

На правах рукописи



ДЖАМОЛЗОДА Бехрузи Саъдонхуджа

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

05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2018

Работа выполнена в Центре исследования и использования возобновляемых источников энергии Физико – технического института им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан 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: **Хайдар Сафиев** – доктор химических наук, профессор, академик академии наук РТ, директор ГУ НИИ «Металлургия» ГУП ТАЛКО;

Официальные оппоненты: **Усманов Рахматжон** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Химия гетероциклических 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: Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский институт промышленности» Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

Защита состоится 2 мая 2018 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КOA-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 библиотеке Института химии, им.В.И Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

Целью диссертационной работы является разработка физико – химических и технологических основ производства катодных блоков (бортовых и подовых) применяемые при капитальном ремонте алюминиевых электролизёров с использованием антрацита месторождения Назарайлок.

Для достижения поставленной цели, необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать структурные превращения антрацита месторождения Назарайлок в интервале температур до 1700 °С;
- разработать основные требования к антрациту месторождения Назарайлок как сырья для производства бортовых и подовых блоков, применяемых при футеровке алюминиевых электролизеров. Определить текстуру и анизотропию отражательной способности антрацита до 1700 °С;

- разработать рецептуру состава шихты с целью получения бортовых и подовых блоков в лабораторных условиях на основе термообработанного антрацита месторождения Назарайлок.

Научная новизна работы:

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

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

- впервые предложен состав шихты, соотношение масс термоантрацита, каменноугольного пека для изготовления лабораторных образцов бортовых и подовых блоков.

Практическая значимость работы:

- разработана рецептура и лабораторный регламент производства катодных блоков на основе прокаленного антрацита месторождения Назарайлок;

- в лабораторном масштабе на ГУП «ТалКо», на основе термоантрацита месторождения Назарайлок получены опытные образцы бортовых и подовых блоков, которые по качественным показателям соответствовали требованиям ТУ - 1913 - 109 - 014 - 99 и ТУ-1913-109-021-2003;

- положительные результаты лабораторных испытаний, полученных катодных блоков, служат основанием для получения и внедрения их взамен импортных блоков на собственный и снижения за счет транспортных расходов их себестоимости.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

- результаты исследований физико-химических и механических свойств антрацита месторождения Назарайлок термообработанного до температуры 1700 °С электрокальцинацией;

- результаты кинетики удаления из сырого антрацита летучих компонентов и установления выхода годного продукта (антрацита) в процессе термообработки;

- результаты исследований по выявлению оптимальных значений: температуры прокалки антрацита месторождения Назарайлок, гранулометрического состава шихты, соотношения масс каменноугольного пека и термоантрацита в составе катодных блоков;

- разработанную технологическую схему получения лабораторных образцов бортовых и подовых блоков, отвечающих требованиям ТУ - 1913 - 109 - 014 - 99 «Блоки бортовые для алюминиевых электролизеров» и ТУ 1913-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров».

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждены и доложены на республиканских и международных научно - практических конференциях: Сборник материалов «Внедрение наукоемкой техники и технологий в производство». Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, 26 - 27 апреля 2013г.; Сборник материалов «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённые 70 – летию образования Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, 23 ноября 2016г.; «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». Сборник материалов, посвященных «Дню химика» и 80 - летию профессора Вахобова А.В., институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2016г.; Научный доклад по результатам диссертационной работы в научно - прикладном семинаре ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТалКо», 28 октября, 2017 г.; «Вклад молодых ученых в развитие химической науки». Сборник материалов, посвященные XIV Нумоновскому чтению, институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, 22 ноября 2017 г.

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

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

Автор принимал непосредственное участие в создании лабораторного выibroпресса для прессовки «зеленых» масс опытных образцов катодных блоков.

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

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. 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, приготавливаемой и используемой для производства катодных блоков 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. Также приведена постановка задачи.

Во второй главе приведены физико-химические показатели применяемых материалов, методы исследования а также результаты химических, термогравиметрических рентгенографических, 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, а также изменение межплоскостного расстояния при термообработке.

В третьей главе приведены способ прокаливания сырого антрацита в промышленных условиях, влияние концентрации связующего (пека) и гранулометрического состава шихты (наполнителя) на технические характеристики лабораторных образцов бортовых блоков, а также перспективы использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве катодных блоков алюминиевых электролизеров.

Четвертая глава посвящена исследованиям по влиянию химического и гранулометрического состава термоантрацита, соотношению масс каменноугольного пека на физико-химические и механические показатели качества подовых блоков, приготовленного на основе термоантрацита месторождения Назарайлок. Приведена рецептура, методика приготовления и технологические показатели подовых блоков.

Диссертационная работа завершена выводами, списком цитированной литературы и приложениями.

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

2.1. Используемые материалы

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

Химический состав антрацита приведен в таблице 1. Наилучшими пластами антрацита считаются пласты №№ 4, 6.

Таблица 1 - Усредненный химический состав пластов №№ 4, 6 антрацита месторождения Назарайлок

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

* - объемная плотность

2.2. Лабораторный вибропресс для прессовки углеграфитовых масс

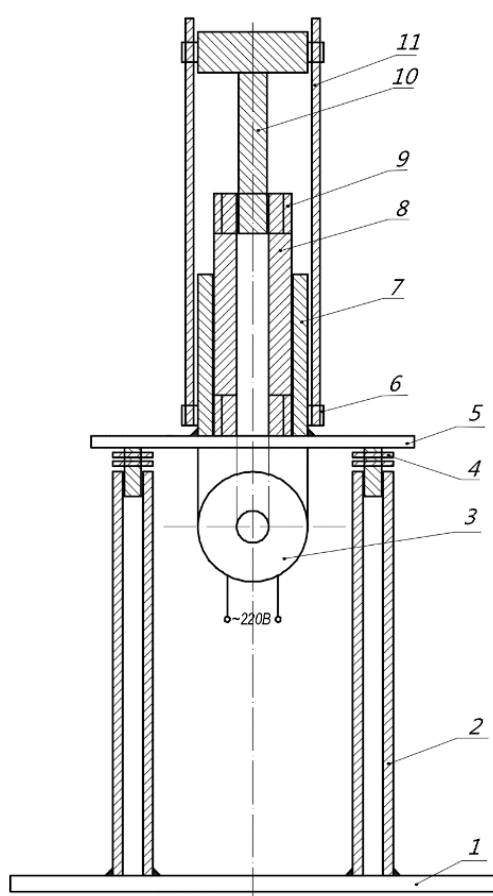


Рисунок 1 – Схема

лабораторного вибропресса:
 1 – основание, 2 – ножки,
 3 - вибратор, 4 – пружина,
 5 - вибрационный стол,
 6 – уши, 7 – стакан,
 8 – прессформа, 9 –
 соединительное кольцо, 10 –
 пуансон, 11- направляющие
 стержни.

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

С этой целью нами был сконструирован лабораторный вибропресс (см. рисунок 1) с помощью которого получали лабораторные образцы катодных углеграфитовых блоков. Подробное описание вибропресса приведен в диссертации и малом Патенте РТ.

2.3. Методы исследования

Химический состав золы в антраците определялся химическими методами согласно ГОСТ 10438-87. Элементы-примеси 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.

Термогравиметрические исследования антрацита осуществлялись на дериватографе DERIVATOGRAPH – OD 112 MOM (Венгрия).

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

Технические характеристики до и после термообработки определялись по межгосударственным отраслевым стандартам: зола - ГОСТ 11022-95, удельное электросопротивление (УЭС) (порошок) - ГОСТ 4668-75, механическая прочность - МВИ 055-025-09, истинная плотность - МВИ 055-021-09, пористость общая - МВИ 055-55-01, влага - ГОСТ 27814-91, выход летучих веществ - ГОСТ 6392-91, сера - ГОСТ 8606-93, механическая прочность на истирание - ГОСТ 16188-70 на приборе МИС-8 или на истирателе RDC -181. Катодные блоки в виде стержней приготавливались на установке, разработанной в ГУП «ТАЛКО». Качественные показатели определялись по интегрированной системе менеджмента; истинная плотность ГОСТ 22-898-78, кажущейся плотность МВИ -055-038-10. По истинной (d_u) и кажущейся (d_k) плотностей рассчитывалась пористость (Π), где $\Pi = (d_u - d_k) \cdot 100\% / d_u$, механическая прочность на сжатие - МВИ 055-026-09 на гидравлическом прессе Denison.

Антрацит термообработывался газокальцинацией (ГКА) во вращающейся трубчатой печи при температуре 1200-1250 °С. Электрокальцинированный антрацит (ЭКА) - антрацит, прокаливался в электрокальцинаторе лабораторной марки ЭМИТРОН-СВК при температуре 1350 ±5 °С. Нагрев и охлаждение производились плавно с выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов.

2.4. Термогравиметрическое исследование антрацита

В эксперименте был использован антрацит пласта №4, имевший следующий усредненный химический состав, % (по массе): С - 91,50; Н - 3,50; О - 1,50; N - 1,02; летучих - 9,00; зольность - 2,50; объёмная плотность - 1400 кг/м³.

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. Обычно в промышленных вращающихся трубчатых печах в зависимости от грансостава, влажности и объёма летучих компонентов выход годного продукта в ГУП «ТалКо» составляет в пределах 55-65% (по массе).

На рисунках 2 и 3 приведены термограмма, дериватограмма (ДТА-кривая 2) и потери массы (кривая 4) антрацита месторождения Назарайлок. Как видно из рисунка 2, на кривой термограммы наблюдаются несколько точек перегиба, соответствующих определенной температуре. Например, при температуре 110 °С 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 3). Общая энергия активации данного эндоэффекта равняется $14,66 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, порядок реакции соответствует первому с интенсивностью процесса испарения влаги из пор антрацита $0,670 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

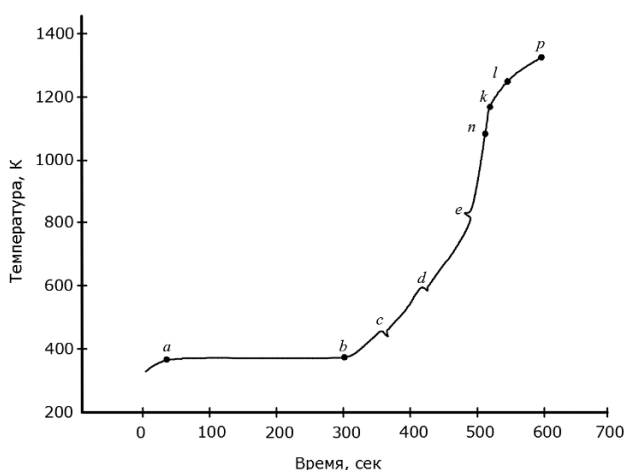


Рисунок 2 - Термограмма антрацита месторождения Назарайлок.

На участке *cd* (рисунок 2) происходит размягчение органической массы антрацита и выхода некоторых сорбированных газов: O_2 ; N_2 ; CO_2 .

Это характерно для мало-метаморфизованного антрацита Назарайлок (однако, по литературным данным у высокометаморфизованного антрацита при нагревании со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. этот интервал смещается в области $330 \text{ }^\circ\text{C}$). Этот процесс на кривой ДТА (рисунок 3) сопровождается первым экзоэффектом с энергией активации $18,80 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$,

с порядком реакции, равном единице, и максимальной скоростью выхода летучих компонентов – $0,30 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

Высокотемпературный эндоэффект на кривой ДТА (рисунок 3) ($620 \text{ }^\circ\text{C}$) может быть обусловлен термической деструкцией (или фазовыми превращениями) тяжёлых органических фрагментов. Этому соответствует участок *nkl* (рисунок 2). Для этого участка подсчитана энергия активации, которая равнялась $60,60 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, порядок реакции равной 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 °С. При этой температуре возможно завершение выхода всех органических составляющих, происходит уплотнение углеродных слоёв, рост степени углефикации, частичное сгорание углерода в атмосфере кислорода воздуха. На кривой термограммы эндоэффект (рисунок 2) соответствует участку *пр.*

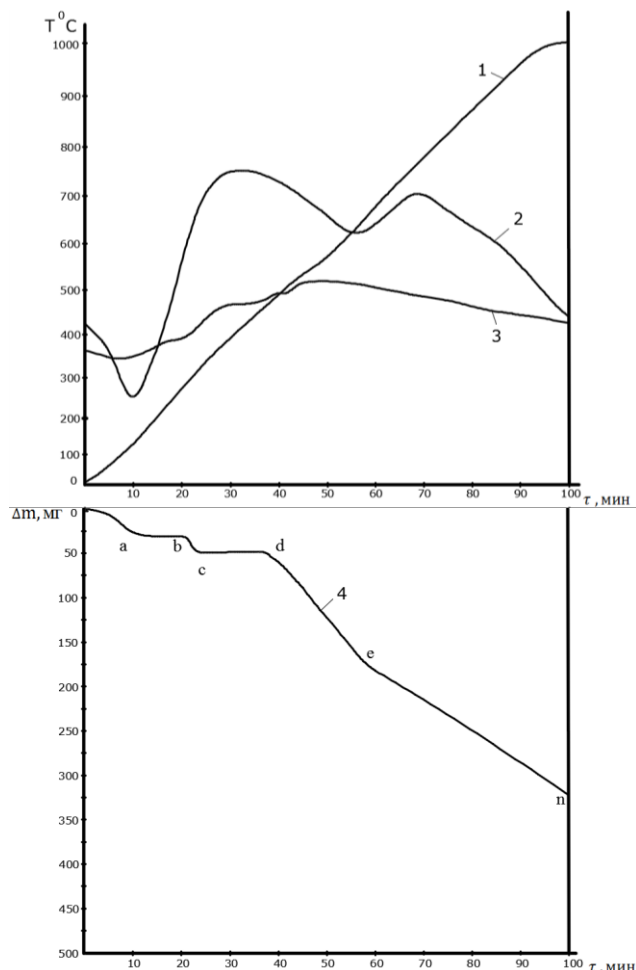


Рисунок 3 - Дериватограмма антрацита месторождения Назарайлок:
 1 – скорость изменения температуры;
 2 – скорость потери массы антрацита;
 3 – скорость потери массы Al_2O_3 ;
 4 – потеря массы антрацита.

счёт сгорания органических составляющих, далее при более высоких температурах (выше 660 °С) потери массы антрацита происходят за счёт сгорания углерода. Общие потери массы антрацита составляют 35,0-38,6%.

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

Этому соответствует энергия активации, равная $99,24 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, реакция соответствует первому порядку, а максимальная скорость процесса равняется $0,30 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$. Далее, процессы протекающие выше температуры 1050 °С, 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. Кроме этого, при $t = 1050 \text{ °С}$ начинается интенсивное сгорание углерода и теряется общая масса.

На кривой 4 (рисунок 3) приведены данные по потере массы антрацита в зависимости от температуры. Подсчитано, что до температуры 480 °С потеря массы образца составляет 5,4% и происходят за счёт общего содержания влаги, выхода газов O_2 , N_2 , CO_2 . Потери массы в пределах 17,5% в интервале температур 500-660 °С происходит в основном за

алюминиевых электролизёров.

2.5. Рентгенографическое исследование антрацита при термической обработке

В таблице 2 приведены результаты рентгенографических исследований антрацита месторождения Назарайлок и для сравнения антрацита других стран до и после термообработки.

Как видно из таблицы 2 с увеличением температуры термообработки межплоскостное расстояние уменьшается, и при температуре 1700 °С (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.

Таблица 2 - Сравнительные характеристики антрацитов различных месторождений до и после термообработки

№ п п	Антрацит	Плотность органич. частиц, кг/м ³	Рентгеноструктурные характеристики, нм			Индекс $L_a \cdot L_c$
			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
После термообработки (1200 °С)						
1	Донецкий бассейн (ш.№ 66-67)					

	1	2	3	4	5	6
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»)		0,342			
5	Горловский бассейн (Колыванский антрацит тип. фюзенит)					

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

Однозначное представление о молекулярной структуре антрацитов пока отсутствует.

Образец для исследования, как правило, получался в виде таблетки. Запись ИК спектров проводилась в интервале 4000 – 400 см⁻¹ частот.

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; C ≡ C; C – H; O – H, которые выделяются в виде пиков на спектре.

При термообработке (1000, 1200, 1400 °С) пики на кривых ИК-спектров постепенно сглаживаются, т.е. происходит исчезновения почти всех органических составляющих. Особенно при температуре 1400 °С происходит углефикация антрацита и образующийся углерод сильно поглощает электромагнитных излучений и степень поглощения при частотах 1000–500 см⁻¹ составляет около 95%. Следует отметить, что при частотах 3500 – 3000 см⁻¹ минимума на кривой (при 1400 °С), по – видимому соответствует валентному колебанию ОН группы способного образовывать водородные связи.

В низкочастотной области частот наблюдаются четыре полосы поглоще-

ний с $V_{\text{макс.}}$ 1618, 1480, 972, и 640 см^{-1} , отличающиеся по форме и интенсивности. Данные полосы поглощений очевидно относятся к деформационным колебаниям органических соединений, которые могут быть связаны с потерей водорода за счёт отщепления СН_x - групп.

2.7. Основные требования к антрациту месторождения Назарайлок при производстве катодных блоков

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

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 отражательной способности, текстура и удельная электропроводность – более полно отражают различие в свойствах антрацитов и могут служить надёжными классификационными параметрами для выбора путей их технологического использования.

Методом рентгеноструктурного анализа определялся (d_{002}), показатель анизотропии (ΔR) и текстура (T) антрацита. Показатель анизотропии (или анизотропия отражательной способности) определялся согласно уравнению,

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

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

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

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

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

На рисунке 4 приведены зависимость удельного электросопротивления (ρ) от температуры (t) термообработки антрацитов. Как видно из рисунка 4, с увеличением температуры термообработки до 1400 °С удельное электросопротивление исследуемых антрацитов уменьшается, и 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 $\text{Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$.

На рисунке 5 показаны зависимости показателя текстуры антрацита месторождения Назарайлок от температуры термообработки. Для сравнения приведены показатели текстуры антрацитов Донецкого и Вьетнамского бассейнов. Как видно из рисунка 5, с увеличением температуры показатель

текстуры исследуемых антрацитов увеличивается. При этом показатель текстуры антрацита месторождения Ха-Ту несколько ниже, чем у антрацитов месторождений Назарайлока 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) (рисунок 6). Как видно из рисунке 6, 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 Назарайлока и Донецка свидетельствует об общности их геоботанического происхождения и степени метаморфизма.

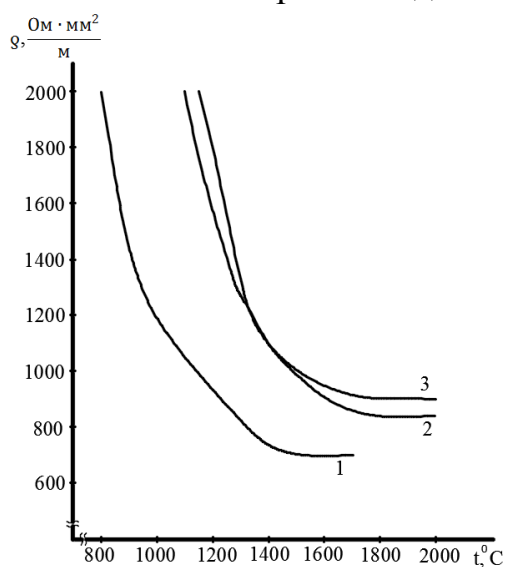


Рисунок 4 - Зависимость удельного электросопротивления антрацитов от температуры термообработки. Месторождений: 1 - Назарайлок; 2 - Донецк (шахты № 66-67); 3 - Ха-Ту(Вьетнам).

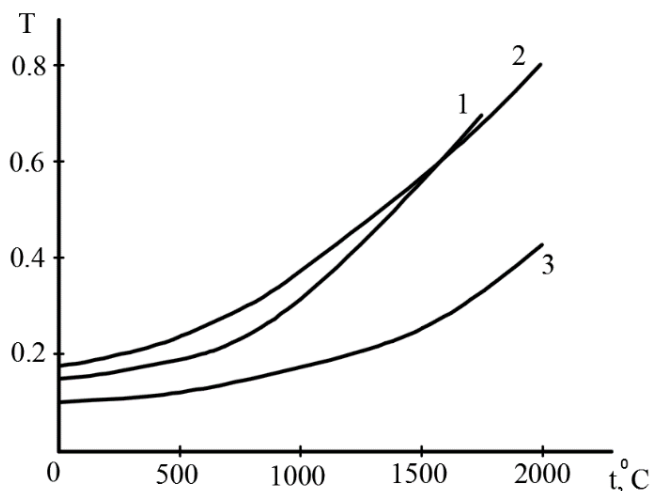


Рисунок 5 - Зависимость показателя текстуры антрацитов от температуры их термообработки. Месторождений: 1 - Назарайлок; 2 - Донецк (шахты № 66-67); 3 - Ха-Ту.

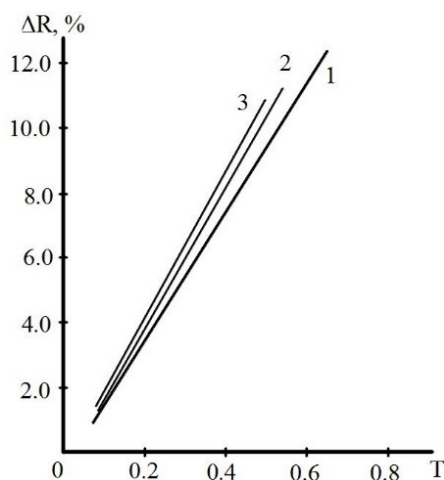


Рисунок 6 - Зависимость анизотропии отражательной способности (ΔR) антрацитов от показателя текстуры (T). Месторождений: 1 - Назарайлок; 2 - Донецк; 3 – Теоретически рассчитанная для графита.

Таким образом, наблюдаемые различия в поведении антрацитов разной степени метаморфизма в процессе их термообработки диктуют необходимость более строгой дифференциации их как сырья для производства различных электродных изделий.

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

3.1. Прокалка сырого антрацита в промышленных условиях

Для того чтобы получить углеродную массу для производства катодных блоков промышленным способом, прежде всего, необходимо в промышленных прокалочных печах осуществлять прокалку антрацита. Прокалка антрацита Назарайлока производилась в прокалочной печи, используемой в ГУП «ТАЛКО» с привлечением опытных прокальщиков.

Аппаратурно-техническая и транспортно-технологическая схема прокалки сырых углеродных материалов вмонтирована в производстве анодов (ПА) ГУП «ТАЛКО».

После прокалки сырого антрацита во вращающейся прокалочной печи прокаленный антрацит охлаждается в холодильнике (см. рисунок 7) и согласно транспортно-технологической схеме поступает в дробильно – сортировочный узел (рисунок 8). С грохота антрацит накапливается в сортовые бункера соответствующих фракций: (-12+5); (-5+1); (1+0,15); (0,15+0,0)мм.

Для получения качественных катодных блоков важную роль играет самая мелкая фракция (шаровой помол) с размерами частиц <0,074 мм, которую получают в шаровой мельнице.

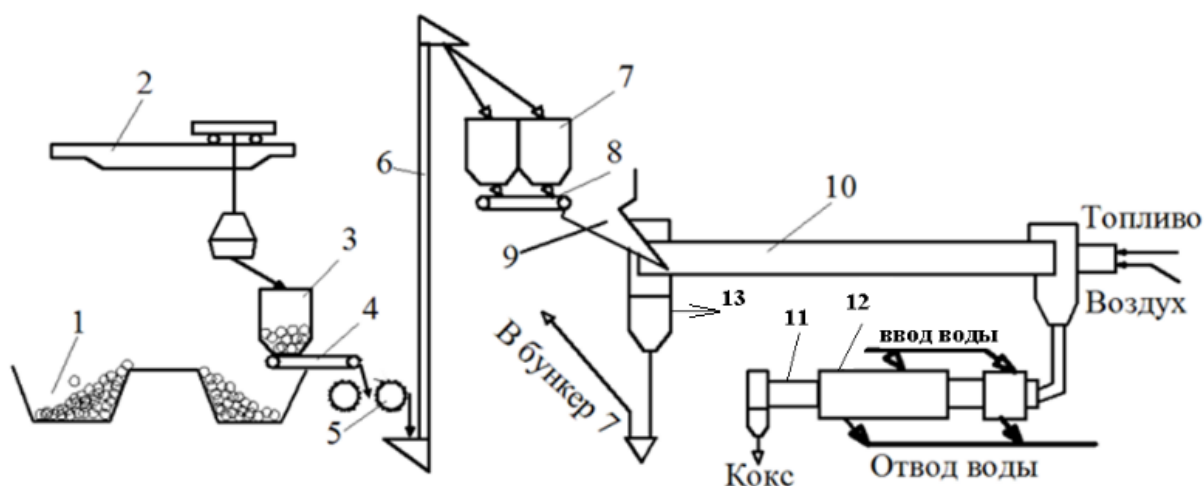


Рисунок 7 - Аппаратурно-технологическая схема прокалочного отделения: 1 - склад кокса (антрацита), 2- грейферный кран, 3 - приёмный бункер, 4- питатель, 5 - зубчатая дробилка, 6 - элеватор, 7 - расходные бункера, 8 - питатель, 9 - загрузочная течка, 10 - вращающаяся печь, 11 - холодильник вращающийся,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

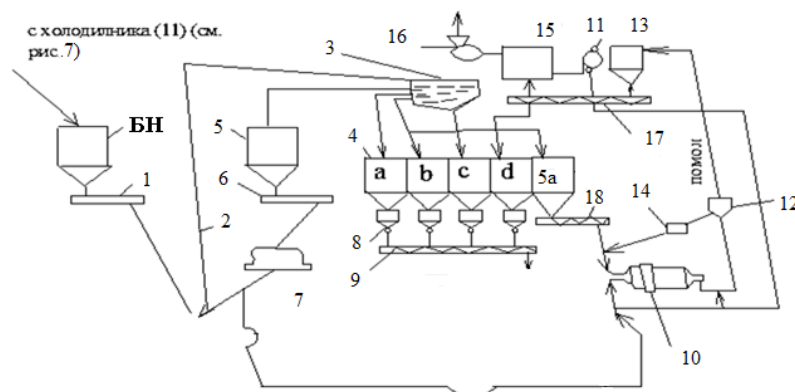


Рисунок 8 – Технологическая схема дробильно - сортировочного узла:

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

После накопления прокаленного антрацита в сортовых бункерах приступили к изготовлению лабораторных образцов бортовых блоков. За базисном варианте подобрали состав шихты для производства обожженных анодов и холоднонабивной подовой массы, но изменили концентрацию связующего (пека). Зола в прокаленном антраците составляла 4,0% (по массе).

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

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

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

С целью подбора оптимального состава «зеленой» массы, бортового блока с улучшенными качественными показателями изучались зависимость пределов прочности на сжатие $b_{сж}$, (МПа); изгиб $b_{изг}$, (МПа), и пористость общая (ПО, %), кажущаяся плотность (d_k , кг/м³), истинная плотность (d_u , кг/м³) и УЭС от содержание пека в составе шихты.

На рисунках 9, 10, 11, приведены зависимость $b_{сж}$, $b_{изг}$, d_k и d_u от содержания пека в составе шихты. Как видно из рисунка 9 с увеличением содержание пека обе b возрастает до определенного предела далее падает. При концентрации пека равным 18,0% (по массе) достигается максимальное значение предела прочности на сжатие. Такая же картина наблюдается с изменением предела прочности на изгиб $b_{изг}$. Чрезмерное увеличение содержания пека в состав шихты приводит к возрастанию внутреннего механического напряжения,

образец теряет свою упругость и в итоге прочностные свойства материала ухудшаются.

Зависимость общей пористости (ПО) и кажущейся плотности (d_k) от содержания связующего приведены на рисунке 10. Как видно из рисунка 10 с увеличением концентрации связующего ПО уменьшается, а d_k возрастает. По мере увеличения содержания пека имеющие пустоты в межгранулах шихты заполняются компонентами пека, в результате чего приводит к уменьшению пор, но при этом упругость материала теряется. Что касается d_k она увеличивается. Как показывает эксперимент, имеется определенный предел концентрации пека, где достигаются хорошие физико-механические показатели образцов. Как видно из рисунков содержание пека должно быть в пределах 17-19% (по массе).

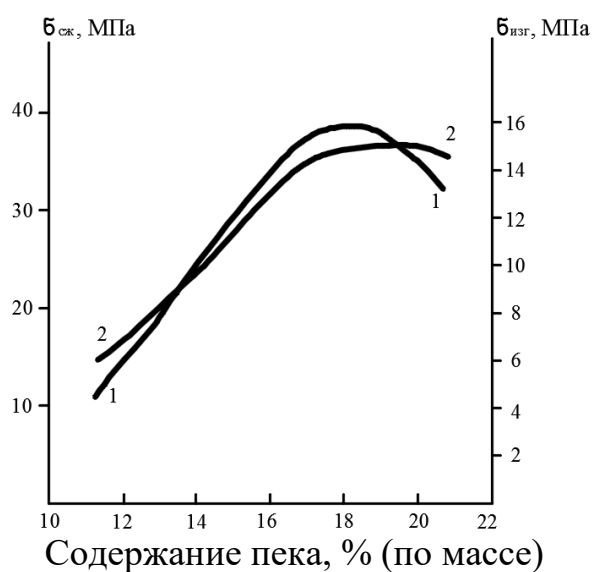


Рисунок 9 - Зависимость предела прочности на сжатие (1) ($\sigma_{сж}$) и предела прочности на изгиб (2) ($\sigma_{изг}$) от количество связующего (пека).

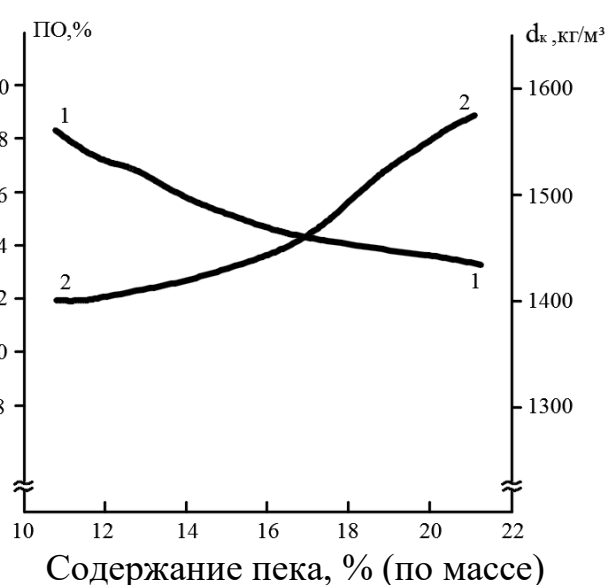
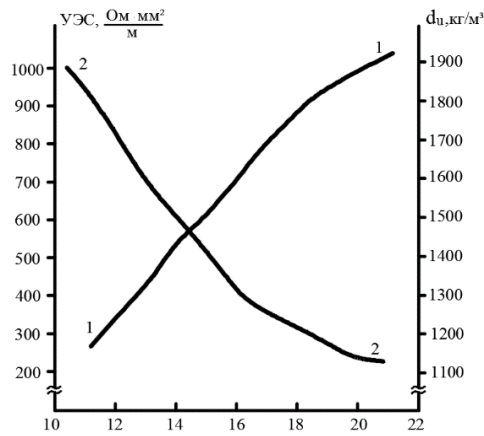


Рисунок 10 - Зависимость общей пористости (1) (ПО) и кажущейся плотности (2) (d_k) от количество связующего (пека).

На рисунке 11 приведена зависимость удельного электросопротивления ($U_{ЭС}$) и истинной плотности ($d_{и}$) образцов от содержания связующего. Как видно из рисунка 11 с увеличением содержание пека $U_{ЭС}$ падает, а истинная плотность возрастает. С увеличением количества связующего уменьшаются как общая пористость, так и открытые поры. Пек, внедряясь в поры, обеспечивает монолитность образцов.

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

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



Содержание пека, % (по массе)

Рисунок 11 - Зависимость удельного электросопротивления (УЭС) и истинной плотности от содержание пека: 1-изменение истинной плотности; 2 - изменение УЭС.

В таблице 3 приведены показатели гранулометрического состава и показателей качества лабораторных образцов бортовых блоков. Как видно из таблицы 3 наилучшие показатели качества соответствуют рецептурам №№10 и 12. Для промышленного производства бортовых блоков можно рекомендовать этот состав.

Таблица 3 - Показатели качества лабораторных образцов бортовых блоков в зависимости от гранулометрического состава и дебета сухой шихты

N № п. п	Дебет синтетической шихты и гранулометрический состав				Объемная плотность, $d_{об}$, кг/м ³ (1,45-1,55)	Истинная плотность, $d_{и}$, кг/м ³ (1,82-1,85)	Пористость общая, ПО, % (17-20)	Пористость открытая, П, % (14-16)	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$, МПа (38-50)	Прочность на изгиб, $\sigma_{изг}$, МПа (13-15)	КТР·10 ⁻⁶ , 1/°C (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	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/°C (измеряется в пределах 20-520 °C)

λ - коэффициент теплопроводности, измеряется при температуре 293 °K

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

4.1. О возможности использования антрацита месторождения Назарайлок в производстве подовых блоков

Состав шихты для производства подовых блоков отличается от состава шихты производства бортовых блоков электролизеров. Подовые блоки несут большую механическую и тепловую нагрузку чем бортовые блоки, кроме прочего они должны хорошо проводить электрический ток.

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

Следует отметить, что по истинной плотности, УЭС и содержанию золы можно судить о возможности применения антрацита в производстве подовых блоков после термообработки. Для производства подовых блоков необходимо чтобы истинная плотность прокаленного антрацита была бы не ниже $1,82 \text{ г/см}^3$. Истинной плотности антрацита равной или более $1,82 \text{ г/см}^3$ мы достигали двукратным методом кальцинации. Сущность метода заключается в первоначальной газовой кальцинации (ГК) при температуре $1200-1250 \text{ }^\circ\text{C}$ во вращающейся трубчатой печи с целью удаления летучих компонентов и создания первоначальной структуры угля, а затем электрокальцинацию (ЭК) в лабораторной печи косвенного нагрева при температуре $1350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед ЭК термообработанный антрацит очищался от сгоревших и прилипших мелких частиц. Нагрев и охлаждение производились плавно с выдержкой при заданной температуре в течение 2-х часов. После охлаждения прокаленный антрацит вынимался из печи и определялись физико-химические показатели, которые составляли: зола -3,85%; остаточная влажность -0,22%; летучие остаточные - 0,51%; УЭС – $610 \text{ Ом мм}^2/\text{м}$; истинная плотность – $1,83 \text{ г/см}^3$. Эти показатели дают нам основание использовать антрацит в производстве опытных катодных блоков. Для производства подовых блоков, кроме термообработанного антрацита как основного наполнителя шихты, ещё необходимо добавить искусственный графит – как электропроводящий компонент.

4.2. Получения искусственного графита из отработанных катодных блоков алюминиевых электролизёров

Как известно, бортовые и подовые блоки алюминиевых электролизеров играют футеровочную роль, и после отключения электролизеров на капремонт эти блоки демонтируются и складываются в полигон твердых отходов. В настоящее время на складах твердых отходов ГУП «ТалКо» накоплены сотни тыс. тонн отработанных катодных блоков электролизеров.

При длительной эксплуатации электролизеров футеровочные углеграфитовые блоки превращаются в графит с одной стороны, а с другой

стороны электролит заполняет поры и далее ионы натрия внедряются в кристаллическую решетку углеграфита. Механизм превращения угольных блоков в графит до сих пор не ясен; имеются предположения о роли каталитического действия натрия и длительного воздействия высокой температуры на процесс трансформации, или другими словами антрацит испытывает дополнительный микророметаморфизм в искусственных условиях, имеющих место в электролизере.

На основе двухстадийной переработке – водное и солянокислотное разложение проб использованных катодных блоков, сотрудниками ГУ НИИ «Металлургия» ГУП «ТалКо» во главе директора, академиком Х. Сафиевым был получен искусственный графит. По этому методу нами также был получен графит и использовался в составе шихты лабораторных образцов подовых блоков.

В таблицах 4 и 5 приведены гранулометрический состав сухой шихты и качественные показатели лабораторных образцов подовых блоков. Как видно из таблицы 5 коэффициент теплопроводности образцов, изготовленных из антрацита месторождения Назарайлок, ближе к коэффициенту теплопроводности образцов Китайского производства. Эта величина важна для теплообмена стенок электролизера с окружающей средой, т.е. чем больше эта величина тем лучше, потому что создаются благоприятные условия для образования защитного настыля, а также формированию рабочего пространства в шахте электролизера. Однако, по коэффициенту термического линейного расширения (КТЛР) наши образцы уступают зарубежным. Для качественных подовых блоков величина КТЛР должна быть меньше, т.е. чем меньше, тем лучше. По – видимому это обстоятельство связано с качеством и количеством добавляемого искусственного графита.

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

В дальнейшем изучили физико-химические и механические свойства лабораторных образцов подовых блоков от различных содержаниях графита (см. таблицу 6)

Таблица 4 - Гранулометрический состав сухой шихты для изготовления лабораторных образцов подовых блоков

	Размер зёрен, мм										Сумма в %-ах	Приме- чание
	10	8	6	4	2	1	0,5	0,150	0,075	-0,075		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Состав №1	1,0	30	40	20	-	5,0	2,0	-	-	2,0	100	
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	

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Состав №5	5,0	15	12	3,0	20	10	10	15	10	-	100	Во всех случаях содержание пека составляла 18,0 % (по массе)
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 5 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков полученных из разного состава шихты

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

Примечание: нормы взяты из каталогов

Таблица 6 - Физико-химические и физико-механические показатели лабораторных образцов подовых блоков с различными добавками графита.

Показатель Состав, %	Зола, %	УЭС, $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$b_{сж}$, МПа	$b_{изг}$, МПа	d_k , г/см ³	d_u , г/см ³	КТЛР $\cdot 10^{-6}$, 1/С	Коэфф. теплопр., Вт/м · К
Термоантрацит-42, графит - 40, пек - 18	3,5	35,2	30,0	9,0	1,55	1,83	4,0	15,0
Термоантрацит-32, графит - 50, пек - 18	3,5	35,0	29,0	8,8	1,56	1,82	3,6	15,5

Как видно из таблицы 6 увеличение содержания графита приводит к уменьшению КТЛР и механические свойства. Исходя из этого, дальнейшее увеличение содержания графита (более 50%), в состав шихты не целесообразно.

ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Впервые в лабораторных условиях разработан гранулометрический состав шихты (наполнителя) и количества вводимого пека позволяющая получит подовые блоки отвечающим требованиям ТУ -1913-109-021-2003 «Блоки

подовые для алюминиевых электролизеров»; гранулометрический состав, % (по массе): Ø 8,0 мм – 12,0; Ø 6,0 мм – 8,0; Ø 4,0 мм – 35,0 ; Ø 2,0 мм – 5,0; Ø 1,0 мм – 10,0; Ø 0,5 мм – 10,0; Ø 0,15 мм – 10,0; Ø 0,075мм – 10,0. Из такого грансостава необходимо брать, термоантрацита – 42%, графита – 40, пека – 18%.

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

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК

при Президенте Республики Таджикистан:

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.

Изобретения по теме диссертации

6. Положительное решение о выдаче малого патента Республики Таджикистан. Выбропресс лабораторный для получения углеграфитовой продукции / Ш.О. Кабиров, Х. Сафиев, А. Муродиён, **Б.С. Джамолзода** и др. // Приоритет изобретения от 17.10.2017 г.

Публикации в материалах научных конференций:

7. **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.
8. **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.
9. 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.
10. **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.

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба рисолаи Чамолзода Бехрӯзи Саъдонхӯча «Асосҳои физикӣ - химиявӣ ва технологии истифодабарии антрацити маъдани Назарайлоқ барои истеҳсоли блокҳои катодии электролизёрҳои алюминий» барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01-Маводшиносӣ (дар металлургия)

Рисолаи диссертационӣ ба омӯзиши асосҳои физикӣ - химиявӣ ва технологии истифодабарии антрацити маъдани Назарайлоқ барои истеҳсоли блокҳои катодии электролизёрҳои алюминий асос карда шудааст.

Дар рисола усулҳои муосири замонавии тадқиқотҳои физикӣ – химиявӣ, ба монанди ИС – спектроскопӣ, рентгенографӣ барои муайян намудани структураи молекулярӣ, текстура, қобилияти инъикоси анизотропӣ, тағйирёбии муқовимати хоси элекрикӣ, сатҳи қабатҳо ва морфологияи сатҳи болоии антрацит дар ҳарорати гармкунӣ 1200 – 1700 °С истифода шудаанд.

Антрацит дар ҳудуди ҳарорати 1000 – 1700 °С коркард гардида, камшавии масофаи сатҳи байни қабатҳо аз 0,350 то 0,340 нм кам шуд.

Бо усули термогравиметрӣ дар ҳароратҳои гуногун баромади қисми маводҳои органикӣ аз таркиби антрацити маъдани Назарайлоқ ва талафоти массаи он то ҳарорати 1000 °С омӯхта шуд. Талафоти умумии масса бошад ба 38,6% баробар шуд. Дар қачхати ДТА як эндоэффёкати ҳарорати паст (110 °С) ва як эндоэффёкати ҳарорати баланд (620 °С) ва инчунин ду экзоэффёкати дорои ҳарорати 410 ва 760 °С мушоҳида гардид. Ин нишон медиҳад, ки таназзули маводҳои органикӣ аз таркиби антрацит дар 330 °С оғоз меёбад ва дар ҳудуди 800-900 °С ба марҳилаи ниҳой расида структураи аввалаи антрацит ба вучуд меояд.

Дар дастгоҳи пилотӣ интихоби таркиби омехта бо пайвастанданда (пек) ва намунаҳои блокҳои катодии паҳлуӣ озмоишӣ, ки таснифи баланди техникӣ доранд сохта шуд. Таркиби беҳтарини гранулометрӣ, бо %: Ø (10-5) мм – 12 ± 1%; Ø (5-1) мм – 25 ± 2%; Ø (1-0,15) мм – 30 ± 2%; Ø (0,15-0) мм – 33 ± 2%. Миқдори пайвастанданда 19 ± 2% (бо масса) ташкил медиҳад.

Тадқиқотҳои корҳои илмӣ вобастагии хосиятҳои физикию – химиявӣ ва физикию – механикӣ таснифи блокҳои фаршӣ, ки графити сунъӣ доранд иҷро карда шуд. Имконияти истифодаи антрацити метоморфизмаи камдоштаро (намуди витринит) бо ҳамроҳии графити сунъӣ то 50% (бо масса) барои истеҳсоли блокҳои фаршӣ электролизёрҳои алюминий нишон дода шуд.

Калимаҳои калидӣ: антрацит, тафсонаш, коркарди ҳарорати, структура, термогравиметрӣ, ИС – спектроскопӣ, рентгенографӣ, блокҳои паҳлуӣ ва фаршӣ, электролизёр.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию Джамолзода Бехрузи Саъдонхуджа «Физико – химические и технологические основы использования антрацита месторождения Назарайлок для производства катодных блоков алюминиевых электролизеров», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в металлургии)

Диссертационная работа посвящена изучению физико – химических и технологических основ использования антрацита месторождения Назарайлок для производства катодных блоков алюминиевых электролизеров. В проделанной работе использовались самые разнообразные современные физико – химические методы исследования (ИК – спектроскопия, рентгенография, термогравиметрия) для определения структурные превращения, текстуру, анизотропию отражательной способности, изменению удельного электросопротивления, межплоскостных слоев и морфологию поверхности антрацита при температурах прокалики 1200 – 1700 °С.

Показано, что при термообработке антрацита в интервале температур 1000-1700°С происходит резкое уменьшение межплоскостного расстояния с 0,350 до 0,340 нм.

Термогравиметрическими методами 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 органических веществ антрацита начинается при 330 °С и при 800-900 °С вступает в завершающую стадию и начинается формирования первоначальной структуры антрацита.

В пилотной установке подбирались рецептура шихты со связующем (пека) и изготавливались лабораторные образцы бортовых блоков, имеющие высокие технические характеристики. Оптимальным гранулометрическим составом с процентными содержаниями были: Ø (10-5) мм – 12 ± 1%; Ø (5-1) мм – 25 ± 2%; Ø (1-0,15) мм – 30 ± 2%; Ø (0,15-0) мм – 33 ± 2%. Количество связующего составляла 19 ± 2% (по массе).

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

Ключевые слова: антрацит, прокалика, термоантрацит, структура, термогравиметрия, ИК – спектроскопия, рентгенография, бортовые и подовые блоки, электролизер.

ABSTRACT

on the thesis of Jamolzoda Behruzi Sadonhuja "Physico - chemical and technological bases of anthracite use of the Nazarailok deposit for the production of cathode blocks of aluminum electrolyzers", submitted for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science (in metallurgy)

The thesis is devoted to the study of physicochemical and technological bases of anthracite use of the Nazarailok field for the production of cathode blocks of aluminum electrolyzers. In the performed work a wide variety of modern physicochemical methods of investigation were used (IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry to determine the molecular structure, texture, anisotropy of reflectivity, variation of the resistivity, interplanar layers, and anthracite surface morphology at calcination temperatures of 1200 - 1700 °C).

It is shown that when anthracite is heat treated in the temperature range 1000-1700 °C, the interplanar distance decreases sharply from 0.350 to 0.340 nm.

The limits of the temperature of the outlet of the organic part from the anthracite composition of the Nazarailok field, as well as the loss of its mass to a temperature of 1000 °C were studied by thermogravimetric methods. The total weight loss was 38.6%. On the differential thermal analysis (DTA) curve, one low-temperature (110 °C) and one high-temperature endoeffect (620 °C) and two exoeffects corresponding to temperatures of 410 and 760 °C were detected. It is shown that the thermal decomposition of anthracite begins at 330 °C and at 800-900 °C enters the final stage of the destruction of the molecular structure.

In the pilot installation, the mixture recipe was selected with a binder (pitch) and laboratory samples of onboard blocks with high technical characteristics were made. The optimal granulometric composition with percentages was: \emptyset (10-5) mm - $12 \pm 1\%$; \emptyset (5-1) mm - $25 \pm 2\%$; \emptyset (1-0.15) mm - $30 \pm 2\%$; \emptyset (0,15-0) mm - $33 \pm 2\%$. The amount of binder was $19 \pm 2\%$ (by weight).

Scientific and research work has been performed on the dependence of the physical, chemical and physico-mechanical characteristics of the bottom blocks on the content of artificial graphite. The possibility of using low-metamorphosed anthracite (vitrinite type) with the addition of artificial graphite to 50% (by mass) in the production of bottom blocks of aluminum electrolyzers is shown.

Key words: anthracite, calcination, thermoanthracite, structure, thermogravimetry, IR spectroscopy, radiography, airborne and bottom blocks, electrolyzer.

Разрешено в печать 23.01.2018г.
Подписано в печать 26.01.2018г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,68. Тираж 100 экз.

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