

S. (1998) Novoe v kompozitnyh tehnologiyah dlya stomatologii. Stomatolog, 3, 46-52. 4. *Slinyakova, I. B., Denisova, T. I.* (1988) Kremniorganicheskie adsorbenty: Poluchenie, svoystva, primenenie. Kiev. Naukova dumka, 192. 5. *Skorodumova, O. B., Gorodnicheva, I. V., Kachomanova, M. P.* (2005) Fiziko-mehaniicheskie svoystva kompozitsionnyh materialov na osnove keramicheskogo napolnitelya i polimernoi matricy. Vestnik Nacional'nogo tehniicheskogo universiteta "HPI", 27, 37- 42. 6. *Skorodumova, O. B., Semchenko, G. D., Goncharenko, Ya. N.* (2001) Kristallizatsiya SiO₂ iz gelei na osnove etilsilikata. Steklo i keramika, 1, 30-32. 7. *Skorodumova, O. B., Goncharenko, Ya. N., Rudenko, L. V.* (2000) Termicheskoe prevraschenie etilsilikatnyh gelei v tehnologii kremnezemistyh napolnitelei stomatologicheskikh plastmass. Vestnik Har'kovskogo gosudarstvennogo politehniicheskogo universiteta, 123, 81- 84. 8. *Skorodumova, O. B., Kuhareva, I. E., Shuba, I. V.* (2009) Issledovanie processov termodestruktsii voloknoobrazuyuschih zolei etilsilikata metodom DTA. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 6, 148 - 150. 9. *Skorodumova, O. B., Goncharenko, Ya. N., Gontar, T. B., Shuba I. V.* (2010). Issledovanie gibridnyh organo-neorganicheskikh zolei SiO₂ - prekursorov kompozitsionnyh biokeramicheskikh materialov. Sb.nauchnyh trudov "Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehniicheskoi keramiki v promyshlennosti". Har'kov. Karavella, 110, 307-312. 10. *Skorodumova, O. B., Kachomanova, M. P., Gorodnicheva, I. V.* (2005) Vliyanie morfologii napolnitelya na fiziko-mehaniicheskie svoystva kompozitsionnyh materialov dlya stomatologii. Zbirnik naukovih prac' VAT "UkrNDIVognetriviv imeni A.S.Berejnogo". Harkiv. Karavella, 105, 150-157.

Надійшла (received) 17.12.2014

УДК 669.15-198

Е. И. ЦЫБУЛЯ, канд. техн. наук, доц., НметАУ, Днепрпетровск

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМО-АНТРАЦИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Рассмотрены показатели качества антрацита, применяемого для производства угольной продукции, и их изменение в зависимости от температуры прокаливания. Проведен статистический анализ формы кусков антрацита до и после прокаливания и рассчитана их удельная поверхность. Предложено для повышения качества угольной продукции металлургического назначения использовать термоантрацит высокотемпературного прокаливания.

Ключевые слова: антрацит, термоантрацит, электродная масса, электрокальцинатор, прокаливание, температура, удельное электрическое сопротивление

Введение. Анализ многолетнего опыта производства ферросплавов показывает, что создание высокомошных электропечей неразрывно связано с разработкой одного из основных и ответственных элементов - непрерывных самообжигающихся электродов, высокая эксплуатационная стойкость которых определяет электрический, а, следовательно, и тепловой режим ведения плавки, мощность и производительность печи, удельный расход электроэнергии и другие технико-экономические показатели [1].

Известно, что с увеличением мощности электропечей и размеров электродов условия эксплуатации последних становятся все более жесткими, а закономерности формирования – более сложными, что обуславливает необходимость разработки и совершенствования составов и технологий производства электродных масс, осуществления систематического контроля

© Е. И. ЦЫБУЛЯ, 2014

условий работы электродов и принятия, необходимых мер, обеспечивающих повышение их надежности. При этом качественная составляющая конкурентоспособности товарной продукции (электродной массы, углеграфитовых изделий) во многом определяется качеством исходных (сырьевых) материалов и многими параметрами их подготовки для использования в технологии производства соответствующих изделий.

Анализ исследований, публикаций и постановка задачи. Термически обработанный антрацит - термоантрацит, широко используется в составе шихтовых смесей твердых углеродных компонентов для изготовления углеродной продукции. В современной промышленной практике термоантрацит получают прокаливанием антрацита в трубчатых вращающихся печах (ТВП) при температуре 1200-1350°C и электрокальцинаторах при 1600-2200°C [1].

Антрациты, используемые в составе электродной массы, должны иметь минимальное количество золы, серы, влаги и высокое содержание углерода, а также низкое удельное электрическое сопротивление (УЭС), высокую механическую прочность и термостойкость, которые определяют область их использования.

Поступающий с обогатительных фабрик антрацит подвергается термической обработке для улучшения комплекса физико-механических свойств и повышения термической стойкости, уменьшения электросопротивления и реакционной способности, повышения плотности структуры. Необходимость проведения процесса прокаливания, в первую очередь, подтверждается объёмной усадкой антрацита на 10-16 % при высокотемпературной обработке. В процессе прокаливания антрацита увеличивается количество углерода и снижается содержание летучих веществ [1, 2]. Кроме изменения элементного состава, при термообработке в результате протекания процессов структурообразования углеродного вещества повышается истинная плотность материала, снижается УЭС и реакционная способность, формируется пористая и вентрикристаллическая структура.

Основные принципиальные положения изменения структуры и технологических характеристик антрацита при прокаливании его обобщены в известной специалистам монографии Е. Ф. Чалых [2]. В последующие годы в работе [3] и др. изложены результаты теоретических разработок процессов трансформации структуры антрацита и выполнены многочисленные экспериментальные исследования в лабораторных и промышленных условиях, целью которых было установление парных и многофакторных зависимостей качества термоантрацита от геохимического и петрографического составов исходного антрацита (витринитовой и инертитовой групп), содержания минеральных примесей, скорости пиролиза и удаления летучих соединений, конечной температуры и продолжительности изотермической прокалики.

При определении пригодности антрацитов для получения термоантрацита для углеграфитовых изделий важным являются электрические характеристики, а конкретнее его УЭС, как функции температуры их прокаливания [3, 4].

М. Л. Улановский и др. [4] одними из первых исследовали электросопротивление антрацита в кусках и его связь с другими показателями. Результаты исследования свидетельствуют, что, при прочих равных параметрах

прокаливания антрацитов (температура, продолжительность прокалики), термоантрацит с более низким значением УЭС можно получить при условии, что исходный антрацит будет характеризоваться однородностью, меньшими значениями показателем ЭС_к.

Таким образом, из приведенного аналитического обзора литературных данных следует, что для решения задачи получения высококачественного термоантрацита необходима многопараметрическая оценка качества высокометаморфизованных антрацитов и комплексное исследование технологии его прокаливания для повышения качества углеродной продукции.

Выбор температурно-временных режимов прокаливания, наиболее пригодных для получения термоантрацита для электродной продукции витринитовых антрацитов, определяется с одной стороны необходимостью получения термоантрацита с более высокими показателями качества, а с другой – достижением высоких качественных показателей при меньших удельных расходах энергоносителей. В этом аспекте необходимо провести анализ процессов, происходящих в антраците при прокаливании, и новых научных поисков в области выбора агрегатов для промышленного производства термоантрацита. Это является актуальной задачей современной металлургии и обусловило проведение исследований и поиск решений, направленных на совершенствование технологических процессов получения термоантрацита со стабильно высокими показателями качества.

Изложение материала и результатов исследований. Процессы, происходящие при прокаливании высокометаморфизованного антрацита при повышении температуры, включают стадии последовательного превращения практически рентгеноаморфного органугольного вещества (со слабыми следами упорядоченности графитоподобных наночастиц) до упорядоченной структуры графита (рис. 1) [3, 5–8].

Известно, что на электропроводность антрацита существенное влияние оказывают самые различные параметры: температура прокаливания, зольность, размер кристаллитов, плотность, время обработки, давление и т.д. В работе [9] определена функциональная зависимость удельной электропроводности (УЭП) от температуры при постоянстве энергии активации процесса изменения УЭП термоантрацита. Авторы [8] указали, что экспериментальные данные по УЭП (σ) аппроксимируются уравнением

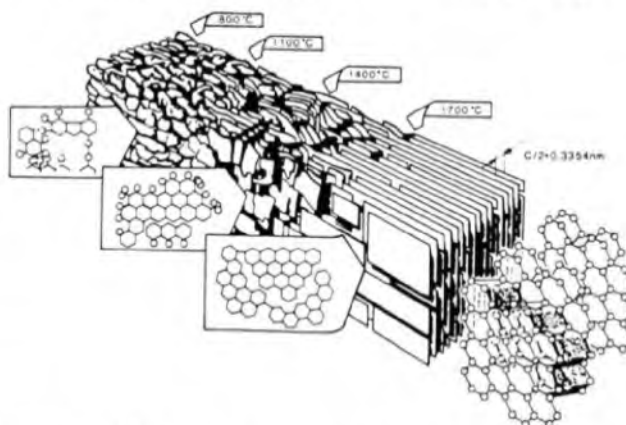


Рис. 1 – Общая схема последовательности структурных превращений антрацита с образованием графита [5, 6]

$$\sigma = b \tau^n \exp\left(-\frac{nE}{RT}\right),$$

где b , n – корреляционные постоянные, τ - время, E - кажущаяся энергия активации, T - абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная.

Проведенный в работе [10] статистический анализ данных [8] показал сходные результаты, хотя и с более низкой корреляцией (97,53%). Необходимо отметить, что параметр времени здесь является временем изотермической выдержки, а не продолжительностью прокаливания вообще. Поэтому более точное уравнение должно учитывать нелинейную скорость нагрева, а весь процесс должен описываться более точным интегральным кинетическим уравнением типа

$$\sigma = b \left(\int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \right)^n,$$

где учитывается зависимость температуры в данной точке от времени (τ_0 – время начала структурной перестройки антрацита). Расчетами [9] подтверждается предположение авторов [8] о том, что энергия активации электропроводности может быть принята постоянной в интересующем диапазоне температур. Энергия активации роста кристаллитов (382 кДж/моль) близка к энергии активации изменения электропроводности (336-340 кДж/моль [9]). Тем самым можно предполагать, что кинетика роста кристаллитов является определяющим фактором повышения удельной электропроводности.

К сожалению, надежное прямое экспериментальное определение УЭП антрацита при высоких температурах затруднительно – в частности авторами [9] показано влияние контактного давления, ведущее к вариации значений электропроводности антрацита на несколько порядков. Известно, что при изменении гранулометрического состава порошков существенно меняются площади и качество их контактов, и поэтому однозначная корреляция здесь вряд ли возможна (за исключением нескольких простых модельных случаев). В литературе также отсутствуют надежные данные о неравномерности гранулометрического состава и формы кусков антрацита внутри каждого класса крупности, что затрудняет интерполяцию подобных зависимостей на более узкие классы. Поэтому нами [10] с использованием программы обработки изображений «СигмаСкан 5», для антрацита до и после прокаливания (рис. 2) был проведен статистический анализ формы кусков и рассчитана их удельная поверхность в

приближении эллипсоидов (табл. 1) без учета внутренней пористости, рельефа и пр. Таким образом, при прокалке происходит практически удвоение удельной поверхности материала на единицу объема реакционного пространства. Сложность учета



Рис. 2 – Фото антрацита (слева) и термоантрацита (справа)

эффективных значений УЭП связана также с тем, что давление существенно влияет на площадь контакта между кусками антрацита и, следовательно, на величину эффективной электропроводности слоя. По данным [8] измерение УЭП производили при давлении 42,5 кг/см² (4,17 МПа), при этом изменение контактного давления оказывало сильное влияние на значения электропроводности. Обработкой экспериментальных данных [8, 11] в работе [10] получена зависимость величины эффективной электропроводности (ЭП) антрацита от контактного давления (рис. 3).

Таблица 1 – Параметры формы антрацита и термоантрацита
(средние величины ± стандартное отклонение)

Показатель	Антрацит	Термоантрацит
Средний эквивалентный диаметр, мм	32,5 ± 2,1	19,25 ± 5,7
Фактор формы φ	0,443 ± 0,047	0,369 ± 0,182
Средняя поверхность, мм ²	835 ± 106	323 ± 166
Средний объем, мм ³	16722 ± 2980	3404 ± 2411
Удельная поверхность куска, мм ² /мм ³ или в м ² /кг	0,050 ± 0,003 0,036	0,125 ± 0,070 0,067

Автором экспериментально исследовано влияние температуры в широком интервале от 1000°C до 2500°C на свойства термоантрацита. Высокотемпературную прокалку образцов производили в печи Таммана при скорости подъема температуры 30°C/минуту. Изотермическая выдержка образцов при достижении заданной температуры (с интервалом 300°C) составляла 1 час. Проведенные

исследования показывают, что с увеличением температуры термообработки антрацита уменьшается содержание золы и серы, увеличивается истинная плотность и снижается показатель УЭС согласно установленным зависимостям:

$$A^c = -1 \cdot 10^{-6} T^2 + 2.8 \cdot 10^{-3} T + 2.42;$$

$$S = -2 \cdot 10^{-7} T^2 + 0.1 \cdot 10^{-3} T + 1.08;$$

$$\gamma_{и} = 1 \cdot 10^{-7} T^2 - 0.3 \cdot 10^{-3} T + 1.95;$$

$$\phi = 0.7 \cdot 10^{-3} T^2 - 3.11 T + 3873.6.$$

где T - температура термообработки, °C; A^c - содержание золы, %; S - содержание серы, %; γ_и - истинная плотность, г/см³; φ - удельное электросопротивление, мкОм·м. Коэффициенты корреляции по приведенным зависимостям составили 0.99, 0.99, 0.94 и 0.97 соответственно, что говорит о высокой сходимости результатов регрессионного анализа.

Выводы и направления дальнейших исследований. Анализ литературных данных и проведенных кафедрой электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины исследований подтверждает, что для достижения более высоких качественных характеристик термоантрацита прокаливание донецкого антрацита необходимо проводить при более высоких температурах, чем это достигается при прокаливании в ТВП. Очевидно, что для достижения более низких значений УЭС термоантрацита прокаливание антрацита необходимо производить в электротермических установках с высокой удельной объемной

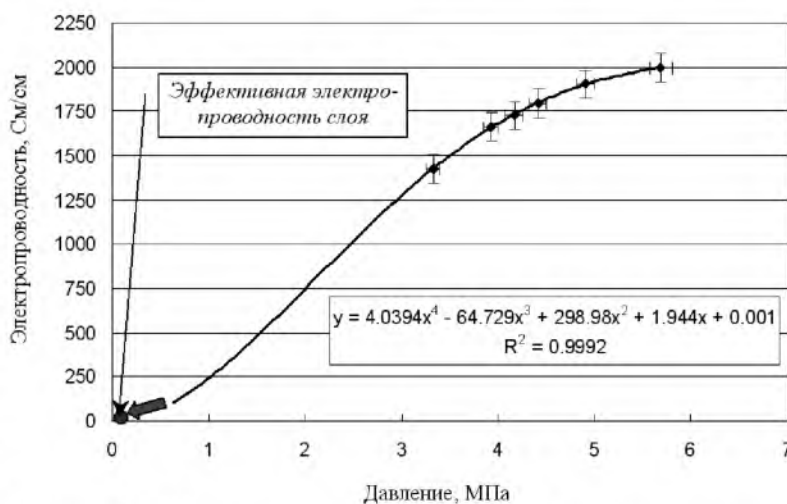


Рис. 3 – Зависимость ЭП (обработанного при 1600°C) от давления при измерении УЭП [11].
Экспериментальные точки – [8]

концентрации энергии. Этим условиям удовлетворяет применение электрокальцинаторов с превращением электрической энергии в тепловую, непосредственно в прокаливаемом антраците. При этом, выполненными автором исследованиями установлено, что электрокальцинированный термоантрацит в сравнении с термоантрацитом из ТВП, имеет на 30-40 % ниже показатель удельного электрического сопротивления, на 20-30 % меньше количество золы, на 5-10% большую истинную плотность и 10-15 % графитовой составляющей, что позволяет для улучшения характеристик углеродных изделий не применять дорогой и дефицитный графит.

Список литературы: 1. Гасик, М. И. Электроды рудовосстановительных печей [Текст] / М. И. Гасик. - М.: Metallurgiya, 1984. – 248 с. 2. Чалых, Е. Ф. Технология углеграфитовых материалов [Текст] / Е. Ф. Чалых. - М.: Metallurgizdat, 1963. - 304 с. 3. Electrical conductivity of anthracites as a function of heat treatment temperature [Text] / A. Celzard, J. F. Mareche, F. Payot [and others] // Carbon. - 2000. - №38. - P. 1207-1215. 4. Электросопротивление антрацита в кусках и его связь с другими показателями [Текст] / М. Л. Улановский, Ю. В. Зингерман, С. Д. Меньшикова [и др.] // Химия твердого топлива. - 1989. - №6. - С. 95-99. 5. Brandtzoeg, S. R. Structural changes during calcinations of coke and antracite [Text] / S. R. Brandtzoeg // Doct. Thesis, Univ. Trondheim, Norway. - 1985. - №45. - 200 p. 6. Marsh, H. Structural changes of anthracite [Text] / H. Marsh // 14-th Bienn. Conf. On Carbon. – Pens., USA. - 1979 - P. 165. 7. Pusz, S. Textural transformation of thermally treated anthracites [Text] / S. Pusz, B. K. Kwiecinska, S. Duber // Int. J. Coal Geol. - 2003. - 54. - №1-2. - P. 115-123. 8. Brandtzæg, S. R. Structural changes in graphite by heat treatment [Text] / S. R. Brandtzæg, H. Linga, H. A. Øye // Light Metals 1983. Proc. Techn. Sess. 112 AIME Ann. Meet. – Atlanta, GA, 6-10 March 1983, Warrandale, PA. - P. 711-725. 9. Уразлина, О. Ю. Исследование физических свойств термоантрацита при высокотемпературной прокатке антрацита [Текст] / О. Ю. Уразлина, М. М. Гасик, М. И. Гасик // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2004. - № 4. – С. 17-20. 10. Гасик, М. М. Математическое моделирование процесса электрокальцинации антрацита [Текст] / М. М. Гасик, М. И. Гасик, А. Г. Гриншпунт, Е. И. Цыбуля [и др.] // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке» (Казахстан, г. Шымкент, Южно-Казахстанский государственный университет, 16-18 октября 2008 г.). – С. 36-49. 11. Гасик, М. М. Моделирование термического и электрического режимов работы электрокальцинатора при термической обработке антрацита [Текст] / М. М. Гасик, М. И. Гасик, О. Ю. Уразлина // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2004. - № 5. – С. 18-23.

Bibliography (transliterated): 1. Gasik, M. I. (1984). Elektrody rudovosstanovitelnyx pechej. - Moscow: Metallurgiya, 248. 2. Chalых, E. F. (1963). Tekhnologiya uglegrafitovyx materialov. - Moscow: Metallurgizdat, 304. 3. Celzard, A., Mareche, J. F. (2000). Electrical conductivity of anthracites as a function of heat treatment temperature. Carbon, 38, 1207-1215. 4. Ulanovskij, M. L., Zingerman, Yu. V., Menshikova, S. D. (1989). Elektrosoprotivlenie antracita v kuskax i ego svyaz s drugimi pokazatelyami. Ximiya tverdogo topliva, 6, 95-99. 5. Brandtzoeg, S. R. (1985) Structural changes during calcinations of coke and antracite. Doct. Thesis, Univ. Trondheim, Norway, 45. 200. 6. Marsh, N. (1979). Structural changes of anthracite. 14-th Bienn. Conf. On Carbon. Pens., USA. 165. 7. Pusz, S., Kwiecinska, B. K., Duber, S. (2003). Textural transformation of thermally treated anthracites. Int. J. Coal Geol, 54, 1-2. 115-123. 8. Brandtzæg, S. R., Linga, H., Øye, H. A. (1983). Structural changes in graphite by heat treatment. Light Metals 1983. Proc. Techn. Sess. 112 AIME Ann. Meet, 711-725. 9. Urazlina, O. Yu., Gasik, M. M., Gasik, M. I. (2004) Issledovanie fizicheskix svojstv termioantracita pri vysokotemperaturnoj prokalke antracita. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost, 4. 17-20. 10. Gasik, M. M., Gasik, M. I., Grinshpunt, A. G., Tsybulya, E. I. (2008). Matematicheskoe modelirovanie processa elektrokalcinacii antracita. Sbornik trudov Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Ximiya v stroitelnyx materialax i materialovedenie v XXI veke. 36-49. 11. Gasik, M. M., Gasik, M. I., Urazlina, O. Yu. (2004) Modelirovanie termicheskogo i elektricheskogo rezhimov raboty elektrokalcinatora pri termicheskoy obrabotke antracita. Metallur. i gornorud. promysh. №5. 18-23.

Надійшла (received) 18.12.2014