

УДК 621.1;546.26.162

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕРМОАНТРАЦИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ, НА КАЧЕСТВО И ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. А. М. Безуглов^{1,*}, Т. Ю. Горбаенко^{1,**}, В. Н. Зяблин^{1,***}, М. В. Сорока^{1,****},
В. В. Столярова^{1,*****}

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428 Новочеркасск, Россия

*e-mail: stobam@mail.ru

**e-mail: gorbaenkot@mail.ru

***e-mail: zyablinvn@yandex.ru

****e-mail: keadrrostov40a@rambler.ru

*****e-mail: stolval73@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Приведены результаты экспериментального изучения удельного электросопротивления (УЭС) антрацитов и полученных из них термоантрацитов с учетом и количественной оценкой неоднородности УЭС по образцам, а также проявления этого фактора при создании композиционного изделия на основе термоантрацита в качестве наполнителя и камнеугольного пека в качестве связующего. Рассмотрены различные аспекты влияния неоднородности распределения УЭС на распространение тока в среде композиционного изделия, установлен факт роста энергетических потерь на джоулево тепло вследствие наличия неоднородностей распределения УЭС.

Ключевые слова: антрацит, термоантрацит, удельное электросопротивление, композиционное изделие, электрический ток в неоднородной среде

DOI: 10.31857/S0023117720050035

Антрациты Восточного Донбасса представлены в наибольшей степени высокометаморфизованными образцами. Многие пласты, имеющие промышленную мощность, например k_2 , l_6 , $i_3^{нв}$, m_8^1 и т.д., по качественным показателям могут быть использованы как сырье в химико-технологических производствах. В табл. 1 показаны пределы изменения состава и свойств по 60 пластам изученных антрацитов Донбасса, а в табл. 2 приведены данные по типичным антрацитам всего ряда метаморфизма.

В промышленности обычно используют продукты, получающиеся после термообработки при температурах 1100–1400°C – термоантрацит и 3000–3500°C – термографит. Термообработка антрацитов вызывает их уплотнение – рост плотности от 1300–1500 до 1700–1900 кг/м³ для низкой и высокой степени метаморфизма соответственно. Наряду с этим заметно изменяются оптические свойства и особенно резко – электросопротивление – в целом на несколько порядков (табл. 3).

Интенсивность перестройки надмолекулярной структуры органического материала при температурах обработки более 1000°C резко снижается, из-за чего величины удельного электросопротивления образцов, обработанных при 1000 и 1300°C, оказываются величинами одного порядка, независимо от степени метаморфизма исходных антрацитов и их происхождения – донецкие и листовские термоантрациты достаточно близки (табл. 3).

При лабораторных исследованиях процесса прокалики антрацитов на различных режимах была установлена эмпирическая зависимость УЭС (и удельной проводимости) от температуры и времени выдержки τ (табл. 4, рис. 1).

Аналогичные результаты представлены в [1], где ρ определялось на ненарушенном массиве четырехзондовым методом.

При изучении спектра УЭС по отдельным образцам термоантрацита, полученного в шахтных печах, было отобрано 250 проб различных фракций и определено их сопротивление в соответствии с ГОСТ 4668-75. В результате было установ-

Таблица 1. Пределы изменения состава и свойств антрацитов Донбасса

Показатель	Предел изменений
Основные микрокомпоненты, мас. %:	
витринит	90–95
фюзенит	10–3
Содержание, мас. %:	
углерода	92.0–97.4
водорода	3.6–1.0
серы	1.7–0.8
кислорода	2.5–0.6
Выход летучих*:	
мас. %	9.5–1.5
об. 10^{-3} м ³ /кг	300–50
Плотность органической массы, 10^3 кг/м ³	1.4–1.7
Отражательная способность, R^0 , %	2.5–8.0
Микротвердость, 10^6 · Па	300–1550
Логарифм удельного электросопротивления, $\lg\rho$ (10^{-2} Ом · м)	9.0–0.6
Теплота сгорания, 10^6 Дж/кг	36.1–33.2

* Значения, характерные для антрацитов Донбасса.

лено, что при распределении грансостава близком к нормальному для среднего значения УЭС образца справедливо выражение

$$\langle \rho_{\text{экс}} \rangle = (810 + 0.035R^2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

где R – условный радиус образца (в 10^{-3} м).

