до 0,347 нм, концентрация парамагнитных центров увеличивался с  $3,7 \cdot 10^{15}$  до  $1,0 \cdot 10^{18}$  спин/мг. В исходном антраците обнаружены полосы поглощения интенсивностью ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>); ароматических C=C-групп (1500-1600), C-H связей (3300-3400) в алкильных  $CH_2$ -и  $CH_3$  группах, а при термообработке в структуре антрацита происходят существенные изменения, расщепление  $CH_x$  и  $CH$  групп, сопровождающийся потерей водорода.

Следующим важным этапом исследования является то что, изучена кинетика выделения летучих компонентов из состава антрацита и определена кажущаяся энергия активация процесса, что составляет ~29,0 кДж/моль.

В промышленно-действующем оборудовании ГУП ТАЛКо получена ХНПМ отвечающим требованиям технологической инструкции ТИ 48-0128-50-60-04. Этой массой были набиты межблочные швы подины 19 электролизёров. Технологические параметры опытных электролизёров соответствовали рядовым. Экономический эффект от внедрения антрацита месторождения Назарайлок в ГУП ТАЛКо при капитальном ремонте одного электролизёра составлял 14783 сомони.

*Ключевые слова:* антрацит, подовая масса, электролизёр, термография, рентгенография, ЭПР, ИК-спектр, месторождение Назарайлок, термообработка, кинетика, кажущаяся плотность, истинная плотность.

## ANNOTATION

for the thesis of Vohidov Mirobid Mirvohidovich «Physico- chemical and technological basis of the use of anthracite, main Nazarailok for the production of cold-bottom ruming mass», which represented for getting science degree of candidate of technical science on specialize 05.02.01 – Materials science (in metallurgy)

*The thesis is devoted* to the study of the physic-chemical and technological foundations of the use of anthracite, the main Nazarailok, for the production of cold- bottom ruming mass aluminum electrolyzers.

In the work done, the physical and chemical methods analysis of anthracites and their ash from the Nazarailok field can be studied, it can be studied, that the regions of «Shikorhona» and «Kaftarhona» are structurally identical (sheet №№4,6). It is shown that the composition of the anthracite ash includes macroimpurities  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  and microimpurities Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti and others.

Thermographic X-ray, electron paramagnetic resonance and infrared spectroscopy have been used to study the limit of the temperature of the volatiles release, the composition of anthracite, the compaction of interlayer distances, the increase in the localization of  $\pi$ -electrons and the molecular structure of anthracite suitable for production of cold- bottom ruming mass. Interplanar distance, ( $d_{002}$ ), heat treated anthracite ( $1000^{\circ}C$ ) decreased from 0.357 to 0.347 nm.

The concentration of paramagnetic centers increased from  $3.7 \cdot 10^{15}$  to  $1.0 \cdot 10^{18}$  spin/mg. In the initial anthracite, bands of penetration by intensity, ( $\nu \cdot \text{sm}^{-1}$ ) aromatic, C=C- groups (1500-1600), C=H- bonds (3300-3400) in alkyl  $CH_2$  and  $CH_3$  groups were detected and in the heat treatment in the anthracite structure, significant changes occur, splitting of  $CH_x$  and CH groups accompanied by loss of hydrogen.

The next important stage of the study is that the kinetics of volatiles separation from the anthracite composition has been studied and the apparent activation energy of the process is determined, which is -29.00 kJ/mol.

In the industrially - operating equipment of the state unitary enterprise, the cold - bottom ruming mass meets the requirements of the technological instruction TI 48-0128-50-60-04. Interblock seams was filled by this mass the hollow of 19 electrolyzers. The technological parameters of the experimental electrolyzers corresponded to the ordinary ones.

Economic effect from the introduction of anthracite main Nazarailok in the state unitary enterprise Talco at the capital repair of one electrolyser's amount 14 783 somoni.

*Key words:* anthracit, ruming mass, electrolyser, thermographic, X-ray, EPR, IR- spectroscopy, main Nazarailok, heat treatment, kinetics, its apparent density, true density.

Разрешено к печати 23.06.2017.  
Подписано в печать 26.07.2017.  
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,63. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии «Донишварон».  
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1  
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru