

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

А. И. Левашова, А. В. Кравцов

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

**Издательство ТПУ  
Томск 2008**

УДК 669.013:621.3.036

Л 34

Л 34 Левашова А. И, Кравцов А. В.

Химическая технология углеродных материалов: Учебное пособие.  
– Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 112 с.

В учебном пособии рассмотрены направления использования различных видов углеграфитовых материалов, теоретические основы технологических процессов, необходимые для выбора конструкции основного оборудования. Дано описание конструкций основного оборудования электродных заводов и примеров его эксплуатации.

По основным темам приведены вопросы для контроля знаний.

Пособие подготовлено на кафедре химической технологии топлива, соответствует программе дисциплины и предназначено для студентов специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Института дистанционного образования.

УДК 669.013:621.3.036

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

#### Рецензенты

А. К. Головкин – зав. лабораторией углеводородов ИХН СО РАН, доктор химических наук;

В. В. Коробочкин – зав. кафедрой ОХТ ТПУ, доктор технических наук.

© Томский политехнический университет, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Лекционный курс «Химическая технология углеродных материалов» (ХТУМ) является продолжением дисциплины «Химическая технология топлива и углеродных материалов». В нем рассматриваются способы и направления дальнейшей переработки горючих ископаемых (ГИ). Поскольку основным сырьем для изучаемых процессов, как будет подробно рассмотрено в дальнейшем, являются продукты термической переработки ГИ: кокс (каменноугольный, нефтяной) и связующие: каменноугольный пек, смолы и т. д.

В дисциплине ХТУМ рассмотрено и другое направление переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ) – технология конструкционных материалов на основе углерода. Получение таких материалов является перспективным направлением технологии ТГИ.

Основные тенденции развития современной техники характеризуются интенсификацией использования материалов: увеличением температур эксплуатации, качественным и количественным ростом удельных механических, электрических и тепловых нагрузок.

В создании новых материалов для указанных целей важное место занимают исследования и разработки композиций на основе углерода, объединяемых общим названием «углеграфитовые материалы».

## 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние 40–50 лет широкое применение в металлургии, химии, энергетике (особенно атомной), машиностроении и т. д. находят различные углеграфитовые материалы.

Использование углеродных материалов (УГМ) началось 200 лет назад, и оно было связано с начавшейся на Западе промышленной революцией. Развитие электротехники потребовало создания материалов из углерода. Первое применение угольных электродов из спрессованной и обожженной смеси порошкового древесного угля со смолой для создания электрической дуги можно считать началом производства УГМ. Электрическая дуга была впервые обнаружена русским физиком академиком В. В. Петровым в 1802 г. Петров также положил начало применению электрической дуги и в металлургических процессах. Впервые практическое использование электрической дуги в целях освещения было предложено известным русским электротехником П. Н. Яблочковым в электрической свече, изобретенной в 1876 г. В 1846 г. был запатентован процесс производства угольных электродов из порошкового кокса и сахара. Обожженные электроды подвергались дальнейшей пропитке концентрированным раствором сахара и повторному обжигу. Сто лет спустя этот режим был повторен для получения высокоплотных УГМ.

В России производство УГМ впервые было организовано в 1878 г. в г. Кинешме русским изобретателем А. И. Бюксеймейстером. Это время соответствует началу промышленного производства электроугольных изделий на Западе. В 1880 г. А. И. Бюксеймейстером было начато изготовление угольных электродов для электрических свечей П. Н. Яблочкова. А. И. Бюксеймейстером и Ф. Каре были предложены основные операции производства УГМ: прокаливание, измельчение, смешение, прессование и обжиг. В дальнейшем А. И. Бюксеймейстер получил путем обугливания одного из видов морской травы угольное волокно для ламп накаливания и явился, таким образом, одним из родоначальников развития исследований и производства углеграфитовых волокон.

Получение искусственного графита нагреванием до высоких температур различных углеродистых веществ относится к 1893–1896 гг. Впервые графитацию угольных электродов предложил Дж. Кастнер (США, 1893 г.), однако он не разработал технику графитации, а ограничился предложением нагревать угольные стержни, зажимая их между токопроводящими электродами, по которым проходит электрический ток. Первые промышленные печи по графитации были сконструированы

ны во Франции в 1893–1895 гг. Это были дуговые печи непрерывного действия для графитации угольных стержней небольшого диаметра. В замкнутом пространстве между двумя электродами зажигалась электрическая дуга, через которую протягивались графитируемые изделия. Непрактичность печей данного типа очевидна, поэтому они не получили промышленного развития. А. Ачесон (США, 1896 г.) нашел более эффективный способ графитации, применяя нагревание током, протекающим через обрабатываемый материал. Им же предложена конструкция печи, позволяющая одновременно графитировать большие массы материалов разнообразных форм и размеров. Способ, разработанный А. Ачесоном, используется практически во всех странах мира. С этого времени техника его метода почти не претерпела изменений, увеличились только размеры печей, возросли мощности питающих трансформаторов.

В первой половине XX в. основным потребителем УГМ являлась электротехника. Было освоено производство угольных блоков и электродных масс для сталелитейной и алюминиевой промышленности, угольных и графитированных электродов различного назначения, электрошетонок для двигателей и генераторов. Выпускались также УГМ иного назначения: огнеупорные изделия, конструкционные материалы, антифрикционные изделия, ядерный графит.

С конца 60-х гг. в ряде производств начали использовать изделия из углеродистого волокна. Углеродистые волокна, пропитанные термостойкими эпоксидными и полиамидными смолами (углепластики), находят широкое применение для изготовления космической, авиационной техники и в автомобильной промышленности. Обладая высокой механической прочностью, близкой к прочности стальных нитей, и малой плотностью, углепластики позволяют уменьшить вес изделия, улучшив тем самым его технико-экономические показатели.

С конца XX в. интенсивно развиваются технологии углеродных материалов, связанные с переходом от макрообъектов к частицам нанометрового размера (1–10 нм), которые качественно изменяют физико-химические свойства, как отдельных соединений, так и получаемых на их основе систем. В результате влияния поверхностных атомов электронное строение и определяемые им электрические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства наночастицы значительно отличаются от соответствующих характеристик ее объемного аналога. К таким материалам относятся нанографиты, однослойные углеродные нанотрубки и т. п.

## 2. СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И СТРУКТУРА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства любого вещества определяются его химическим составом, строением молекул и кристаллической решетки. Чтобы понять его свойства, необходимо разобраться в его строении. Изучаемые УГМ по структуре приближаются к графиту, поэтому рассмотрим структуру и свойства простых веществ углерода, и в особенности графита.

Углерод в периодической системе Д. И. Менделеева расположен в четвертой группе, его порядковый номер равен шести, а атомная масса составляет 12,011. В нейтральном атоме углерода распределение шести электронов представляется конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^2$ . В этом состоянии атом углерода является двухвалентным. Возможно и другое распределение:  $1s^2 2s^1 2p^3$ , в котором углерод четырехвалентен благодаря перестройке внешних  $s$  и  $p$  молекулярных орбиталей, так называемой гибридизации.

В случае смешения одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей ( $sp^3$ -гибридизация) атом углерода может быть описан тетрагональной моделью, предложенной в 1874 г. Атом углерода в этом случае расположен в центре тетраэдра, а молекулярные орбитали направлены от центра к вершинам тетраэдра. Углерод с такой валентностью присутствует, например, в метане, этане и других предельных углеводородах.

В непредельных органических соединениях с двойной связью, в ароматических соединениях атомы углерода находятся в другом валентном состоянии. Из опыта известно, что в этих веществах атом углерода имеет только три равноценные валентности, расположенные в одной плоскости  $xy$  и направленные под углом  $120^\circ$  друг к другу. Три равноценные валентности образуются от смешения двух  $p$ - и одного  $s$ -электрона. Четвертый валентный электрон называют  $p$ -электроном. Его гантелеобразное электронное облако вытянуто вдоль направления  $z$ , перпендикулярного плоскости  $xy$ , в которой расположены электронные облака трех гибридных электронов (тригональная модель).

Наконец, диагональная модель описывает состояние атома углерода при  $sp$ -гибридизации. Два гибридных электронных облака имеют вид двух несимметричных гантелей, развернутых друг относительно друга на  $180^\circ$ . Электронные облака оставшихся двух  $p$ -электронов вытянуты вдоль двух других осей координат. Эти электроны участвуют в образовании двух  $\pi$ -связей. Углеродный атом с таким валентным состоянием присутствует, например, в молекуле ацетилена, синильной кислоты и других соединений с тройной связью (см. рис. 2.1).

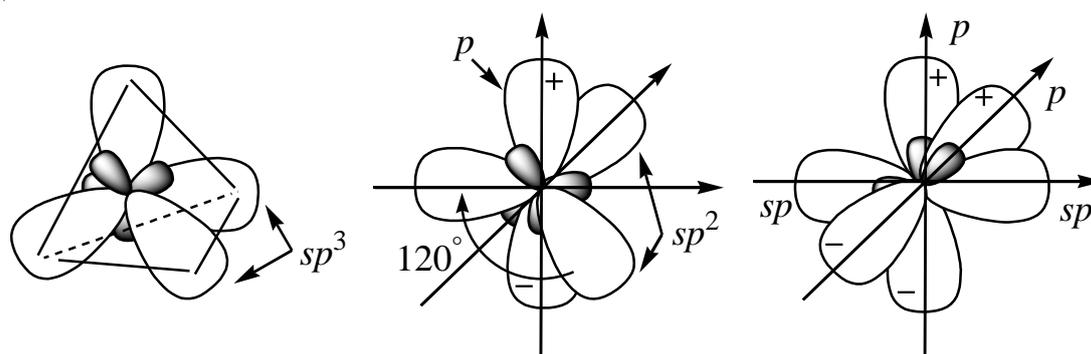


Рис. 2.1. Структура аллотропных модификаций углерода

Особенности валентного состояния углерода определяют разновидности кристаллической решетки простого вещества, поскольку в нем, как в любом химическом соединении, нет изолированных атомов углерода, все они соединены друг с другом химическими связями.

1. Атомы углерода, находясь в  $sp^3$ -гибридном состоянии (метан, этан и другие предельные соединения), могут образовывать друг с другом тетраэдрические  $\sigma$ -связи, и в этом случае возникает структура алмазного типа. Из-за наличия в решетке непрерывной трехмерной сетки жестких ковалентных связей алмаз является самым твердым веществом, найденным в природе.

2. Атомы углерода, находясь в  $sp^2$ -гибридном состоянии, образуют слоистые структуры (например, графит). Основной структурной единицей последних является слой атомов углерода, составленный из шестиугольных колец.

3. Углерод в  $sp$ -валентном состоянии был получен советскими исследователями в конце 60-х гг. и назван «карбином». Его структуру представляют цепочки из атомов углерода ( $-C\equiv C-$  или  $=C=C=$ ), слабо связанные друг с другом. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами.

4. Еще одна модификация углерода была обнаружена совсем недавно (в начале 90-х гг.). В ней углерод находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии и образует шарообразные молекулы различного размера, т. н. фуллерены.

Таким образом, углерод обладает свойством аллотропии. Наибольший интерес для технологии УГМ представляет аллотропная модификация углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии – графит, фуллерены.

## 2.1. Кристаллическая решетка и свойства графита

Кристаллическая решетка графита состоит из слоев атомов углерода, содержащих шестиугольные кольца. Ближайшее расстояние между атомами углерода, равное стороне шестиугольника, составляет 0,142 нм. Однако атомы углерода в слое связаны между собой не только  $\sigma$ -связями. Дополнительные связи образуются четвертыми валентными электронами атомов углерода ( $p$ -электроны дают  $\pi$ -связи). Как и в молекуле бензола, в графитовом слое благодаря эффекту сопряжения происходит объединение  $\pi$ -электронов в слое, что придает его электрическим и оптическим свойствам металлический характер. Большая подвижность  $\pi$ -электронов обуславливает высокую электропроводность графита в направлении слоев. Этим объясняют характерный металлический блеск графита. Энергия связи атомов в слое составляет 167,6 кДж/моль при 1391 К (1118 °С). Энергия связи между слоями равняется 16,75 Дж/моль при 288 К (15 °С). Таким образом, отдельные слои могут легко откалываться (отслаиваться) от кристалла графита, что широко используется при создании антифрикционных изделий из графита. Слоистая структура обуславливает анизотропию свойств графита. Анизотропия – свойство вещества иметь разные значения физического параметра в разных направлениях. Например, электропроводность и теплопроводность вдоль слоев выше, чем в перпендикулярном направлении.

*Гексагональная структура.* Гексагональная структура наиболее распространена и хорошо изучена. Она представляет собой решетку, в которой углеродные атомы в каждой плоскости лежат над и под центрами правильных шестиугольников, находящихся в ниже и выше расположенных плоскостях, т. е. один слой непосредственно расположен над соседними, сдвинут в горизонтальном направлении на величину  $\Delta$ , равную расстоянию между атомами в слое (1,417 Å). Весь кристалл описывается последовательностью трансляций (сдвигов)  $+\Delta$ ,  $-\Delta$ ,  $+\Delta$  и т. д. Таким образом, положение каждого третьего слоя повторяет положение первого. Элементарная кристаллическая ячейка представляет собой прямоугольную призму, в основании которой лежит ромб. Сторона ромба  $a=2,456$  Å, высота между слоями  $c=3,354$  Å.

*Ромбоэдрическая структура.* Как и предыдущая данная структура состоит из таких же графитовых слоев, но в отличие от гексагональной структуры каждый слой сдвинут относительно предыдущего на величину  $\Delta=1,417$  Å одного и того же знака. Из-за этого каждый четвертый слой повторяет первый, и сама структура является не двух-, а трехслойной. Ромбоэдрическая структура менее устойчива, чем гексагональная, и переходит в нее при повышении температуры (2200–

–3030 °C). В природном графите она может достигать до 20 %, в искусственном – практически отсутствует. Размол, и в особенности растирание, приводит к увеличению ее содержания.

## 2.2. Виды дефектов кристаллической решетки

Возникновение дефектов кристаллической решетки графита обусловлено несколькими причинами. В качестве примера ниже приведены две из них.

- Дефекты в упаковке слоев в результате нарушений в закономерностях их чередования. В искусственных графитах часто встречается турбостратная структура, в которой пакеты параллельных слоев кристаллов графита ориентированы по отношению друг к другу под разными углами. При этом увеличивается межплоскостное расстояние до 3,45Å.

- Дефекты в связях решетки графита: незаполненность части углов шестигранников графита; межузельные атомы; внедрение гетероатомов в межслоевое пространство и в вакантные узлы в решетках.