Среднее квадратическое отклонение различных фракций находится в пределах от 100 до $200 \cdot 10^{-6}$ Ом · м (рис. 2, линия I).

Представленные результаты позволяют говорить не только о некоторой генетической неоднородности антрацитов по показателю УЭС, но и о том, что процесс термообработки может вносить вклад в формирование спектра разброса значений УЭС. Из рис. 1 видно, что термообработка в лабораторных условиях до температур 1200°C и более однозначно сужает этот спектр. Вместе с тем колебания значений УЭС возникают не только в силу неоднородности физико-химического состава исходного антрацита, но и в силу необходимости в реальном производстве применять сырье широкого грансостава, при котором невозможен оптимальный подбор режима термообработки для каждой узкой фракции, а также при котором в объеме печи возникают зоны уплотнений и наоборот, разреженной укладки отдельных кусков с различной проницаемостью для газов и, следовательно, с различными температурами термообработки [2]. Как следует из приведенных данных, грансостав оказывается важным не только с точки зрения газопроницаемости засыпки, но и в силу квадратичной зависимости необходимого времени термообработки от размеров кусков антрацита.

Величина разброса значений УЭС по отдельным образцам в наших исследованиях соответствовала разбросу значений температуры термообработки в шахтной печи от 1300 до 2000°C . Ясно, что то же самое значение среднего УЭС можно было бы получить с гораздо меньшими затратами энергии при условии, что его разброс находился бы в пределах 930 – $980 \cdot 10^{-6}$ Ом м. Другими словами, с точки зрения экономической

Таблица 2. Физико-химические показатели антрацитов Донбасса

Код, подгруппа по ГОСТ	Пласт	Показатель отражательной способности, %		Выход летучих 10^{-3} м ³ /кг	Плотность органической массы, 10^3 кг/м ³	УЭС $\lg\rho$ (10^{-2} Ом · м)	Микротвердость, 10^6 · Па	Элементный состав, мас. %		Зольность A^d , мас. %	Сера S^d , мас. %
		R^0	A_R					C^{daf}	H^{daf}		
331 2455-1AB	k_2^2	3.48	53.7	236	1.49	6.39	461	93.9	2.98	4.2	0.7
401 1665-2AB	k_2^2	3.77	60.7	173	1.48	5.41	485	93.2	2.65	9.7	1.5
401 1675-2AB	k_5^{1H}	3.65	76.2	136	1.64	2.68	810	95.1	2.09	2.0	1.5
600 695-3AB	i_6	5.46	50.1	90	1.64	1.69	990	94.6	1.92	2.9	1.1
600 675-3AB	k_5^{2H}	5.66	71.5	83	1.73	1.13	1300	95.9	1.47	1.8	0.9
601 0675-3AB	k_2	6.59	71.8	78	1.72	0.65	1420	94.5	1.60	2.4	0.9
601 0665-3AB	k_3^H	5.81	62.8	60	1.70	0.61	1330	96.7	1.20	2.7	1.4

Таблица 3. Изменение свойств антрацитов в результате термообработки (1200°C)

№	Технический анализ, %			Элементный состав, мас. %		Отражательная способность, %				УЭС, 10 ⁻⁶ Ом · м	Плотность, 10 ³ кг/м ³
	A _c	S _{об} ^c	V ^r	C ^r	H ^r	R _{max} ⁰	R _{min} ⁰	A _R	R _{ср} ⁰		
1	5.6	0.9	2.4	95.9	1.6	10.6	3.8	72.3	6.55	1.7 · 10 ⁴	1.69
	5.8	0.6	0.8	99.4	0.6	1.06	4.4	72.3	8.57	1200	1.72
2	2.4	0.9	2.4	94.5	1.6	7.18	2.6	81.1	5.65	1.7 · 10 ⁴	1.72
	2.5	0.64	0.7	99.2	0.6	10.5	2.96	94.5	7.98	1550	1.78
3	3.6	0.9	1.9	96.1	1.6	6.7	2.78	72.6	5.43	6.7 · 10 ⁴	1.65
	1.9	0.7	0.8	99.1	0.2	10.3	3.06	91.9	7.88	935	1.84
4	2.5	0.9	3.1	96.0	1.4	3.23	1.90	47.4	2.81	6.8 · 10 ⁴	1.65
	3.4	0.81	1.1	99.0	0.2	8.33	2.91	82.5	6.54	1280	1.78
5	2.9	1.1	2.0	94.6	1.9	5.46	3.11	50.1	4.69	1.69 · 10 ⁴	1.64
	3.1	0.9	1.9	98.8	0.4	10.45	2.80	96.3	7.95	1280	1.78
6	2.7	1.4	1.7	96.7	1.2	5.81	2.76	63.8	4.82	0.61 · 10 ⁴	1.69
	2.9	1.1	0.9	98.3	0.2	10.6	2.53	102.3	7.87	1350	1.77
7	6.5	1.4	2.8	95.3	1.6	3.46	1.73	60.5	2.89	3.8 · 10 ⁴	1.63
	6.4	1.1	0.8	96.8	0.6	8.20	2.9	81.2	6.48	1190	1.78
8	2.0	1.5	3.5	95.1	2.09	2.44	1.39	49.9	2.09	4.8 · 10 ⁶	1.64
	2.2	0.9	0.5	96.1	1.1	8.59	2.2	98.9	6.46	1200	1.75
9	5.6	0.3	2.4	95.1	2.1	6.2	3.6	48.5	5.35	3.8 · 10 ⁶	1.65
	3.7	0.22	0.4	96.4	0.5	10.2	3.8	62.7	8.09	1190	1.74
10	4.6	0.2	2.4	95.2	2.0	6.4	3.4	65.4	5.42	4.1 · 10 ⁶	1.64
	3.0	0.17	0.4	96.2	0.5	10.4	3.7	82.0	8.17	1230	1.72

Примечание. 1, 2 – ш. “Обуховская”, k₂; 3 – ш. “Должанская”, i₆^H; 4 – ш. “Майская”, i₃^H; 5 – ш. “Алмазная”, i₆; 6 – ш. “Южная”, i₃^H; 7 – им. Артема, k₅^H; 8 – ш. “Углерод”, k₅^{1H}; 9 – ш. “Ливинская”, пл. Гл.; 10 – ш. “Ливинская”, пл. Дв. Верхняя строка – А, нижняя – ТА.

Таблица 4. Изменение УЭС (10⁻⁶ Ом · м) антрацитов при термообработке

Антрацит, пласт	Температура, °С/ Время выдержки, ч											
	1200			1400			1600			1800		
	0	2	4	0	2	4	0	2	4	0	2	4
k ₂	1230	1100	1040	1040	970	930	980	900	890	900	870	830
k ₂	1250	1080	1020	1050	970	920	990	910	880	920	870	840
i ₆ ^H	1100	990	970	950	900	850	900	870	840	870	810	795
i ₆ ^H	1200	1100	990	1020	970	950	965	900	850	900	860	830
i ₃ ^H	1280	1190	1020	1080	990	920	970	930	900	910	880	850
i ₃ ^H	1300	1190	1040	1080	1000	920	980	930	910	910	880	850
k ₅ ^H	1300	1210	1080	1060	990	935	990	935	910	920	900	880
k ₅ ^{1H}	1550	1350	1200	1190	1050	1000	990	950	930	950	930	900

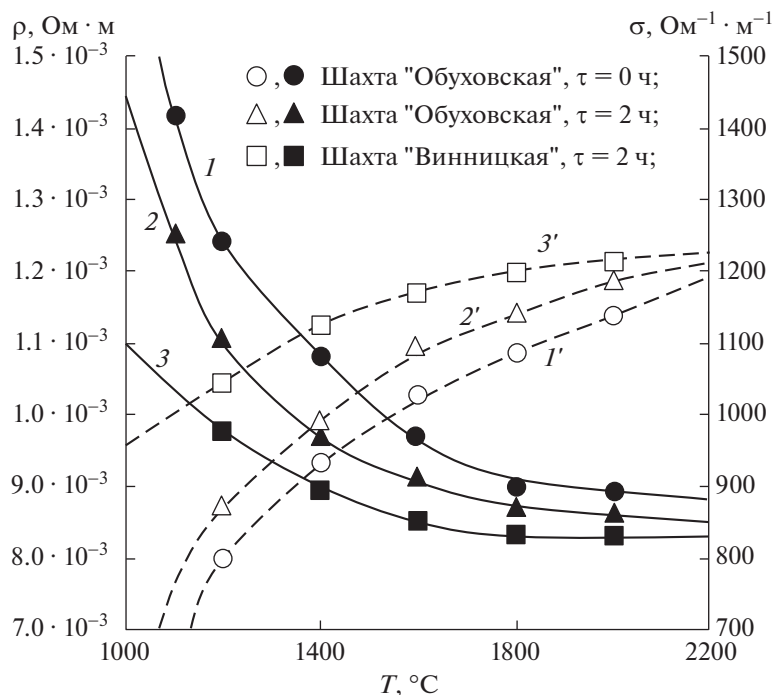


Рис. 1. Зависимость УЭС ρ (1–3) и удельной проводимости σ (1'–3') от температуры обработки.

эффективности организации производства термоантрацита целесообразно предусматривать технологические решения, обеспечивающие максимальную однородность по показателю УЭС. В [3] представлена информация по различным способам производства термоантрацита.

Полученные экспериментальные данные позволили построить математическую модель процесса термообработки антрацита в шахтной печи и разработать новые технологические режимы и системы загрузки, которые прошли испытания на промышленных шахтных печах в течение полного межремонтного цикла. На рис. 2 линии 2 и 3 обозначают влияние двух конкретных факторов на величину дисперсии УЭС. Полностью результаты промышленных испытаний представлены в табл. 5.

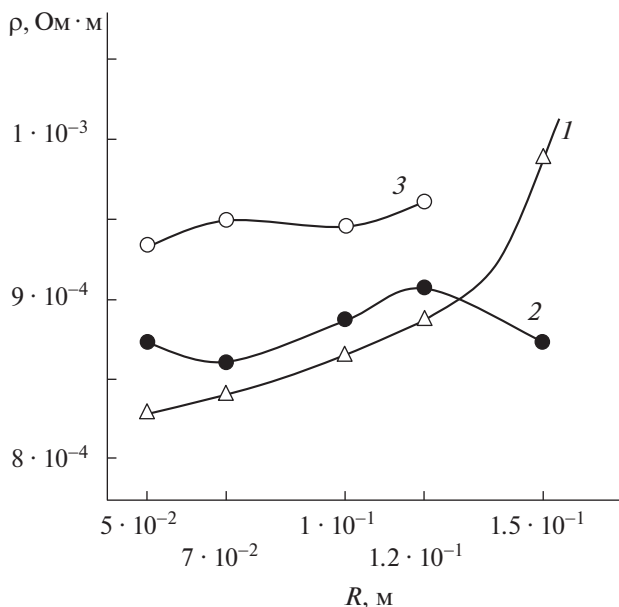


Рис. 2. Зависимость УЭС от линейного размера куска R : 1 – стандартная печь $8.35 \cdot 10^{-4} < \rho < 9.90 \cdot 10^{-4}$ Ом · м; 2 – новая система загрузки $8.63 \cdot 10^{-4} < \rho < 9.10 \cdot 10^{-4}$ Ом · м; 3 – дополнительно ограничена крупность $9.35 \cdot 10^{-4} < \rho < 9.63 \cdot 10^{-4}$ Ом · м.

При изготовлении высокоуглеродной продукции в качестве наполнителя наряду с нефтяным и каменноугольным коксом используются антрацит и продукты его переработки – прежде всего термоантрацит. При этом предъявляются повышенные требования по электропроводности, зольности и мехпрочности. Вторым обязательным компонентом изделия является связующее вещество – каменноугольный пек и подобные смолы, способные сообщать связность и пластифицируемость формующей массе, а также, при прочих условиях, отличающиеся повышенным выходом кокса в процессе обжига.

Для получения изделий максимально возможной плотности применяют наполнитель двух и трех гранулометрических классов, так чтобы меньший класс заполнял поры между частицами крупного класса. Для превращения связующего в кокс и формирования максимально плотного и бездефектного изделия его, после формования под давлением, подвергают обжигу. Возникающие при этом структуры представлены на рис. 3.

Таблица 5. Результаты промышленных испытаний

Печь	Потребление А за единицу, кг	Производство ТА за смену, кг	Относительный угар, %	Снижение относительного угара, %	Снижение расходного коэффициента, %	Номер печи
Стандартная	25400	17600	30.7	—	—	№3
Экспериментальная	17700	13300	24.8	20	7.6	№6
Стандартная	29400	19700	33.0	—	—	№3
Экспериментальная	21900	17500	20.0	39	12.7	№5
Стандартная	29900	19500	34.7	—	—	№2
Экспериментальная	21200	18600	12.3	64.7	26.8	№5

Широкое применение в термохимических процессах промышленных масштабов находят угольные электроды, например путем электролиза глинозема, растворенного в криолите, получают алюминий. Анодные электроды и катодные блоки работают при температурах порядка 950–1000°C, анодном токе 75000 А и напряжении 4–5 В. При экспериментальном моделировании производственной ситуации с помощью спрессованной засыпки мелкой фракции термоантрацита можно было наблюдать искрение и разогрев материала до красного свечения в местах контакта зерен наполнителя. Для оценки влияния неоднородности УЭС среды на показатели технологического процесса была построена математическая модель, учитывающая реальные условия распространения тока в электроугольном композите.

В случае неоднородной анизотропной среды закон Ома в дифференциальной форме имеет вид

$$j_i = \sigma_{ik} E_k$$

или

$$j_i \rho_{ik} = E_k,$$

где j_i – вектор плотности тока, E_k – напряженность электрического поля в среде, σ_{ik} – тензор удельной проводимости, ρ_{ik} – тензор удельного электросопротивления

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}(x, y, z), \quad \rho_{ik} = \rho_{ik}(x, y, z).$$

При условии стационарности процесса уравнение непрерывности принимает вид

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{\partial j_i}{\partial x_i} = 0.$$

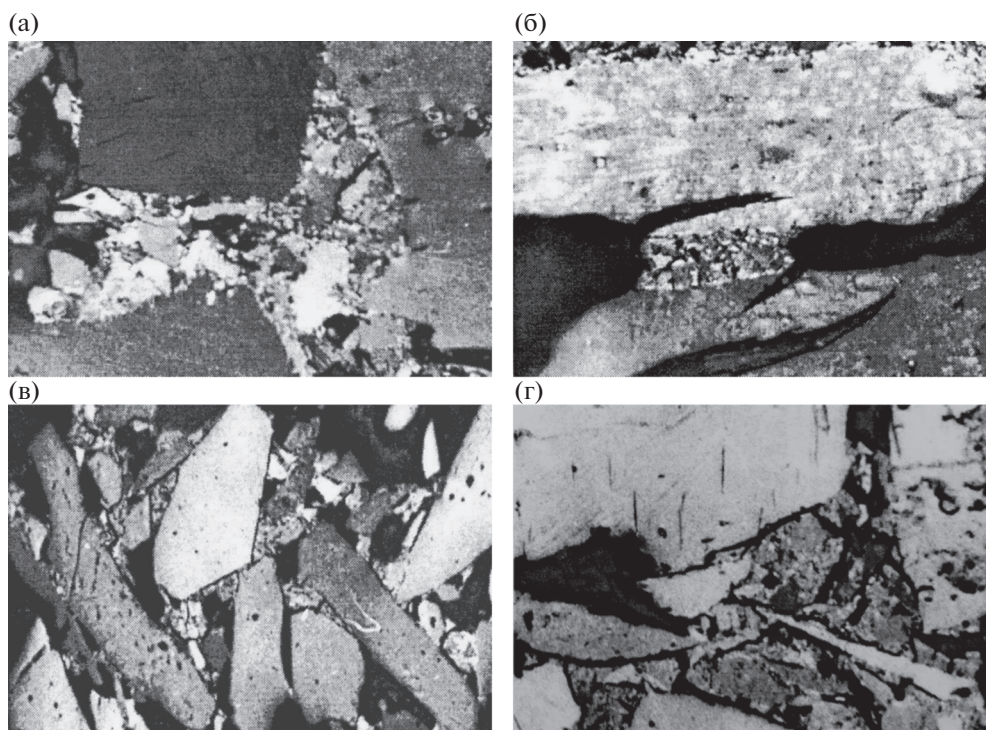


Рис. 3. Характер контактов антрацит-пек (а), (в) и термоантрацит-пек (б), (г).

Используя закон Ома, можно получить

$$\sigma_{ik} \frac{\partial E_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_i} E_k = 0.$$

Так как по условию задачи $\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_i} \neq 0$ — среда неоднородна, второе слагаемое также отлично от нуля:

$$\sigma_{ik} \frac{\partial E_k}{\partial x_i} = -\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_i} E_k \neq 0.$$

Рассмотрим вначале изотропную ситуацию:

$$\sigma_{ik} = \sigma(r) \delta_{ik},$$

где $\delta_{ik} = 0$, $i \neq k$ и $\delta_{ik} = 1$, $i = k$.

Тогда соотношение принимает вид

$$\sigma(r) \frac{\partial E_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma(r)}{\partial x_i} E_i = 0.$$

Воспользуемся одним из уравнений Максвелла:

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_i} = \frac{e \Delta n}{\epsilon_0},$$

где e — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, Δn — плотность носителей заряда.

В итоге получаем

$$E_i \frac{\partial \sigma(r)}{\partial x_i} + \frac{e \Delta n}{\epsilon_0} \sigma(r) = 0$$

или

$$\Delta n = -\frac{\epsilon_0 E_i}{e \sigma(r)} \frac{\partial \sigma(r)}{\partial x_i}.$$

Таким образом, наличие градиента $\sigma(r)$ в среде приводит к возникновению источников поля, т.е. перераспределению плотности носителей при протекании электрического тока под воздействием внешнего поля: $n(r) = n(x, y, z) = n_0 + \Delta n$. Неоднородность $\sigma(r)$ (или $\rho(r)$) создает неоднородное распределение плотности электрического заряда, которое, в свою очередь, создает тормозящие поля в местах повышенной проводимости и ускоряющее в местах повышенного сопротивления.

Рассмотрим следствия такого перераспределения токов. Оценим потери на джоулево тепло при протекании тока через неоднородное композиционное изделие по формуле

$$Q = \int_V j^2 \rho dv$$

и сравним со случаем однородного изделия

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q - Q_0 = \int_V dv [j^2 \rho - j_0^2 \rho_0] = \\ &= \int_V dv [(j_0 + \delta j)^2 (\rho_0 + \delta \rho) - j_0^2 \rho_0], \end{aligned}$$

где $j_0 = \frac{1}{V} \int_V dv j$, $\rho_0 = \frac{1}{V} \int_V dv \rho$.

Оставляя только четные степени флуктуаций, так как нечетные при усреднении по объему исчезают, получаем промежуточное выражение

$$\Delta Q = \int_V dv [\rho_0 \delta j^2 + 2 j_0 \delta j \delta \rho],$$

из которого, используя закон Ома в дифференциальной форме, получаем окончательно положительно определенное выражение

$$\Delta Q = \frac{1}{\rho_0^3} \int_V dv [\rho_0 \delta E + E_0 \delta \rho]^2 \geq 0.$$

Значение ΔQ оказывается нулевым только в очевидном случае $\delta \rho = 0$ и в случае $\delta j = 0$.

В условиях существенной неоднородности распределения ρ , когда в массиве проводника возникает сложное ветвление линий тока, суммарное выделение тепла в соответствии с законом Джоуля-Ленца распадается на сумму локальных тепловыделений, которые в итоге, в силу нелинейности процессов, дают большую величину по сравнению со случаем однородного проводника.

Для производств с высоким токопотреблением наличие флуктуаций УЭС приводит к дополнительным потерям энергии на джоулево тепло и, следовательно, снижает энергетический КПД технологического процесса.

ВЫВОДЫ

1. Эффективность использования угольных электродов на основе термоантрацитов в электрохимических технологиях определяется не только средним уровнем УЭС, но и величиной дисперсии УЭС. Для повышения эффективности и рентабельности химических производств необходимо использовать термоантрацит с минимальной дисперсией УЭС.

2. Существует возможность удешевления производства термоантрацита с одновременным уменьшением дисперсии по показателям УЭС.

3. Решающим условием термообработки, позволяющим одновременно снижать неоднородность свойств термоантрацитов и расходов при его производстве, является точная настройка технологических режимов в зависимости от основных параметров сырья — гранулометрического состава, УЭС природного антрацита, механической прочности образцов и тому подобных параметров, в зависимости от дальнейшего предназначения термоантрацитов, в том числе для производства углеграфитовых электродов высокого качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Посыльный В.Я., Мазалов Ю.Д.* Электросопротивление термообработанных антрацитов // ХТТ. 1980. № 1. С. 71.
2. *Посыльный В.Я., Безуглов А.М.* Влияние неоднородности термообработки на качество термоантрацита // ХТТ. 1988. № 2. С. 139.
3. *Скрипченко Г.Б., Селезнев А.Н., Пирогов В.И.* Структура и свойства термоантрацитов, полученных в промышленных условиях // ХТТ. 2010. № 6. С. 11.