Естественно, что подобные дефекты неблагоприятно влияют на специфические свойства графита, увеличивая его электрическое сопротивление, ухудшая механические свойства, нарушая анизотропию, способствуя формированию пористой структуры материала.

## 2.3. Свойства углеграфитовых материалов

Свойства УГМ характеризуются анизотропией, обусловленной слоистой структурой искусственного графита и анизометрией частиц исходных углеродистых веществ (исключая технический углерод). При формовании (прессовании) происходит преимущественная ориентация углеродистых частиц, в результате после термической обработки изделия приобретают различные свойства в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси прессования. Поэтому, характеризуя УГМ, часто приводят два значения свойств во взаимно перпендикулярных направлениях: перпендикулярно оси и параллельно оси.

### *Физические свойства*

К физическим свойствам относят плотность, пористость, проницаемость, электропроводимость и т. д.

- *Плотность.* Плотность идеального графита, рассчитанная по данным рентгенографического анализа, равна 2265 кг/м<sup>3</sup>. Однако из-за нарушений структуры плотность природных, а тем более искусствен-

ных графитов имеет меньшее значение. Для различных видов искусственного графита она составляет 2160–2230 кг/м<sup>3</sup>.

• *Пористость*. Пористость характерна для всех видов УГМ. Эксплуатационные свойства УГМ непосредственно связаны с характером пористости и размером пор (%).

Графитированные материалы	20–30
Обожженные материалы	14–25
Высокопористые (теплозащитные) материалы до	80–85
Высокоплотные материалы	10–12
Пирографит	2–3

Свойства монокристалла принято рассматривать относительно главных кристаллографических направлений: параллельно и перпендикулярно гексагональной оси кристалла графита.

При формировании твердого пористого тела образующиеся пустоты могут быть изолированы друг от друга и не связаны с поверхностью; такие поры называются недоступными. Поры, имеющие выход на поверхность твердого тела, но не связанные друг с другом, называются тупиковыми. Под канальными или транспортными порами подразумеваются поры, имеющие связь между собой и с поверхностью твердого тела. По этим порам происходит массоперенос вещества в пористом теле (фильтрация, диффузия). Средний радиус преобладающих пор: нижний предел составляет 1,7–2,5 мкм (мелкозернистый графит); верхний предел отвечает 8,9–11,2 мкм (крупнозернистый графит).

• *Проницаемость*. Важной характеристикой структуры пор и свойством конструкционного углеродного материала является проницаемость. Проницаемость пористого тела по отношению к жидкости или газу характеризуют коэффициентом проницаемости  $B$ , имеющим размерность квадрата площади и зависящим только от свойств пористого тела, или коэффициентом фильтрации  $k_f$ , см<sup>2</sup>/с. Коэффициент фильтрации зависит от свойств как пористого тела, так и фильтрующей среды. Обычно предпочитают пользоваться коэффициентом проницаемости, однако ввиду того, что вязкости газов, с которыми чаще всего приходится иметь дело, близки между собой, для сравнительных данных можно использовать  $k_f$ , определение которых в ряде случаев представляется предпочтительным. Среднее значение  $k_f$  укладывается в интервал 1–2,5 см<sup>2</sup>/с. Увеличению проницаемости способствует образование трещин на различных этапах обработки УГМ, в особенности из-за усадки изделий при обжиге и графитации. Чем равномернее гранулометрический состав сырья, чем строже выдерживается режим нагревания, тем меньше образуются трещины. Уменьшить проницаемость УГМ можно многократной пропиткой и обжигом.

• *Электропроводимость* аллотропных соединений значительно различается по абсолютной величине. Алмаз – диэлектрик, его электропроводность одинакова по всем направлениям кристалла (за счет четырех равноценных  $\sigma$ -связей). Графит – проводник металлического типа в направлении, параллельном слоям (за счет  $\pi$ -электронного облака). В направлении, перпендикулярном слоям, графит – полупроводник. Электропроводность графита в направлении, параллельном слоям, на два-три порядка выше таковой в перпендикулярном направлении.

В поликристаллических углеродных материалах (УМ) общая проводимость определяется двумя составляющими:

- электропроводностью кристаллов (по металлическому типу);
- электропроводностью аморфного углерода (полупроводник).

Поэтому у многих УМ экстремальная зависимость электропроводности от температуры: электропроводность полупроводника с увеличением температуры падает, а металла – растет. Существует минимум температурной зависимости сопротивления, его положение смещается в область более низких температур при совершенствовании кристаллической структуры образца. Например, для обожженных материалов до 2000 °С удельное сопротивление уменьшается. Такая же зависимость сохраняется и для графитированных материалов до 400–600 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к обратному эффекту.

Углеродные материалы, полученные на основе нефтяных коксов, имеют удельное электрическое сопротивление от 7 до 100 мкОм·м: минимальные значения имеют графитированные материалы, а максимальные – обожженные. Электропроводность УГМ анизотропна. В материалах, полученных прессованием, она выше в направлении, перпендикулярном направлению наложения давления. Коэффициент анизотропии колеблется в пределах от 1,2 до 2 и увеличивается с уменьшением дисперсности частиц углеродистого вещества.

Дефекты микроструктуры и макроструктурные недостатки (например, пористость) приводят к увеличению удельного электросопротивления. Электросопротивление обожженных УМ уменьшается при увеличении температуры, т. е. температурная зависимость имеет отрицательный температурный коэффициент. Удельное электрическое сопротивление графитированных материалов минимально в интервале температур 300–1300 К. При этом у более совершенных графитов минимум на температурной зависимости электросопротивления появляется при более низких температурах указанного интервала. Минимум в температурной зависимости удельного электросопротивления УМ обусловлен взаимодействием двух факторов: падением электросопротивления аморфного углерода, который обладает полупроводниковыми свойствами, и ростом электросопротивления упорядоченного (кристалличе-

ского) углерода, обладающего свойствами полуметалла. В процессе термообработки количество аморфного углерода уменьшается, в результате чего графит приобретает свойства полуметалла, поэтому минимум удельного электросопротивления сдвигается в сторону более низких температур.

- *Теплопроводность.* Она определяется тепловыми колебаниями решетки монокристалла. Теплопроводность УМ может изменяться в очень широком диапазоне, что позволяет применять их в различных отраслях промышленности. Достаточно сказать, что теплопроводность отдельных видов материалов может различаться более чем в 10000 раз, поэтому УМ с успехом применяются в технике и в качестве отличных проводников тепла, и в качестве теплоизоляторов. Теплопроводность графитированных материалов значительно выше неграфитированных, с повышением температуры для графитированных материалов она снижается, неграфитированных – слабо возрастает. Для УГМ характерна анизотропия свойств теплопроводности.

- *Теплоемкость.* Теплоемкость углеграфитовых материалов мало зависит от условия их получения. Теплоемкость увеличивается с повышением температуры, а затем стремится к постоянной величине, установленной законом П. Дюлонга и Пти де ла Круа.

- *Линейное расширение.* Оно определяет стойкость материала к тепловому удару. Углеграфитовые материалы обладают анизотропией линейного расширения, которое в параллельном направлении меньше, чем в перпендикулярном. Для большинства УГМ среднее значение коэффициента линейного расширения в интервале 300–1800 °С составляет  $5,3 \cdot 10^{-6}$  1/К и может различаться не более чем на 15 %. Для отожженных материалов этот коэффициент несколько выше. Линейное расширение УГМ зависит от природы исходных твердых углеродистых веществ и температуры их прокаливания.

- *Влияние нейтронного облучения на свойства графита.* Радиоактивное излучение резко изменяет кристаллическую структуру графита: увеличивается расстояние между базисными плоскостями, растет общий объем материала, снижается электро- и теплопроводность. При термической обработке первоначальные свойства графита возвращаются.

### *Механические свойства*

Механические свойства включают в себя прочность, модуль упругости, трение.

- *Прочность.* УГМ обладают анизотропией прочности. Прочность материалов возрастает при повышении дисперсности исходных углеродистых материалов, достигая 100 МПа (при сжатии). Но с увеличением

зерна (до определенных размеров зерна) в большей мере уменьшается модуль упругости и увеличивается теплопроводность, а следовательно и термостойкость заготовок. Обожженные материалы имеют прочность более высокую, чем графитированные. С увеличением температуры до 2400–2600 °С прочность УГМ возрастает в 1,5–2,5 раза, а затем снижается и достигает при 3000 °С тех же значений, что и при 20 °С.

• *Модуль упругости.* УГМ относят к неупругим материалам. При наложении напряжения происходит хрупкое разрушение после небольшой упругой деформации. Модуль упругости УГМ при растяжении находится в пределах 2,5–15 ГПа. С повышением температуры для большинства УГМ модуль упругости увеличивается (в 1,6 раза в интервале температур 2000–2500 °С). Графит является одним из наиболее термостойких материалов ввиду сравнительно большой прочности при высоких температурах, малого модуля упругости и теплового расширения в сочетании с высокой теплопроводностью.

• *Трение.* Графит обладает высокими смазывающими свойствами, обусловленными его слоистой структурой и малыми силами связи между слоями. Хорошие антифрикционные свойства графита объясняются образованием на его скользящих поверхностях защитного слоя, обладающего высокой адгезией к различным материалам. Кроме того, адсорбированные на поверхности графита газы и пары снижают коэффициент трения. Коэффициент трения для обожженных материалов составляет величину  $k_{тр}=0,03–0,05$  (при 10 м/с). Коэффициент трения зависит не только от характера трущихся поверхностей, но и от температуры, скорости скольжения среды. С повышением температуры коэффициент трения снижается. Для повышения износостойкости углеграфитовые материалы пропитываются металлами и некоторыми неметаллическими соединениями типа фосфора.

### *Химические свойства*

Все УГМ содержат минеральные примеси и серу. Их количество зависит от содержания золы и серы в углеродистых веществах, используемых в качестве сырья, а также от температуры обработки УГМ. Максимальной зольностью обладают материалы, полученные на основе антрацитов (4–8 %); минимальной – из малозольных нефтяных и пековых коксов и технического углерода. В графитированных материалах зольность не превышает 1 %. Графит является достаточно инертным материалом. Так, он принимает участие в реакциях окисления, образования карбидов при взаимодействии с металлами и с некоторыми неметаллами.

Известно, что в окислительных средах графиты стойки при относительно низких температурах, но при высоких температурах они вступают в реакции сравнительно легко. В зависимости от среды температура начала заметного взаимодействия с графитом может существенно меняться. Так например, реакция с кислородом воздуха начинается при 400 °С, а с CO<sub>2</sub> – при температуре 500 °С, причем ниже этой температуры взаимодействие происходит с такой скоростью, что потери графита составляют около 0,1 % за 20 лет. Диапазоны рабочих температур: ядерные реакторы – до 600 °С, антифрикционные материалы – 200–600 °С, в химических реакторах, кроме высоких температур, имеет место еще и длительное взаимодействие с агрессивными средами.

С увеличением упорядоченности кристаллической структуры графита повышается температура начала реакции и уменьшается скорость реакции. При 600 °С стойкость пирографита к окислению в пятнадцать–восемнадцать раз выше стойкости обычного графита. Катализаторами процесса окисления могут быть примеси, особенно железа, ванадия, натрия. Повышение стойкости графита к окислению предусматривает введение в него некоторых элементов, например кремния, фосфора и др. Резко (на один порядок) снижает скорость окисления добавка хлора в количестве 1–1,5 % к кислороду. С повышением температуры скорость окисления повышается.

Углерод образует с металлами различные карбиды. Карбиды (Si, Zr) приводят к интенсификации процесса графитации. Для реакторного графита необходима высокая степень чистоты, что ограничивает присутствие в нем примесей.

*Поведение УГМ в агрессивных средах.* Углеродные материалы устойчивы в среде жидких углеводородов. Стеклоуглерод практически не реагирует с кислотами и их смесями, не взаимодействует с расплавами фторидов, сульфидов, металлов III группы. Пирографит проявляет свойства, близкие свойствам стеклоуглерода. Скорость разрушения материала существенно зависит от различных пропиток и добавок, а также от термообработки исходного сырья и способа получения материала.

*Межслойные соединения углерода.* Атомы некоторых элементов (щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия, галогенов и др.) способны внедряться между углеродными слоями, что приводит к деформации кристаллической решетки, «разбуханию» и разрушению материала.

### 3. ВИДЫ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Все электродные и электроугольные материалы в основе своей содержат углерод, свойства которого позволяют применять его для изготовления широкого ассортимента изделий, из которых почти каждый вид обладает специфическими свойствами. Хорошие электроконтактные и электрофизические характеристики; химическая инертность, большая удельная поверхность, малая плотность; высокие прочность и модуль упругости; возможность широкого диапазона изменения электрического сопротивления – далеко не полный перечень уникальных свойств, которые делают углеграфитовые материалы незаменимыми во многих областях науки и техники.

Все виды УГМ делятся на следующие классы:

- электродные изделия;
- огнеупорные материалы;
- химически стойкие изделия (конструкционные материалы);
- электроугольные изделия;
- антифрикционные изделия;
- графитированные блоки и детали для атомной энергетики;
- углеродистые массы и пасты;
- углеродные волокна и углепластики;
- углеродные наноматериалы.

#### 3.1. Электродные изделия

С помощью электродов в рабочую зону аппаратов подводится электрический ток для осуществления электрохимических процессов. К таким аппаратам относятся электролизеры, электрические и дуговые печи. Углеграфитовые электроды используются в алюминиевой, химической, сталеплавильной и других отраслях промышленности. Они применяются в производстве ферросплавов, цветных металлов, искусственных абразивов, карбида кальция, фосфора, хлора, каустической соды и др.

Электродные материалы делятся на четыре типа, в зависимости от исходного сырья: *угольные* – антрацит; *коксовые* – малозольный кокс; *графитовые* – графит (естественный, искусственный, пропитанный смолами; измельченный, пропитанный фенолформальдегидной смолой); *графитированные* – малозольные коксы с дальнейшей графитацией. Сравнительная характеристика угольных и графитированных электродов приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

## Основные свойства электродов

Показатели	Угольные электроды	Графитированные электроды
Зольность, %	0,2–0,5	0,05–0,10
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1900–2050	2200–2250
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · м	30–80	7–15
Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/м · К	4,2–8,4	122–210

Основной характеристикой является теплопроводность. Стоимость графитированных электродов выше, но расход в два–три раза ниже, т. к. выше допустимая сила тока. Графит хорошо поддается обработке. Ему свойственна высокая теплопроводность, низкий коэффициент линейного расширения, стойкость к колебаниям температуры, химическая стойкость, способность не адсорбировать на своей поверхности накипь и другие загрязнения.

Основным видом катодной продукции являются:

- катодные блоки, из которых выкладываются подина и боковые стенки электролизеров, используемых для электролиза оксида алюминия;
- графитированные аноды, применяемые для получения хлора, каустической соды при электролизе водных растворов хлорида натрия, которые должны обладать максимальной электропроводностью. В процессе электролиза аноды постоянно разрушаются, окисляясь кислородом, который образуется при разряде ОН<sup>-</sup>-ионов на поверхности анодов. Для повышения стойкости анодов стремятся снизить их пористость. Обожженные аноды пропитывают каменноугольным пеком, затем снова обжигают и графитируют, а перед установкой в электролизер пропитывают специальными составами.

## 3.2. Огнеупорные материалы

Углеродистые материалы используются в строительстве различных типов печей, где они заменяют применявшиеся ранее различные огнеупорные материалы. При высоких температурах (выше 2000 °С) углеродистые материалы, в силу их специфических свойств и относительно низкой стоимости, незаменимы при строительстве электрических печей. Огнеупорные материалы применяются в доменных печах для футеровки *лещади* и *горна*. Из огнеупорных материалов изготавливаются

*тигли, ложечки, изложницы* для плавки сверхчистых металлов; графитовые *пресс-формы*; формы для литья больших слитков углеродистых легированных сталей.

Особым и довольно распространенным видом огнеупоров являются так называемые «смолопропитанные огнеупоры». Доломитовые, алюмосиликатные и некоторые другие огнеупоры пропитывают смолами или пеками. При их обжиге образуется защитная пленка графита, которая улучшает свойства изделий. Такие материалы приобретают дополнительные свойства: более высокую теплопроводность (съем тепла); противостояние агрессивному действию чугуна и шлаков, в результате чего чугун не просачивается через кладку печи; механическую прочность при истирании.

### 3.3. Химически стойкие изделия

Сочетание высокой теплопроводности, превосходной коррозионной стойкости и малого теплового расширения делает графит хорошим конструкционным материалом для изготовления теплообменной аппаратуры. В настоящее время теплообменная аппаратура из графита успешно применяется в большинстве производств с агрессивными средами: нагреватели; конденсаторы; испарители; холодильники для производства соляной кислоты, гипохлорита натрия, уксусной кислоты; в процессах хлорирования ароматических и алифатических углеводородов и т. д. Для усиления свойств графита его пропитывают синтетическими смолами и получают композиты.

В качестве конструкционных материалов используются угольные и графитовые плитки для футеровки аппаратов – травильных варочных котлов. Пористые углеграфитовые материалы применяются для фильтрации газов и жидкостей, при перемешивании жидкостей и газов с использованием барботеров. Барботеры и фильтры, изготовленные из углеграфитовых материалов, хорошо очищаются от загрязнений.

### 3.4. Электроугольные изделия

В отличие от электродных электроугольные изделия являются более мелкими: щетки в контактах электрических машин; осветительные угли в буровых лампах; угли в спектральном анализе; элементные угли; магнитофонные порошки.

Щетки для электрических машин представляют собой внешние элементы скользящих контактов, выполненные из различных углеродистых материалов, графита и металлических порошков. Производят угольно-графитовые, графитовые и металлографитовые щетки. Уголь-

но-графитовые щетки изготавливают из смеси кокса, технического углерода, графита и связующих материалов; графитовые – главным образом из натурального графита и связующих. В обоих случаях процесс получения щеток заканчивается обжигом. Электрографитированные щетки отличаются от ранее описанных тем, что они подвергаются термической обработке при температуре около 2500 °С. Металлографитовые щетки изготавливаются с добавлением металлических порошков (медных, оловянных).

Осветительные угли используются в лампах, работающих с простой электрической дугой, пламенной дугой и дугой интенсивного горения. Они применяются в кинопромышленности при съемке и демонстрации фильмов, в специальных прожекторных установках, в дуговых лампах микроскопов, осциллографов и при проведении спектральных анализов. Осветительные угли изготавливают из чистых углеродистых материалов (технического углерода, кокса, графита), зольность их не должна превышать 1 %.

### 3.5. Антифрикционные изделия

Графит обладает свойством самосмазываемости. Способность графита в паре с металлом обеспечивать малый износ и низкий коэффициент трения без применения дополнительной смазки используется в производстве углеграфитовых антифрикционных материалов. При работе пары графит–металл на поверхности металла образуется тонкая пленка ориентированных кристаллов графита, которая обеспечивает устойчивый режим скольжения. Углеграфитовые антифрикционные изделия применяются в качестве вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок, поршневых колец, уплотнений в различных механизмах. Эти изделия способны работать в широком интервале температур (от –200 до +2100 °С), при высоких скоростях скольжения (до 100 м/с) в агрессивных средах.

Хорошие антифрикционные свойства обусловлены слоистой структурой углерода и малыми величинами связи между графитовыми слоями, т. е. взаимным скольжением.

### 3.6. Графитовые материалы для атомной энергетики

Углеграфитовые материалы используются в ядерных реакторах в качестве замедлителей и отражателей нейтронов в активной зоне реактора. В процессе деления ядер урана поглощаются медленные нейтроны и выделяются быстрые. Чтобы процесс деления протекал эффективно, необходимо выделяющиеся быстрые нейтроны превращать в медлен-

ные, при этом не должно происходить потери нейтронов. Из четырех видов замедлителей – простая вода, тяжелая вода, бериллий и графит – последний является одним из подходящих замедлителей. Он практически не поглощает тепловые нейтроны. Однако он должен содержать минимальные количества минеральных примесей, которые способны поглощать нейтроны. Реакторные графиты подвергаются сложному рафинированию, и зольность их не должна превышать тысячных долей процента (во избежание захвата нейтронов примесями).

### 3.7. Углеродные массы и пасты

Углеродные массы и пасты используют в *самоспекающихся* электродах (электродная и анодная масса), они служат для заполнения швов между углеграфитовыми блоками при кладке и футеровке печей, а также для набивки *подин* электролизеров и печей. Самоспекающийся электрод представляет собой металлический кожух, заполненный электродной массой. Под действием высокой температуры масса спекается, приобретая свойства угольных электродов. Масса должна быть достаточно пластичной при температуре около 200 °С, чтобы равномерно заполнять пространство внутри металлического кожуха.

Электродная масса применяется в производстве алюминия, ферросплавов, карбида кальция, фосфора, абразивных материалов. Электродная (анодная) масса, применяемая при производстве алюминия, должна содержать менее 1 % золы. В настоящее время более целесообразно в производстве алюминия использовать спрессованные и обожженные электроды. Однако на большинстве действующих алюминиевых заводах используют электролизеры с самоспекающимися электродами. Переход на обожженные электроды связан с большими капитальными затратами (полная замена всех электролизеров).

Алюминиевая промышленность является крупнейшим потребителем электродной массы. На одну тонну алюминия приходится значительное количество анодной массы. По этой причине производство электродных и анодных масс возрастает с каждым годом и составляет несколько сотен тысяч тонн.

### 3.8. Углеродные волокна и углепластики

К углеродным волокнам и углепластикам относятся продукты термической переработки полимерных волокон, волокнистых материалов, сетчатых полимеров.

*Углеродные волокна.* Независимо от метода получения углеродных волокон форму изделия придают на стадии предварительной обра-

ботки, при пиролизе эта форма уже не изменяется. Волокна из полимерных материалов получают путем выдавливания через отверстия (фильеры) с вытяжкой, при этом структурные элементы полимера, вначале имеющие форму спирали или глобулы, приобретают форму фибрилл – нитевидных образований (длина  $l$  на порядок и более превышает их диаметр  $d$ ) (рис. 3.1).

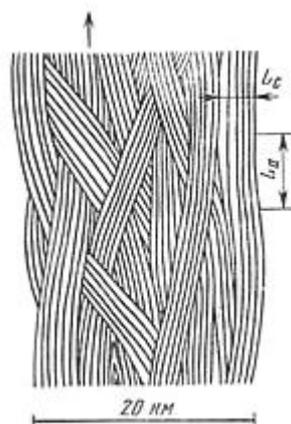
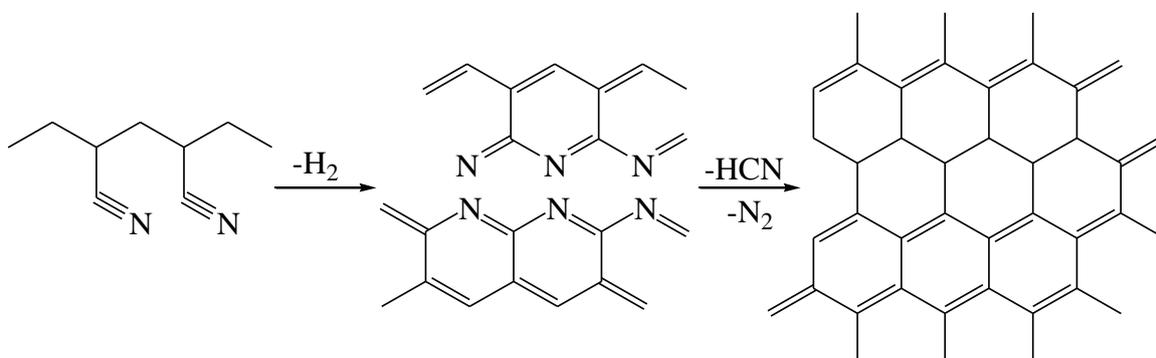


Рис. 3.1. Структурная модель углеродного волокна

Следующая стадия – стабилизация волокна (обычно окислительная) придает неплавкость при последующей обработке. Поскольку формирование структуры твердого углеродистого тела происходит в твердой фазе, углеродные волокна не имеют идеальной графитовой структуры.

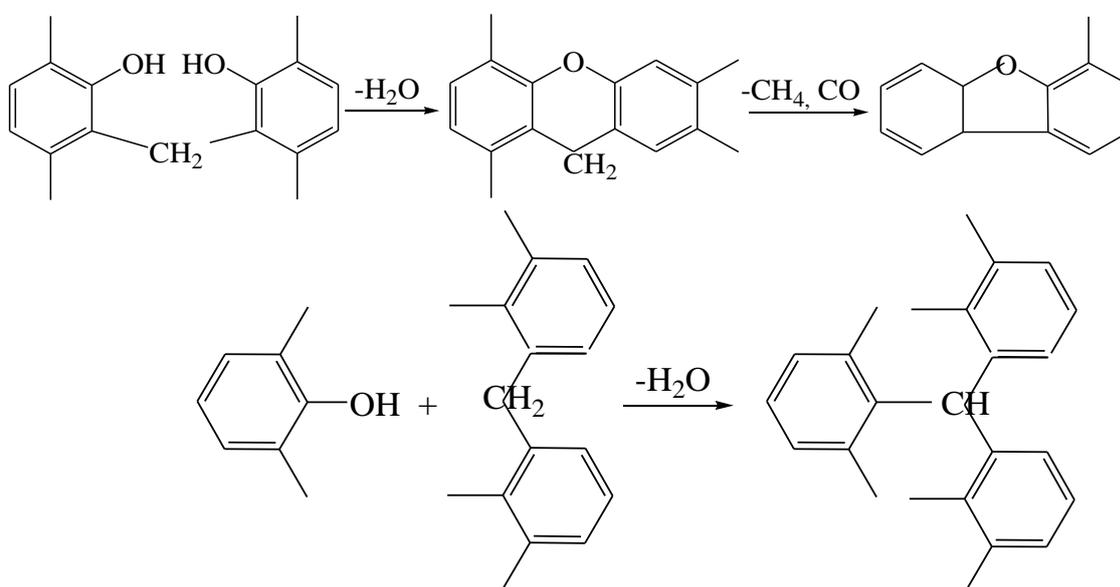
Сырьем для производства углеродных волокон является полиакрилонитрил (ПАН) и гидроцеллюлоза (ГЦ). Основное отличие между ними – присутствие кислородных атомов в основной цепи полимера ГЦ. Поэтому из гидроцеллюлозы сложно создать непрерывную ароматизированную структуру углеродного материала. Из полиакрилонитрила формирование упорядоченной графитоподобной сетки происходит довольно легко:



Карбонизация ПАН и ГЦ-волокон происходит в интервале температур 400–900 °С, а графитация – 1800–2500 °С.

Основными областями применения углеродных волокон являются композиционные материалы на неметаллической основе, армированные углеродными волокнами: гибкие углеграфитовые термодпары, высоковольтные гибкие проводники, теплоизоляторы и др. Характерной особенностью композиционных материалов, наполненных углеродными волокнами, является их высокая удельная прочность.

*Стеклоуглерод.* Это продукт термической переработки сетчатых полимеров (фенолформальдегидных смол ФФС), целлюлозы. Структура его не содержит графитоподобных соединений. При термической деструкции, например отвержденной ФФС идут реакции дегидратации с замыканием циклов и значительно уменьшается содержание кислорода при 300–400 °С:



При температуре выше 600 °С, вероятно, происходит раскрытие фурановых циклов и последующая ароматизация. Рост гексагональных структур осуществляется непрерывно с 700 до 3000 °С с выделением водорода. Структура стеклоуглерода – это клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, сшитых углеродными связями различной кратности. Стеклоуглерод не поддается графитации даже при температуре 3000 °С с длительной выдержкой. К достоинствам данного материала следует отнести высокую прочность, химическую инертность, наличие бездефектной внешней поверхности (напоминает органическое стекло). Стеклоуглерод может использоваться в качестве посуды для производства полупроводниковых материалов, оптических монокристаллов и др.

### 3.9. Углеродные наноматериалы

Последние десятилетия синтезированы и интенсивно используются новые модификации углерода – наноуглеродные системы: фуллерены, углеродные нанотрубки, нановолокна и т. п.

*Нанографиты.* Они являются структурными элементами (блоками) многих пористых углеродных материалов. Так, активированные углеродные волокна в структурном отношении являются *трехмерной разупорядоченной сеткой нанографитов*. Активированные мезоуглеродные микрогранулы представляют собой *частично упорядоченную сетку нанографитов*. Активированные углеродные пленки, полученные из полимерных пленок, имеют *хорошо ориентированную нанографитовую структуру*. Во всех перечисленных углеродных системах нанографитовые частицы связаны друг с другом небольшим числом С–С-связей  $sp^3$ -типа. Систему несвязанных друг с другом нанографитовых частиц можно получить термообработкой при высоких температурах в инертной газовой среде алмазного порошка, состоящего из частиц нанометрового размера. Типичные нанографиты имеют размер 2–8 нм в плоскости слоев графита (в базовой плоскости) и содержат 3–8 таких слоев (см. рис. 3.2). Расстояние между слоями в нанографитах существенно больше (0,353 нм), чем в объемном графите (0,335 нм), что указывает на сильное ослабление межслоевого взаимодействия.

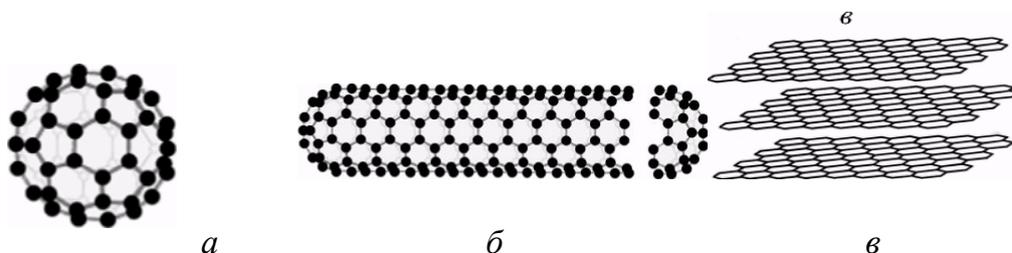


Рис. 3.2. Наноуглеродные системы: *а* – фуллерен; *б* – нанотрубка; *в* – нанографит

*Однослойные углеродные нанотрубки.* Однослойная нанотрубка представляет собой цилиндр, получаемый сворачиванием графенового слоя с бесшовным соединением его кромок. Сделать это можно ограниченным числом способов, и в зависимости от способа сворачивания графенового слоя образуются трубки разной хиральности, т. е. с разной укладкой шестичленных углеродных циклов относительно оси трубки. На рис. 3.3 схематически изображены три типа таких трубок. Экспериментально установлено, что диаметр однослойных трубок составляет

приблизительно 0,7–2,0 нм, а длина их может быть в пределах от сотен нанометров до микрометра.

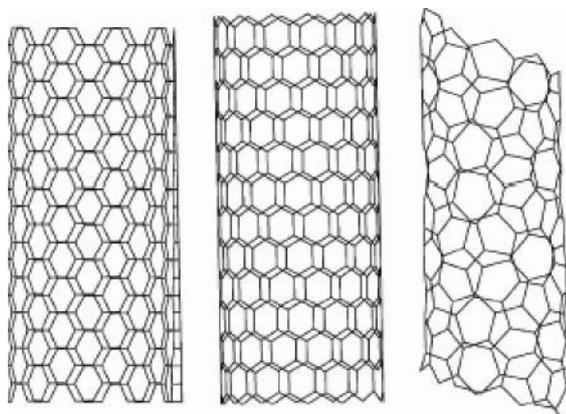


Рис. 3.3. Однослойные углеродные нанотрубки трех разных типов хиральности

Однослойные нанотрубки обладают рядом свойств, которые дают им разнообразное практическое использование. Например, нанотрубка как индивидуальный объект имеет высокую жесткость (модуль линейной упругости) и высокую прочность на разрыв. С учетом удельной плотности нанотрубки ее прочность должна превышать прочность стали на несколько порядков. Однако свойства индивидуальных нанотрубок проявляются полностью только в микро- и наноустройствах с размерами, сравнимыми с длиной нанотрубки, т. е. с микроскопическими размерами. Реализация таких устройств – это дело будущего нанотехнологии, и в первую очередь нанотехнологии для электроники. В настоящее время можно ожидать прежде всего практического применения материалов на основе однослойных углеродных трубок или материала из чистых нанотрубок. Существует два основных метода синтеза однослойных нанотрубок. Первый – это конденсация пара углерода (около 2000 К) в присутствии паров металлов в качестве катализаторов. Другой способ синтеза нанотрубок – каталитическое разложение монооксида углерода в присутствии малых кластеров металла–катализатора (около 1470 К).

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Где используются огнеупорные материалы ?
2. Перечислите основные свойства химически стойких изделий.
3. Чем отличаются электродные материалы от электроугольных ?
4. Какими свойствами графита объясняется эффект самосмазываемости при использовании их в качестве антифрикционных изделий ?
5. Какую функцию выполняют углеграфитовые материалы при работе ядерных реакторов ?

6. Что понимают под углеродными массами и пастами ?
7. Что является сырьем для производства углеродных волокон ?
8. В чем заключаются характерные особенности стеклоуглерода ?
9. Что собой представляют углеродные материалы ?
10. Как представить структуру нанографитов ?
11. Какими свойствами обладают однослойные нанотрубки ?

## 4. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Качество любой продукции зависит от многих факторов, но в первую очередь определяющими являются применяемое сырье и технология производства.

Сырье, используемое для получения УГМ, можно разделить на две группы:

- твердые углеродистые материалы;
- связующие материалы.

Твердые углеродистые материалы, применяемые в производстве УГМ, могут быть природного (графиты, антрациты) и искусственного (кокс и технический углерод) происхождения. В качестве связующего компонента применяются каменноугольный и нефтяной пеки, реже синтетические смолы.

### 4.1. Твердые углеродистые материалы

• *Графит.* Использование графита при производстве УГМ повышает: 1) теплопроводность; 2) электропроводность; 3) термостойкость; 4) стойкость изделий против разрушающего действия ионов натрия при электролизе NaCl.

Введение графита в массы, подвергаемые прессованию, позволяет получить плотные изделия. Это объясняется повышением пластичности массы, а также снижением внутреннего трения массы и трения о стенки прессового устройства. Используется графит при производстве электрических щеток.

Применяется искусственный и натуральный (ботогольский, нойгинский и др.) графиты. Натуральные графиты получают обогащением графитовых руд до зольности 2–7 % (или 3–10 %), содержания серы 0,2–0,3 % (мас.) и влаги 0,8 % (мас.). Выход летучих веществ составляет 0,8–1,4 %. Гранулометрический состав: остаток на сите 0,076 мм составляет 2–5 %; фракции менее 0,045 мм содержится 75–90 %.

• *Антрациты.* Антрациты – каменные угли высокой степени метаморфизма. Элементный состав антрацитов (в мас. %): углерод –

93–98; водород – 1–3; азот – до 1; кислород, сера – до 1. Выход летучих веществ колеблется от 2 до 4 %. Истинная плотность равна  $\rho=1450\text{--}1770\text{ кг/м}^3$ . Свойства антрацитов зависят от степени их метаморфизма и петрографического состава. Чем выше степень метаморфизма, тем больше содержание в антраците углерода и, следовательно, выше его плотность, твердость, термическая стойкость и ниже пори-

стость. Наиболее ценны термостойкие высокометаморфизированные антрациты. Использование антрацита при производстве УГМ придает изделиям термостойкость, прочность и электропроводимость. Антрацит – основной компонент для угольных электродов и угольных блоков для кладки и футеровки печей, ванн и т. д. Однако природный антрацит имеет существенные недостатки, такие, как невысокая механическая прочность, низкая термическая стойкость, которые после термообработки исчезают.

Наибольшей термической стойкостью, т. е. наименьшей способностью разрушаться при нагревании, обладают высокометаморфизированные однородные антрациты.

• *Кокс.* Используют малозольные нефтяные, пековые коксы, а также в малых количествах кокс, полученный из тяжелых фракций сланцевых смол. По типу нефтяных остатков различают два основных класса нефтяных коксов: крекинговые и пиролизные.

Крекинговые коксы получают термическим крекингом тяжелых остатков первичной перегонки нефти (мазута и гудрона), тяжелых газойлей коксования; каталитическим крекингом керосино-газойлевых фракций (470–540 °С и 4–6 МПа). Образуются остатки относительно слабо ароматизированные и со значительным содержанием серы.

Пиролизу подвергают углеводороды, начиная от этана и до высококипящих атмосферных и вакуумных газойлей. Процесс ведут под давлением 0,1 МПа и температуре 650–750 °С. По сравнению с крекинг-остатками тяжелые смолы пиролиза более ароматизированы, содержат значительное количество веществ, нерастворимых в толуоле, и очень мало серы.

Лучшие сорта нефтяного кокса с хорошей способностью к графитации получают из тяжелых остатков малосернистых нефтей, содержащих более 60 % ароматических соединений и небольшое количество асфальтеновых веществ, зольность – не более 1 %.

К ним относятся нефтяной и пековый кокс. Нефтяной кокс получают коксованием различных нефтяных остатков. В настоящее время промышленное производство нефтяных коксов осуществляется в основном двумя способами: коксованием в металлических обогреваемых кубах и замедленным коксованием в не обогреваемых камерах. Температура процесса – около 500 °С, содержание летучих веществ высокое и составляет 10–12 %, а для кокса в обогреваемых кубах – до 34 %.

Выпускают следующие марки нефтяных крекинговых и пиролизных коксов:

КНПС – кокс нефтяной пиролизный специальный;

КНПЭ – кокс нефтяной пиролизный электродный;

КНКЭ – кокс нефтяной крекинговый электродный;

КЗ–8 – кокс замедленного коксования (размер зерна 8 мм).

Пековый кокс получают коксованием каменноугольного пека в таких же печах, как и для производства каменноугольного кокса, при температуре в осевой плоскости коксового пирога 900–1100 °С.

Каменноугольный кокс используется при производстве угольных электродов, футеровочных и доменных блоков, электродной массы для дуговых электрических печей. Из-за высокой зольности (до 12 %) применение его резко сократилось.

Коксы используются в электродном или электроугольном производстве (графитовые изделия, электроугли).

- *Сажа (технический углерод)* представляет собой высокоуглеродистое вещество, получающееся в газовой фазе в процессе неполного сгорания или термического разложения углеводородного газа или пара (1150–1500 °С). Содержание углерода в ней более 90 %, золы – менее 0,2 %. Размеры частиц сажи – от 100 до 2500 Å. Частицы образуют агрегаты. Для изделий на основе сажи характерна изотропность свойств благодаря отсутствию преимущественной ориентации кристаллитов в частицах сажи.

#### 4.2. Связующие материалы

В качестве связующих компонентов могут применяться материалы, которые в процессе обжига коксуется и, оставляя достаточное количество прочного кокса, придают изделиям необходимую прочность и однородность. Это важнейшая функция связующих материалов. Вторая функция связующих материалов заключается в том, что они должны сообщать связность формуемой массе, пластифицировать ее, т. е. делать возможным прессование из нее изделий. Прочность же спрессованных изделий должна быть настолько высокой, чтобы они не деформировались под собственным весом и при транспортировке. Наилучшими связующими материалами, которые в настоящее время приняты для производства всех видов изделий электродной и электроугольной промышленности, являются *каменноугольная смола и пек*. Качество каменноугольной смолы определяется ее плотностью, вязкостью, фракционным составом, коксовым остатком, количеством свободного углерода (нерастворенный в бензоле углерод). Наибольшее распространение в электродной и электроугольной промышленности получили каменноугольный пек, имеющий температуру размягчения 65–90 °С, нефтяные пеки, в некоторых случаях синтетические смолы. Температура размягчения пека является одной из важных характеристик, т. к. она определяет температурный режим смешивания и прессования.

Технологические свойства пека как связующего, определяются его групповым составом (см. табл. 4.1). Так, вещества, растворимые в

петролейном эфире ( $\gamma$ -фракции), придают пластичность электродным массам и увеличивают плотность получаемых материалов за счет большой усадки при спекании. Спекаящая и связующая способность пеков обусловлена содержанием высокомолекулярных  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фракций. Кокс из  $\beta$ -фракций имеет крупноволокнистую структуру, напоминающую структуру крекингового нефтяного кокса. Выход коксового остатка зависит главным образом от содержания веществ, не растворимых в бензоле ( $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фракции). Вещества, нерастворимые в хинолине ( $\alpha_1$ -), не обладают спекающей способностью. Они увеличивают выход коксового остатка, улучшают механическую прочность изделий и снижают их пористость. При спекании частиц  $\alpha_1$ -фракции играют роль центров коксообразования и определяют образование материала с изотропными свойствами. Повышение содержания в пеке этой фракции ухудшает способность материала к графитации.

Таблица 4.1

Некоторые характеристики групповых составляющих пека

Фракция	Растворитель	Состав и свойства
$\gamma$	Петролейный эфир	Полициклические соединения с 4–6 кольцами
$\beta$	Бензол	Полициклические соединения с 8–10 кольцами и молекулярной массой 350–450
$\alpha_2$	Хинолин	Высококонденсированные соединения неуставленной структуры
$\alpha_1$	—	То же с молекулярной массой в несколько раз большей, чем $\alpha_2$ -фракции, кроме того, частицы графита, угля, кокса, полициклических ароматических углеводородов

В настоящее время кроме каменноугольного пека начинают применять улучшенные каменноугольные, а также нефтяные пеки. Нефтяные пеки отличаются большей пластичностью и меньшим содержанием  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фракций. Это позволяет уменьшить расход связующего материала и улучшить качество изделий. Кокс, образующийся при использовании нефтяного связующего, подобен по структуре нефтяному коксу. Это позволяет получать при обжиге изделия с однородной внутренней структурой. Кроме того, канцерогенность нефтяного пека в 50–100 раз ниже, чем каменноугольного, содержащего 3–5 % 3,4-бензпирена. Но

выбор того или иного связующего зависит от вида углеграфитового материала, свойств получаемых продуктов и требований, предъявляемых к ним.

Итак, пек оптимального состава должен иметь высокое содержание  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фракций и возможно меньшее –  $\alpha_1$ -фракции, снижающей пластичность пека и качество кокса при пиролизе связующего. Желательно уменьшение содержания  $\gamma$ -фракции, которая увеличивает текучесть пека и обладает высокими канцерогенными свойствами.

В настоящее время отсутствует надежный метод определения пригодности пека в качестве связующего для углеграфитовых материалов лишь на основании аналитических исследований. Технические условия составлены, как правило, с учетом традиционных параметров тех пеков, которые в свое время были проверены в промышленных условиях и показали положительные результаты. Это в какой то мере сдерживает развитие отрасли. Например, в электродной и электроугольной промышленности особое внимание уделяется постоянству качества сырьевых материалов. Однако только совместные усилия работников коксохимической, нефтеперерабатывающей и электродной промышленности обеспечат получение сырья высокого качества, что позволит улучшить качество углеграфитовых материалов.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. На какие группы подразделяют сырьевые материалы для производства углеграфитовой продукции ?
2. В чем заключается роль графита как добавки в твердые углеродистые материалы ?
3. Перечислите основные требования, предъявляемые к антрацитам ?
4. Какие марки коксов используются в производстве УГМ и каковы основные требования к ним ?
5. Что представляет сажа в структурном отношении ?
6. Перечислите требования, предъявляемые к связующим материалам.
7. Назовите основные свойства каменноугольной смолы как связующего.
8. Какими свойствами должен обладать каменноугольный пек, используемый в качестве связующего ?
9. Что понимают под групповым составом каменноугольного пека ?
10. Охарактеризуйте свойства и химический состав мальтенов ( $\gamma$ ) и асфальтенов ( $\beta$ ).

11. Какое влияние оказывают групповые составляющие карбены ( $\alpha_1$ ) и карбониды ( $\alpha_2$ ) на технологические свойства УГМ ?

12. Существует ли надежный метод определения пригодности пека в качестве связующего ?

## 5. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Потребность в углеграфитовых материалах различных областей техники вызвана уникальностью свойств углерода, описанных в разд. 2, которые можно объединить в следующие характеристики:

- углерод не плавится при температурах, которые применяют в технике;
- обладает низким давлением паров при высоких температурах;
- хорошо проводит электрический ток и тепло;
- механическая прочность изделий из углеграфитовых материалов остается постоянной и даже увеличивается при повышении температуры до 2000–2500 °С.

С другой стороны, сочетание таких уникальных свойств не позволяет использовать обычные приемы и технологии при изготовлении изделий. Литье, сварка, применение методов порошковой металлургии требуют нагрева исходного материала до температуры, близкой к температуре плавления. Известно, что жидкий углерод может быть получен только при давлении около 980 МПа и температуре 3700 °С. Из этого следует, что наиболее возможной является технология, подобная технологии, применяемой в керамической промышленности. Из углеродистых материалов и связующего вещества, дающего при термической обработке кокс, получают пластический материал. Полученный материал формуют до заданных размеров и конфигурации; подвергают обжигу и графитации. В результате получают материал, состоящий в основном из углерода и обладающий заданным комплексом свойств.

Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов показывает (см. рис. 5.1), что для отдельных видов материалов схема может быть более простой или сложной, т. к. в зависимости от степени графитируемости исходного твердого углеродного материала (наполнителя) можно исключать отдельные операции или вводить дополнительные.

Операция предварительного дробления и прокаливания твердых углеродистых материалов проводится для стабилизации их свойств. При последующем дроблении и грохочении эти материалы доводят до требуемого гранулометрического состава.

Для приготовления равномерной и однородной массы, кроме операции смешивания твердых углеродистых материалов со связующим, в некоторых случаях проводят обработку смеси на вальцах или бегунах. Число проводимых операций зависит от вида производимого продукта.

Например, при производстве электродных масс окончательной операцией является смешивание.

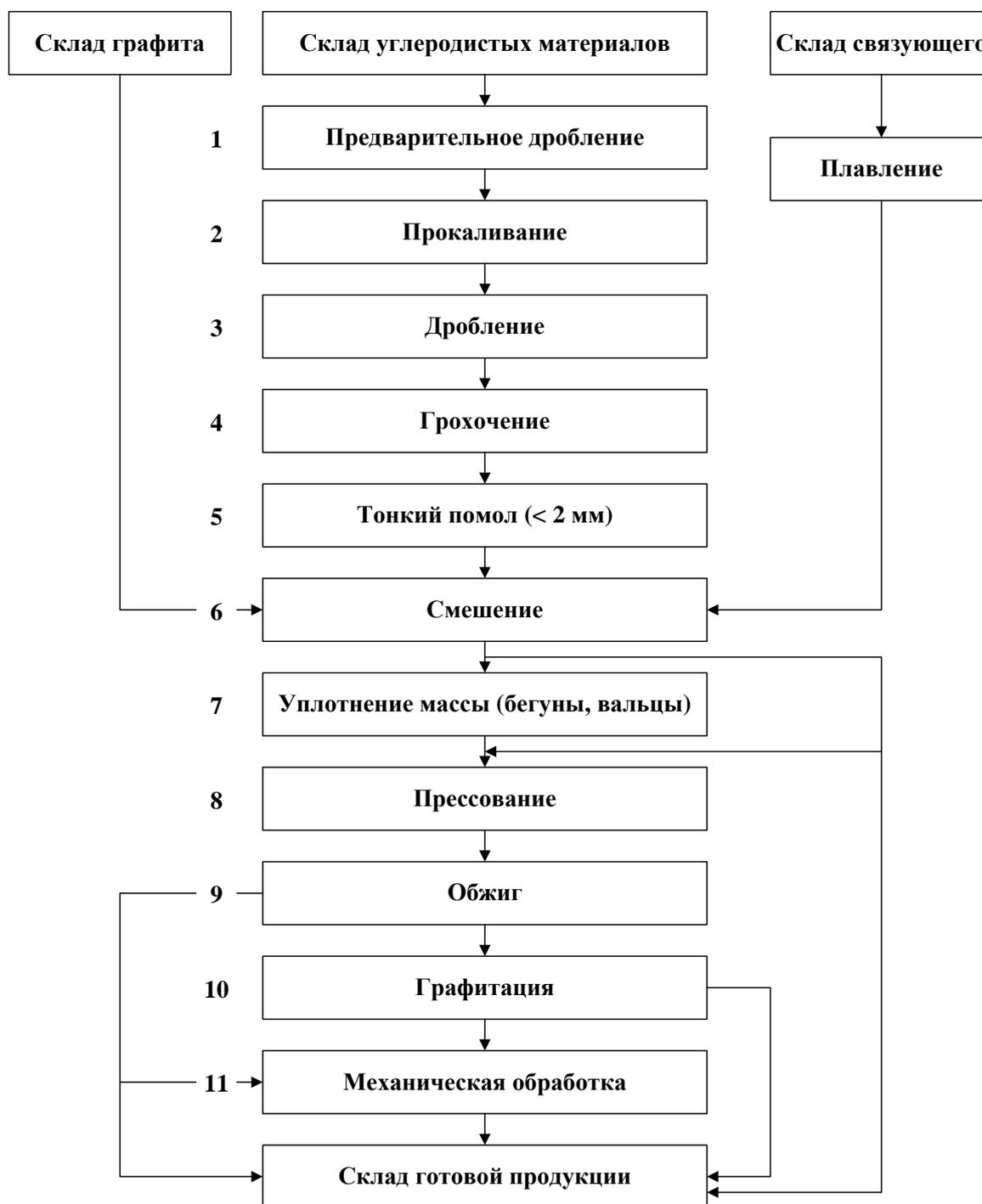


Рис. 5.1. Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов: 2, 9, 10 – термические стадии; 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11 – механические стадии

Полученные при прессовании формовки подвергают термической обработке – обжигу, и если требуется, то и графитации. Для получения изделий строго определенных размеров и сложной формы часто после обжига или графитации их подвергают механической обработке.

### 5.1. Предварительное дробление

Дроблению подвергаются исходные материалы перед прокаливанием. В электродной и электроугольной промышленности широко применяются операции измельчения и классификации исходных зерновых и порошкообразных материалов для доведения их до размеров, позволяющих проводить дальнейшую эффективную переработку (например, прокаливание), или же для получения зерновых материалов, которые идут на составление шихты. Однако только измельчением нельзя получить зерновые материалы заданного размера, поэтому измельченные материалы подвергают классификации.

Степень измельчения определяется как отношение максимальных по крупности кусков материала до ( $D_{\max}$ ) и после ( $d_{\max}$ ) дробления:

$$i = \frac{D_{\max}}{d_{\max}}.$$

Для более точного определения степени измельчения используют средние диаметры кусков, которые определяют по гранулометрическому составу исходного вещества и продуктов дробления:

$$i = \frac{D_{\text{ср}}}{d_{\text{ср}}} = \frac{\sum aD}{\sum ad},$$

где  $a$  – выход исходного или дробленого продукта отдельных классов;  $D, d$  – средние диаметры отдельных классов тех же продуктов.

Энергоемкость этого процесса характеризуется удельным расходом энергии на  $1\text{ м}^3$  дробимого материала:

$$A_y = \frac{A}{G},$$

где  $A$  – расход энергии за определенный промежуток времени, кВт·ч;  $G$  – количество материала, измельченного за это время, т.

При дроблении кусков разрушение идет по наиболее слабым сечениям, и вновь образованные более мелкие куски содержат меньшее число ослабленных мест. Таким образом, при дроблении, по мере уменьшения размеров кусков, происходит их упрочнение и количество работы, затрачиваемой на разрушение, возрастает.

Дробление осуществляют по схемам открытых или замкнутых циклов (см. рис. 5.2).

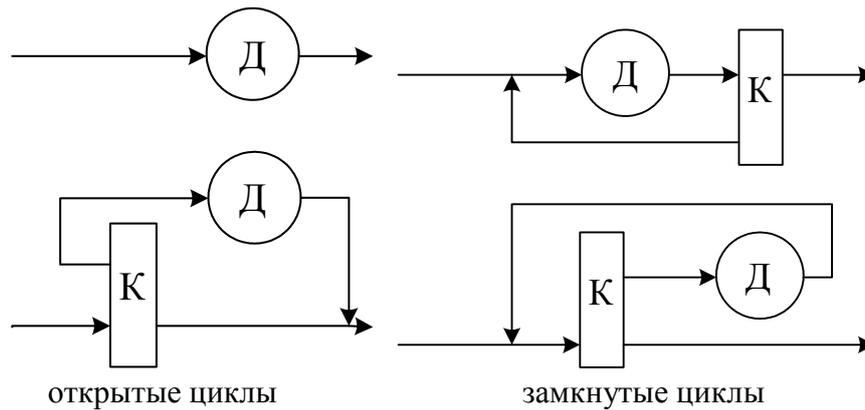


Рис. 5.2. Схема открытых и замкнутых циклов дробления:  
К – классификаторы, Д – дробилки

Поскольку дробильные агрегаты эффективно работают только при ограниченных степенях измельчения, рационально осуществлять дробление от исходной крупности до требуемого размера в нескольких последовательно работающих агрегатах. По этой причине в открытых циклах применяется каскад машин. Процессы дробления подразделяются: крупное дробление – от 1500–300 мм до 350–100 мм; среднее дробление – от 350–100 мм до 100–40 мм; мелкое дробление – от 100–40 мм до 30–5 мм. После среднего и мелкого дробления материал поступает на измельчение. Известны четыре основных способа дробления: раздавливание, раскалывание, истирание и удар. Для большинства дробильных аппаратов характерно сочетание всех сил дробления с преобладанием одного из них. Наиболее эффективно – раздавливание, а наиболее дорого обходится истирание, которое требует большего расхода электроэнергии, а также большого числа сменных дробящих частей машины.

Метод измельчения, а следовательно и тип машины выбирают в соответствии с требованиями технологического процесса и физическими свойствами дробимого материала. Для твердых и хрупких материалов наиболее эффективны удары и раздавливание, для вязких – раздавливание, совмещенное с истиранием. Для хрупких материалов во избежание образования большого количества частиц мелких классов применяют способ раскалывания. Крупные куски измельчают раздавливанием, куски средней величины и мелкие зерна – ударом или раздавливанием, тонкие материалы – истиранием с ударом или раздавливанием. В табл. 5.1 приведена характеристика дробилок.

Таблица 5.1

## Характеристика дробилок и области их применения

Вид дробилки	Способ дробления	Область применения
Щековые дробилки. Конусные дробилки	Раздавливание	Дробление крупных кусков
Валковые: с гладкими валками, с зубчатыми валками	Раздавливание и истирание +раскалывание	Кокс крупных классов для хрупких материалов
Барабанные	Удар	Среднее и мелкое дробление
Молотковые	Удар	Мелкое дробление
Барабанные мельницы	Истирание, удар и раздавливание	Тонкий помол

**Принцип действия дробилок**

Конструктивные особенности и принцип действия щековых, конусных, валковых, молотковых дробилок, барабанных мельниц разнообразны (см. рис. 5.3–5.6).

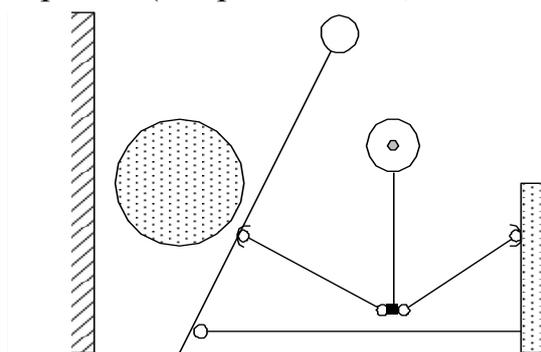


Рис. 5.3. Щековая дробилка

Материал поступает между щеками сверху. При сближении щек куски материала разрушаются, а при расхождении измельченный материал высыпается через нижнюю щель между щеками.

Достоинствами дробилки данного типа являются: небольшая стоимость, простота устройства и ремонта, небольшие габариты и

масса на единицу дробильного материала, слабое пылеобразование. Недостаток – неоднородность динамических нагрузок.

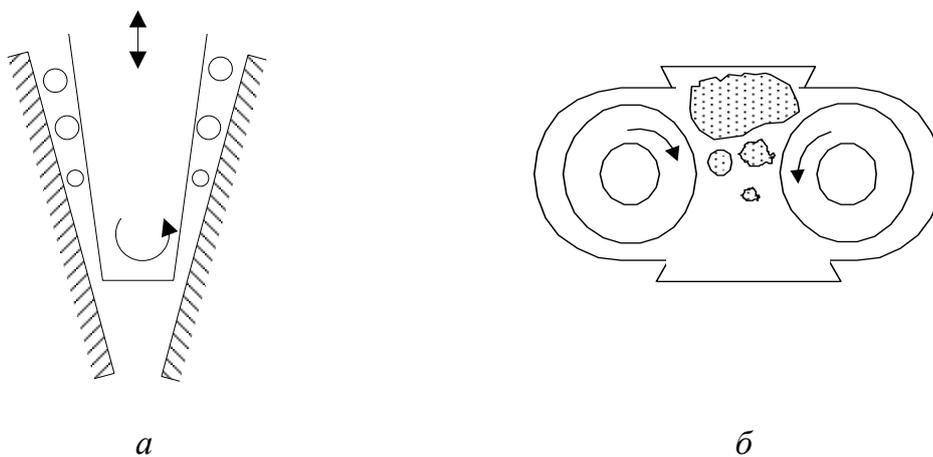


Рис. 5.4. Валковые дробилки: а, б

Дробление в валковых дробилках (см. рис. 5.4, а) происходит внутри перевернутого конуса вследствие давления на материал посредством внутреннего подвижного конуса. Недостатки: трудность регулирования выпускного отверстия щели, сложность проведения ремонта. Дробление материала (см. рис. 5.4, б) осуществляется двумя валками, вращающимися навстречу один другому. Достоинства: возможность дробления влажного материала, простота ремонта и эксплуатации, относительно высокая производительность и низкая стоимость, отсутствие переизмельчения материала.

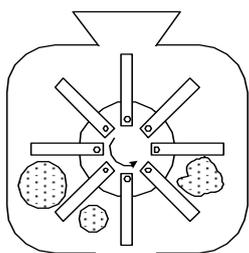


Рис. 5.5. Молотковые дробилки

В молотковых дробилках при вращении вала молотки, закрепленные на нем, занимают радиальное положение и ударяют по кускам поступающего через загрузочное отверстие угля, отбрасывая раздробленные куски на дробильные плиты. Достоинствами данного типа дробилок являются: простая и компактная конструкция, надежность, небольшая масса, непрерывность работы, большая производительность, высокая степень измельчения.

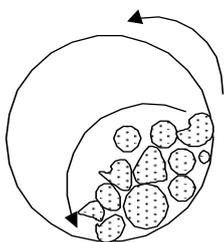


Рис. 5.6. Барабанные мельницы

Барабанные мельницы применяются для тонкого измельчения углей, полукокса, кокса и т. д. Измельчение происходит внутри полого сплошного барабана, заполненного дробящими телами (шарами, стержнями и др.). При вращении барабана дробящие тела за счет трения увлекаются его внутренней поверхностью, поднимаются на некоторую высоту, затем падают вниз. К достоинствам мельниц относятся простота их устройства, надежность в работе, хорошая регулируемость помола.

К недостаткам следует отнести высокий расход энергии на одну тонну измельчаемого материала, массивный фундамент, большой шум, трудность пуска.

Кроме перечисленных измельчающих агрегатов, могут использоваться барабанные дробилки. Они аналогичны барабанным грохотам и представляют собой решетчатый барабан, вращающийся вокруг горизонтальной оси. Дробление в дробилке производится вследствие многократного падения кусков материала и удара их о стальную решетку. Достоинства барабанных грохотов в том, что они одновременно выполняют следующие операции: дробление, грохочение, отделение кусков металла и твердой породы. Недостатки – нерациональный расход энергии

(5–10 % – на дробление материала). Исходный материал для дробления может быть крупнокусковой (до 500 мм).

Для прокаливания необходимо, чтобы размер кусков не превышал 50 мм. Это делается для удобства загрузки, равномерности дозировки и эффективности прогрева. Большое количество тонких фракций не желательно, т. к. увеличивается их угар и унос при прокаливании.

## 5.2. Прокаливание углеродистых материалов

Прокаливание (кальцинация) – важное звено производственного цикла, осуществляется термической обработкой исходных углеродных материалов без доступа воздуха при высокой температуре (1300–1400 °С). Прокаливанию подвергаются все углеродные материалы, за исключением графитов и сажи.

Переработка УМ в непрокаленном состоянии невозможна из-за большой усадки. Для нефтяных коксов усадка составляет 20–24 %. Основной целью прокаливания является предварительная усадка углеродного материала, что определяет стабильность физических и механических свойств готовых изделий.

### 5.2.1. Процессы, протекающие при прокаливании

При прокаливании происходят следующие изменения УМ:

- удаляются летучие соединения (в том числе и S-соединения);
- увеличивается плотность и механическая прочность;
- упорядочивается углеродная структура;
- увеличивается электропроводность.

Температура прокаливания для различных углеродных материалов отличается (°С): для кокса – до 1300, антрацита – до 1400, нефтяного кокса – до 1500–1700.

*Выделение летучих веществ.* Процессы удаления летучих веществ и усадки протекают параллельно. Начало выделения летучих веществ наблюдается в диапазоне температур 200–250 °С. Максимум выделения летучих лежит в пределах 550–850 °С, завершается их выделение при температурах 1100–1400 °С. Для нефтяного кокса сераорганические вещества удаляются не ниже температур 1500–1700 °С. Наиболее эффективным методом обессеривания нефтяного кокса является высокотемпературное прокаливание, поскольку температура ниже 1500 °С не поз-

воляет осуществлять в объеме кокса разрыв S–C-связи в тиофеновых кольцах (рис. 5.7).

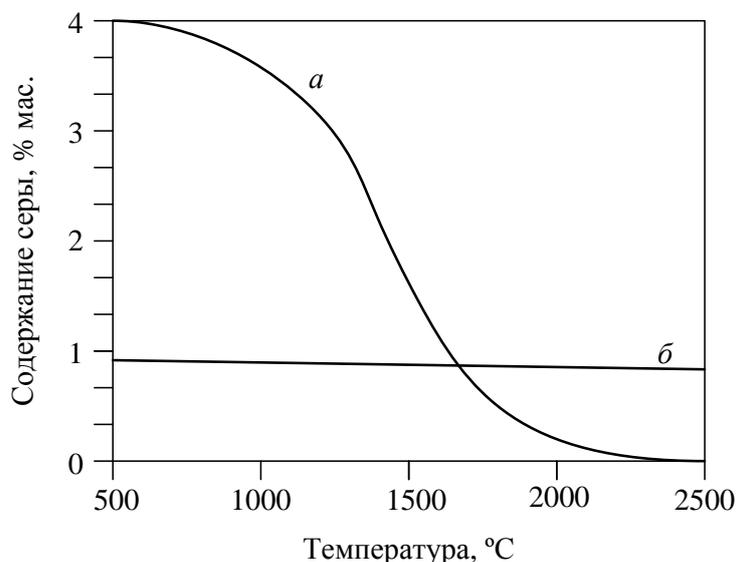


Рис. 5.7. Зависимость содержания серы от температуры прокаливания: *а* – кокс сернистый из гудрона, *б* – кокс малосернистый пиролизный

Кривые, приведенные на рис. 5.7, показывают, что:

- при температуре 1700 °C содержание серы в сернистом и малосернистом коксе становится приблизительно одинаковым;
- наиболее полное удаление серы происходит у высокосернистых коксов при температуре выше 2000 °C (в процессе графитации). Важным является время выдержки при достигнутой температуре.

Наиболее эффективное обессеривание дает водородная среда термообработки. Но при этом надо иметь в виду, что способ дорогой и необходимо использовать сложное аппаратное оформление.

*Увеличение плотности и механической прочности.* При температурах 700–750 °C летучие продукты выделяются в результате прямой дистилляции с частичным пиролизом. По мере роста температуры в составе летучих веществ становятся преобладающими продукты пиролиза, при этом содержание водорода в продуктах пиролиза возрастает до 80–90 % (пористость увеличивается примерно до 1200 °C). Образующийся пиролитический углерод отлагается плотным слоем в порах и на поверхности прокаливаемого материала. Тем самым увеличивается его прочность и плотность, уменьшается пористость.

*Упорядочивание углеродной структуры.* Одновременно с пиролизом происходит конденсация и полимеризация углеводородов с обогащением их углеродом, что и обуславливает усадку. Этот процесс завершается образованием плоских углеродистых сеток (плоских углеро-

дистых гексагональных решеток). Но на этом этапе еще не происходит образование трехмерной упорядоченной структуры.

*Электропроводность.* Электрофизические свойства углеродных материалов при прокаливании изменяются с изменением структуры, а именно с ростом размера сеток растет электропроводность.

На кривой (рис.5.8) можно выделить четыре температурные интервала: 1) 500–700 °С – очень высокое электросопротивление; 2) 700–1200 °С – резкое падение электрического сопротивления; 3) 1200–2100 °С – изменение отсутствует; 4) выше 2100 °С – новое падение электросопротивления (процесс графитации).

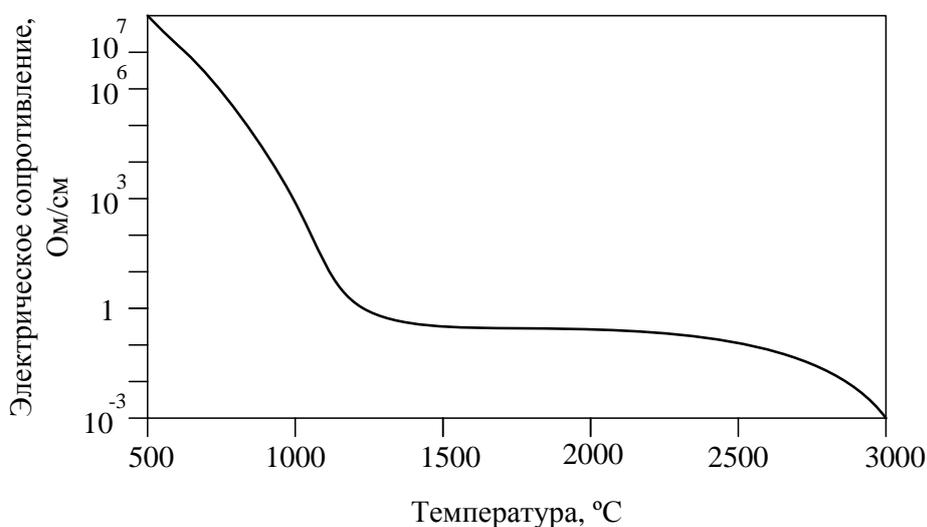


Рис. 5.8. Зависимость электросопротивления от температуры

В прокаленных материалах остается не более 0,3 % летучих веществ. Одновременно уменьшается содержание серы на 30–50 % за счет удаления пиритной серы (кроме нефтяного кокса).

### 5.2.2. Оборудование процесса прокаливания

Углеродные материалы прокаливают в специальных печах, различных конструкций, которые можно разделить на три основные группы: ретортные, вращающиеся, электрические.

*Ретортные печи.* В них используется газовый обогрев, материал нагревается теплом, передаваемым через стенку. Используют печи, работающие по принципу прямотока и противотока. На рис 5.9 представлена конструкция печи, работающей по принципу прямотока. Основным элементом печи является вертикальная реторта 1. Она представляет собой шахту высотой около 5 м, выполненную из динасового кирпича,

и имеет овальное сечение 1580×360 мм. Реторты 1 группируются по четыре в секции. Печи имеют от 2 до 5 секций. Каждая реторта снабжена сверху загрузочным устройством, а в нижней части – охлаждающим устройством 2, заканчивающимся разгрузочным приспособлением. Охлаждающее устройство 2 снабжено водяной рубашкой.

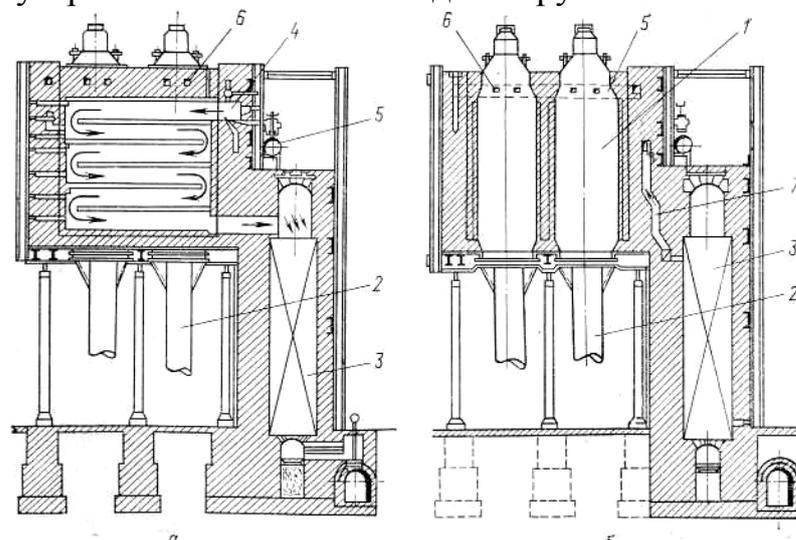


Рис. 5.9. Ретортная прокалочная печь: а – разрез по отопительному простенку; б – разрез по ретортам; 1 – реторта; 2 – охлаждающее устройство; 3 – рекуператор; 4 – горелка; 5 – сборный канал для летучих веществ; 6 – окно для летучих веществ; 7 – канал для горячего воздуха

Обогревается реторта дымовыми газами, полученными в результате сжигания газа и летучих продуктов в верхних дымовых каналах. Горячие газы, проходя по горизонтальным каналам сверху вниз, обогревают стенки реторты. Температура отходящих газов – около 800 °С. Тепло отходящих газов используется в рекуператорах для подогрева воздуха. Для вывода летучих продуктов в верхней части реторты имеются специальные окна б, через которые летучие по соединительным каналам поступают к горелкам 4. Воздух, подаваемый на горение, подогревается в керамических рекуператорах 3.

Продолжительность прокаливания составляет 24–32 часа, максимальная температура нагрева составляет 1150–1200 °С. За счет небольшого подсоса воздуха в реторту некоторое количество прокаливаемого материала (2–3 %) сгорает. Из-за плохой организации теплопередачи в прямоточной прокалочной печи ее КПД составляет около 40 %. Производительность печи довольно низкая: для одной реторты она равна 60–65 кг по нефтяному коксу.

*Вращающиеся печи.* Существуют два вида вращающихся прокалочных печей: *барabanные печи* и *печи с вращающейся подиной*. Этот тип печи наиболее широко распространен при производстве различных электроугольных изделий. В печах такого типа осуществляется прямой

нагрев прокаливаемого материала, т. е. он непосредственно контактирует с теплоносителем – горящим отопительным газом. Летучие продукты, выделяющиеся при прокаливании, сгорают в печи вместе с вводимым отопительным газом или жидким топливом.

*Барабанные вращающиеся печи* используются при изготовлении электродных изделий. Печь представляет собой (рис. 5.10) наклонный цилиндрический барабан 3, облицованный внутри огнеупорным кирпичом. Барабан 3 соединен с двумя неподвижными головками: холодной 1 (задней) и горячей 6 (передней). Холодная головка 1 связана с бором для отвода продуктов горения и имеет охлаждаемый водой питатель, через который в барабан поступает углеродистый материал. В передней головке 6 размещаются форсунки для подачи топлива и течка 2, соединяющая верхний барабан с нижним – холодильником 10 (для охлаждения прокаленного материала).

За счет наклона и вращения барабанов прокаливаемый материал перемещается по длине печи и интенсивно перемешивается (уклон барабана 2,5–5 % от длины). Барабан при помощи бандажей опирается на ролики. Привод барабана – от электродвигателя. Скорость вращения барабана составляет 1–5 об/мин. Вращающиеся печи могут быть запроектированы на любую необходимую производительность, т. к. их диаметр достигает 4–6 м, длина – 100 м.

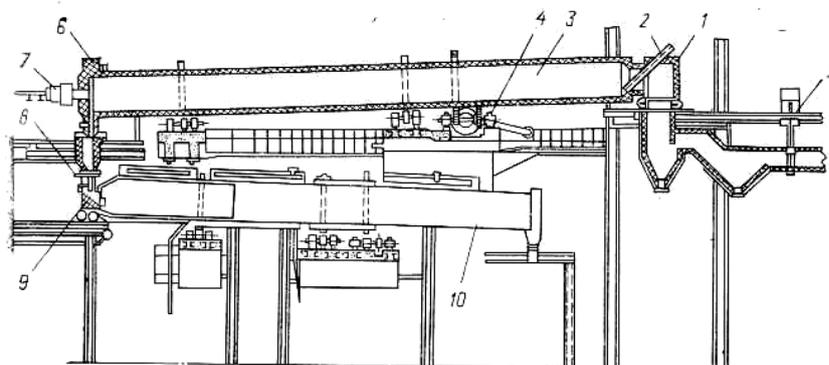


Рис. 5.10. Барабанная вращающаяся прокаточная печь: 1, 6 – холодная и горячая головки; 2 – загрузочная течка; 3 – барабан печи; 4 – привод печи; 5 – шибер; 7 – горелка; 8 – песочный затвор; 9 – горячая головка холодильника; 10 – холодильник

По длине барабан можно условно разделить на три зоны. В первой зоне происходит подсушка и подогрев материала, во второй – прокаливание. Эта зона максимальных температур в печи (до 1400 °С), ее длина определяется длиной факела горения и составляет 3–10 м. Максимальная длина факела бывает при прокаливании материалов с высоким выходом летучих веществ (нефтяные коксы). Третья зона – наиболее короткая (1,5–2,0 м) – это зона охлаждения. Она находится около передней головки барабана. От размеров зон (особенно зоны прокали-

вания) зависит производительность печи и угар материала. С удлинением зоны прокаливания увеличивается продолжительность пребывания материала при высоких температурах.

Температурный режим печи поддерживается путем подачи топлива и создания оптимального разрежения. Необходимым условием для достижения этого является герметичность печи. Объем загрузки зависит от размеров барабана и обычно составляет 6–15 %. Время пребывания материала в печи – не менее 0,5 часа. Достигаемая температура составляет 1250 °С.

Достоинствами барабанной вращающейся печи являются: высокая производительность, возможность автоматизации. К недостаткам относятся: большой угар углерода (до 10%); шамотная футеровка как наиболее слабый участок.

*Печи с вращающейся подиной.* В прокалочных печах с вращающейся подиной (рис. 5.11) углеродистый материал размещается на подине и нагревается за счет тепла горения выделяющихся из него летучих продуктов и сгорания отопительного газа над загрузкой и под перекрытием печи. Материал перемещается скребками–ворошителями 1 и постепенно передвигается к центру подины, где выводится из печи через течку 8 и охлаждается. Потери углеродистого материала (в виде пыли и мелкой фракции) при прокаливании в печах такой конструкции ниже, чем в барабанных. Это достигается благодаря удалению окислительной зоны (зоны горения) от слоя прокаливаемого материала.

Вращающиеся печи предпочтительнее ретортных печей: более высокая производительность, надежность в эксплуатации. Материал, прокаленный в них, обладает более постоянными свойствами (меньше различается по выходу летучих веществ).

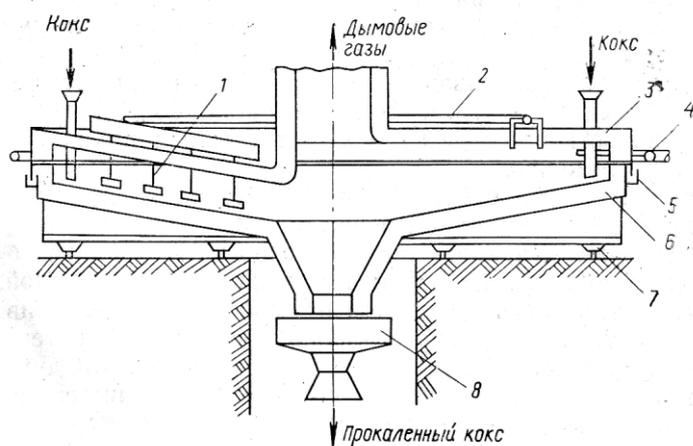


Рис. 5.11. Прокалочная печь с вращающейся подиной:

- 1 – скребки-ворошители; 2 – воздухопровод; 3 – неподвижная часть печи; 4 – газопровод; 5 – гидрозатвор; 6 – вращающаяся часть печи; 7 – опорные ролики; 8 – разгрузочное устройство

*Электрические печи.* Электрические печи используют для прокаливания антрацитов. Печь представляет собой цилиндрическую шахту из шамотного кирпича высотой 2,5 м, диаметром 1860 мм. Нагрев материала в них происходит за счет превращения электрической энергии в тепловую. Печь питается переменным однофазным током силой до 5 кА. Ток подводится медными шинами к подвешенному электроду и к угольной футеровке, находящейся в нижней части печи.

Поскольку нагрев печи производится током, к антрациту предъявляется основное требование – постоянство гранулометрического состава, т. к. это определяет электрическое сопротивление загрузки, а следовательно и тепловой режим печи. Размеры кусков должны быть в пределах 6–25 мм и различия в размере кусков – минимальны. Материал загружают в печь из бункера, расположенного над ней. Электрод погружен в материал на 0,5 м. Выгрузка осуществляется порциями по 15–20 кг. Для быстрого охлаждения материала применяют вращающиеся барабанные холодильники. Производительность печи мощностью 500 кВт составляет 700 кг/ч. В электрических печах можно обеспечить более высокую температуру прокаливания, чем в других печах, поэтому их и применяют для прокалки антрацитов. Недостатками печей является трудность управления процессом, неравномерное распределение температур по объему печи. За счет возникновения местных электрических дуг происходит перегрев, часть материала может графитироваться.

### 5.3. Дробление и грохочение прокаленных материалов

#### 5.3.1. Окончательное дробление и измельчение

Прокаленные коксы и антрациты измельчают с целью получения материала класса 1–12 мм. Для окончательного дробления и измельчения применяют вальцовые дробилки с гладкими вальцами, реже – молотковые дробилки (см. рис. 5.5). Более половины всех углеродистых материалов измельчают на шаровых мельницах (см. рис. 5.6). Схемы дробления могут быть по открытому и замкнутому циклу. Схема замкнутого цикла приведена на рис. 5.12.

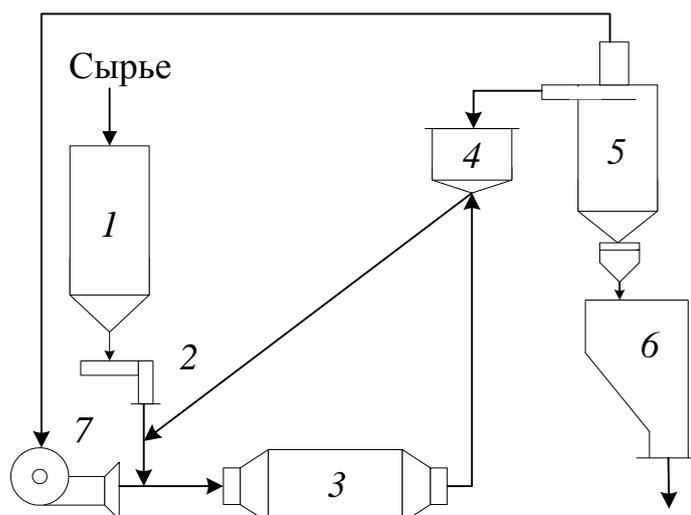


Рис. 5.12. Схема замкнутого цикла тонкого измельчения: 1 – бункер сырья; 2 – питатель; 3 – мельница; 4 – воздушный сепаратор; 5 – циклон; 6 – приемник; 7 – воздуходувка

### 5.3.2. Грохочение

Важной технологической характеристикой углеродистых материалов является их гранулометрический состав, т. е. распределение зерен по крупности. Равномерный гранулометрический состав достигается методом грохочения. Процесс разделения сыпучих материалов на классы по крупности с помощью одного или нескольких сит называется грохочением (ситовой классификацией). Если грохочение проводится с целью определения массовых выходов материала отдельных классов крупности, то этот процесс называется ситовым анализом.

Класс крупности обозначается двумя цифрами, характеризующими размеры двух смежных сит (чаще всего указывается вначале меньшее и затем большее отверстие, например 3–6 мм). Если неизвестен размер большего куска, то класс обозначается цифрой со знаком больше (>) или плюс (+); если меньшего, то со знаками меньше (<) или минус (–).

Шкала классификации – последовательный ряд абсолютных значений величин отверстий смежных сит (от больших к меньшим). Модуль шкалы классификации – отношение размеров отверстий смежных сит. Для построения шкалы сит необходимо знать размер базисной ячейки и модуль сита.

Типы поверхностей грохотов могут быть: проволочные – мелкие; стальные перфорированные листы – средние; колосниковые решетки –

крупные. Виды отверстий бывают квадратные, круглые, овальные, прямоугольные. Живое сечение сетки:  $S_{\text{просвета}} / S_{\text{общ.}}$ . Размер – от 0,04÷100 мм. Решета могут быть расположены в шахматном порядке для повышения живого сечения при высокой прочности.

Работа грохотов характеризуется производительностью и коэффициентом эффективности. Производительность грохотов  $Q$  (т/ч) можно определить по формуле

$$Q = 3,6Bhv\gamma\psi,$$

где  $B$  – ширина грохота, м;  $h$  – высота слоя материала, м;  $v$  – скорость перемещения материала по грохоту (обычно 0,12–0,25 м/с);  $\gamma$  – плотность насыпной массы исходного материала, кг/м<sup>3</sup>;  $\psi$  – коэффициент разрыхления, находящийся в пределах 0,4–0,6.

Коэффициент эффективности  $\eta$  (КПД, или просто эффективность грохочения) служит количественной оценкой полноты отделения мелкого материала от крупного. Он определяется как отношение массы выделенного подрешетного продукта к массе выделяемого мелкого класса в исходном материале, выраженное в процентах или долях единицы:

$$\eta = \frac{100(a-b)}{a(100-b)},$$

где  $a$  и  $b$  – содержание подрешетного продукта соответственно в исходном и надрешетном материале, %.

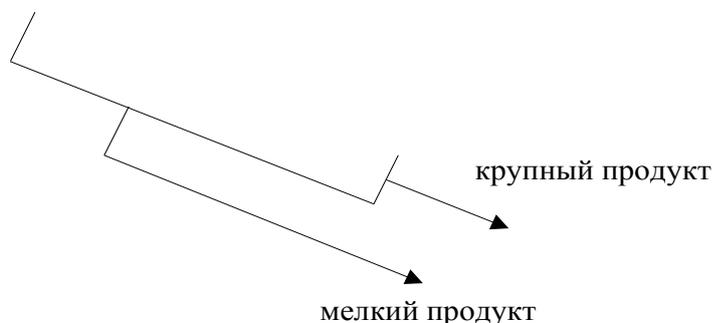
Эффективность грохочения зависит от многих факторов, главные из которых – форма зерен рассеиваемого материала и сит; влажность исходного материала; скорость движения материала по грохоту; угол наклона грохота и характер его движения. Грохочение материала протекает тем труднее, чем меньше размер зерна выделяемого материала и больше его влажность (более 5–6 %). Наиболее трудным является грохочение так называемых трудногрохотимых зерен, размер и форма которых близки к размеру и форме отверстий сит.

В зависимости от способа выделения материалов определяемого класса по крупности различают грохочение от крупного к мелкому, от мелкого к крупному и комбинированное. Наиболее распространено грохочение от крупного к мелкому.

### 5.3.3. Виды грохотов

*Колосниковые грохоты.* В практике грохочения применяются неподвижные и подвижные колосниковые грохоты. Схема неподвижного колосникового грохота дана на рис. 5.13. Грохот представляет собой решетки, собранные из колосников, устанавливаемые под углом. Ис-

ходный материал загружают на верхний конец решетки; он движется по ней, мелочь проваливается сквозь решетку, крупный продукт сходит с нижнего ее конца. Предпочтительнее использовать подвижные колосниковые грохоты, т. к. мало засоряются и отличаются большой производительностью.



5.13. Неподвижный колосниковый грохот

*Качающиеся грохоты.* Для отсева мелких и влажных материалов широко применяются грохоты с качающейся и вибрирующей поверхностью сит. У качающихся грохотов (рис. 5.14) короб совершает принудительные движения за счет жесткой связи между движущим механизмом (эксцентрик) и коробом. Короба этих грохотов устанавливаются на опорах или подвешиваются к раме грохота; они совершают возвратно-поступательные, круговые или сложные движения.

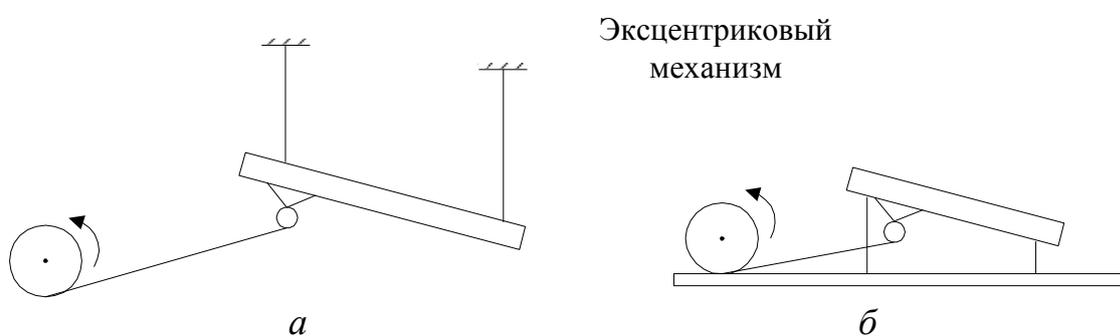


Рис. 5.14. Качающийся грохот: а) наклонный на шарнирных подвесках, б) горизонтальный на пружинных опорах

*Полувибрационные (гирационные, эксцентрик) .* Полувибрационные грохоты (см. рис. 5.15) состоят из короба с одним, чаще двумя ситами. Короб, установленный под углом  $1-30^\circ$ , совершает круговые движения в вертикальной плоскости, передаваемые ему от эксцентрик-ового механизма, при этом сито грохота во время движения не меняет своего положения. Для уравнивания движущихся масс на вал насажены маховики с балансирующими грузами.

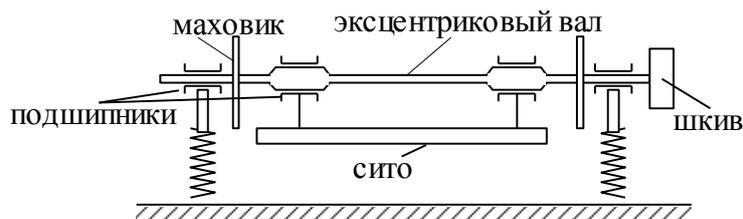


Рис. 5.15. Гиравционный плоский грохот

*Вибрационный (инерционный).* Вибрационный грохот (рис. 5.16) также состоит из короба с ситом, который устанавливается под сравнительно большим (около  $20^\circ$ ) углом к горизонту. Коробу сообщается вибрация, материал подбрасывается на вибрирующем сите, что способствует хорошему грохочению и малому засорению его отверстий.

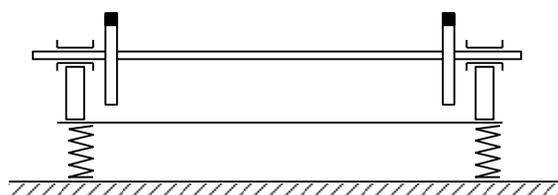


Рис. 5.16. Вибрационный грохот

*Барабанные грохоты.* Грохот состоит из вращающегося перфорированного или ситчатого барабана цилиндрической формы, опорного устройства и приводного механизма (рис. 5.17). Барабан устанавливается с некоторым наклоном в сторону выхода материала, поступающего с верхнего конца барабана. Для разделения материала на несколько фракций применяются барабаны, состоящие из нескольких сит с отверстиями разных размеров. Сита могут располагаться либо соосно, либо последовательно. В первом случае наиболее крупные отверстия имеет внутреннее сито, а во втором случае первым по ходу материала устанавливается сито с наименьшими размерами. Большим достоинством барабанных грохотов является их динамическая уравновешенность, малая энергоемкость, существенным недостатком – низкая степень использования поверхности сит (20–30 %).

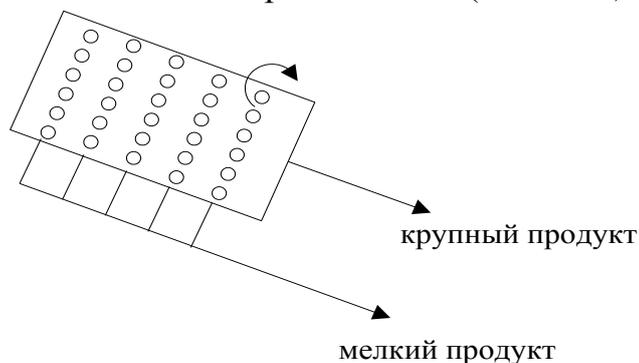


Рис. 5.17. Барабанный грохот

*Валковые грохоты.* Кроме перечисленных типов грохотов, для измельчения материала могут использоваться валковые грохоты (рис. 5.18). Материал, попадая между валками, измельчается. Данный тип грохотов отличается высокой производительностью, эффективностью, отсутствием динамических нагрузок.

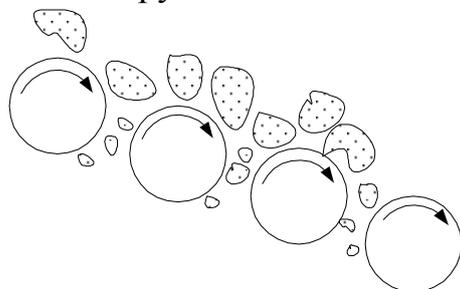


Рис. 5.18. Валковый грохот

#### 5.4. Приготовление электродной массы

Приготовление массы происходит в несколько этапов:

- смешивание твердых углеродных материалов (наполнителей) и связующего;
- уплотнение массы (бегунение, вальцевание).

##### 5.4.1. Смешивание наполнителей (УМ) и связующего материала

Перед формованием смесь, составленную из различных твердых компонентов и связующего, смешивают с целью приготовления однородной электродной массы. Прежде чем переходить к этапу смешивания, рассмотрим принципы составления рецептур: выбор сырья, подбор гранулометрического состава, выбор связующего.

*Выбор сырья.* Наиболее жесткие требования к материалам предъявляются при производстве графитированных электродов. Применяются малозольные и плотные (низкопористые) углеродистые материалы – нефтяной и пековый кокс. Для получения сырья с высокой плотностью и стабильными свойствами из исходного материала готовят блоки (дробление → смешение → обжиг), затем эти блоки дробят и получают зерновой материал, который идет на производство графитированных электродов.

В производстве угольных изделий (электроды для печей и др.) используются антрациты, обеспечивающие термостойкость, теплопроводность и механическую прочность изделий. Содержание антрацита в смеси составляет около 50 %. Вторым компонентом смеси является тон-

ко измельченный кокс. Для улучшения формуемости массы в смесь добавляют небольшое количество (до 2 %) графита.

*Гранулометрический состав.* В основе выбора гранулометрического состава лежит принцип максимальной плотности смеси. Оптимальный гранулометрический состав подбирается эмпирически, с помощью аппарата, позволяющего быстро определять насыпные массы для различных комбинаций сыпучих материалов дисперсностью от 25 мм до 0,1 мкм. Часто используют прерывистый гранулометрический состав – *мелкие : крупным* = 1 : 10, средние фракции отсутствуют. Размер частиц используемого УМ зависит от его свойств и природы, например: антрацита – около 1 мм, графита – меньше 100 мкм. Чем крупнее зерна исходного сырья, тем больше необходимое количество связующего (до 18–25 %).

*Выбор связующего.* Общим требованием при выборе связующего является максимальное содержание свободного углерода (20–28 %), т. к. это приводит к увеличению выхода кокса. Связующее должно пластифицировать формуемую массу. Для этого оно должно обладать высокими смачивающими свойствами и способностью глубоко внедряться в толщу коксовых зерен. Из опыта установлено: чем крупнее по размерам изделие, тем выше требуется температура размягчения связующего. Для регулирования температуры размягчения используют растворители.

Для всех видов электроугольных изделий общим требованием является низкая зольность. При производстве металлографитных щеток в смесь добавляют металл: медь, свинец, олово, серебро. Металлы добавляют в виде тонко измельченных порошков. Основная функция металла – проводник тока. Электропроводность меди в 500 раз выше, чем у графита.

*Смешивание.* Основная цель процесса – равномерное распределение компонентов в массе шихты. Вначале смешивают твердые сыпучие компоненты путем многократного пересыпания порошкообразных материалов в смесителях без добавления связующего, т. к. добавление связующего снижает подвижность частиц в смеси. Затем продолжается перемешивание со связующим. При этом массы должны быть нагреты выше температуры плавления связующего на 50–70 °С для увеличения подвижности и снижения вязкости. В этих условиях связующее обладает наилучшими смачивающими свойствами. При более высоких температурах усиливается окисление соединений, входящих в состав каменноугольного пека, и соответственно снижается пластичность массы.

Смачивание поверхности зерен происходит за счет адгезии связующего, а также адсорбции его на поверхности зерен. Наибольшей сорбционной способностью обладают тяжелые высокомолекулярные соединения связующего материала. Количество сорбированного связу-

ющего зависит от удельной поверхности сыпучего материала. Так, шихта, составленная из пористого нефтяного кокса, сорбирует до 15 % каменноугольного пека, введенного в шихту. Смачиваемость оказывает влияние на пластифицирующие способности связующего, а также способствует образованию коксовой связки твердых зерен при обжиге.

Густые и вязкие массы смешивают двумя способами:

- делением;
- вминанием (без разрыва).

Оценка качества смешивания – довольно сложная задача. Часто пользуются методом отбора проб с последующим анализом какой-либо наиболее важной характеристики (химический анализ, пластичность, плотность, цвет, электрические свойства и т. д.). В данном случае химический анализ малоэффективен и не дает информации, т. к. частицы перемешиваемых материалов имеют примерно одинаковый химический состав (сажа, графит, кокс). Поэтому для оценки качества смешивания за основу берут технологические характеристики, определяющие дальнейшие стадии переработки (например, прессование, формование и т. д.) или их эксплуатационные показатели (прочность, электропроводность, пористость и т. д.).

Качество смешивания определяется во многом конструкцией смесителя. Все смесители по механизму перемешивания делят на три группы:

- механизмы, передающие частицы из одного объема массы в другой, – конвекционное смешение (мешалки с вращающимися лопастями и спиралями);
- механизмы, распределяющие частицы на вновь развитых поверхностях, – диффузионное смешение (барабаны с эксцентриком);
- механизмы, осаживающие определенные поверхности внутри смешиваемого объема, – срезающее смешение (архимедова спираль для передачи материала в центр бункера при одновременном опускании его по краям).

В электродной и электроугольной промышленности основным смесительным агрегатом является двухлопастная смесительная машина с Z-образными лопастями (хотя иногда лучшие результаты дает смешивание в барабане с эксцентриком).

Время, затраченное на процесс смешивания, неодинаково для различных композиций:

- набивная масса для алюминиевой промышленности – 45–50 мин.
- массы для щеток – 3–4 часа.

Общие правила: 1) чем тоньше порошок, тем больше время смешивания; 2) время смешивания возрастает с увеличением температуры плавления связующего.

#### 5.4.2. Конструкции смесительных машин

Смесители бывают следующих типов: машины с архимедовой спиралью и шнековые смесители, машины с вращающимися спиральями и лопастями, центробежные, с эксцентриковой осью.

*Двухлопастные смесительные машины периодического действия*  
Широкое применение в промышленности получили двухлопастные смесительные машины с Z-образными лопастями (рис. 5.19, 5.20).

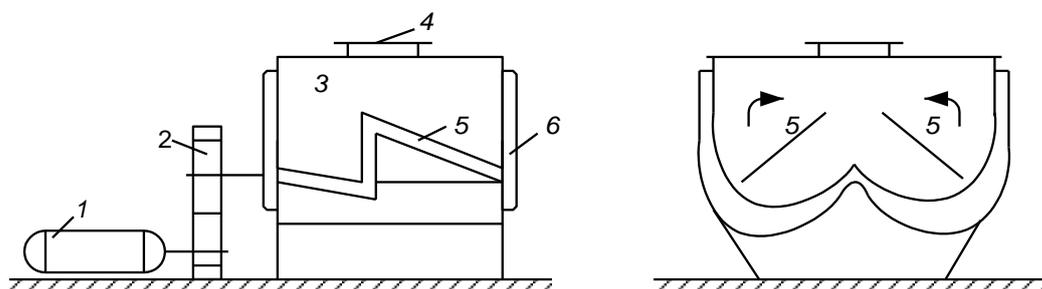


Рис. 5.19. Схема двухлопастной смесительной машины: 1 — электродвигатель; 2 — редуктор; 3 — корыто; 4 — загрузочные отверстия; 5 — Z-образные лопасти

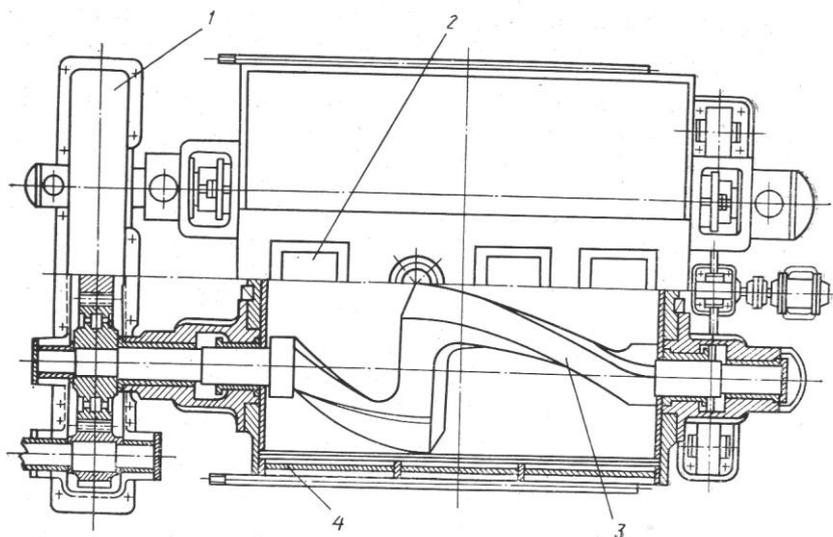


Рис. 5.20. Смесительная машина:

1 — редуктор; 2 — загрузочно-разгрузочное устройство; 3 — лопасть; 4 — кожух

Машина представляет собой емкость (корыто), в которой размещены две Z-образные лопасти, вращающиеся друг другу навстречу. Привод осуществляется через редуктор. Системой шестеренчатых передач лопасти приводятся во вращение. Сверху машина плотно закрыта крышкой, в которой имеются отверстия для загрузки материалов: твердых, порошкообразных и связующих. Готовая масса выгружается через

отверстие в днище корыта, закрываемое и открываемое с помощью заслонки, которая имеет механический или гидравлический привод. Корыто смесительных машин обогревается частично или полностью. В промышленности применяют также машины с электрическим обогревом, если необходимы более высокие температуры для производства некоторых изделий. Углеродистые материалы, из которых производится электродная масса, обладают высокими абразивными свойствами (особенно антрацит), поэтому внутренние части машины быстро изнашиваются. Для предохранения боковых и торцевых поверхностей корыта имеется защитная сменяемая футеровка стальными листами. Лопастные валы предохраняют от износа специальными накладками.

В смесителях такой конструкции используются оба принципа смешивания (вминание и деление) одновременно, что позволяет форсировать процесс смешивания. Работа смесителя протекает следующим образом. Под влиянием давления лопасти масса прижимается к седлу корыта и делится на две части: часть массы выходит из сферы действия данной лопасти и подхватывается второй лопастью. То же происходит и с массой, направляемой к седлу второй лопастью. Таким образом, осуществляется смешивание делением. Одновременно лопасти прижимают массу к стенке корыта. Масса, находясь под давлением лопасти, перемещается в пространстве вдоль стенки и лопасти. Таким образом, в машине осуществляется смешивание вминанием.

Расход электроэнергии на смешение зависит от нескольких факторов: вида производимой массы, емкости машины, температуры размягчения связующего. Чем больше связующего и выше температура его размягчения, тем больше расход электроэнергии. При эксплуатации смесительных машин диаграмма потребления мощности снимается за весь цикл смешивания: мощность холостого хода, мощности после загрузки порошков и связующих. Например, для угольной массы максимально потребляемая мощность возрастает от 2 кВт (холостой ход) до 20 кВт (после загрузки связующих). По мере нагревания массы мощность понижается и достигает определенного минимума после того, как масса хорошо перемешается. Установившийся минимум потребления мощности считается моментом окончания процесса смешивания. Поэтому по показаниям ваттметра легко наблюдать не только за процессом смешивания, но и за эксплуатацией машины, т. к. ваттметр указывает время, затраченное на холостой ход машины, на перемешивание порошкообразных материалов, на перемешивание его со связующим и на выгрузку.

К достоинствам периодических машин следует отнести малую чувствительность к погрешностям дозирования; допустимость корректирования свойств массы; возможность контроля на любой стадии процесса.

Основным недостатком машин такого типа является невысокая производительность.

Смесительные машины непрерывного действия (рис. 5.21) применяются на алюминиевых заводах для производства электродной массы. Два взаимно зацепляющихся шнека вращаются в одном и том же направлении.

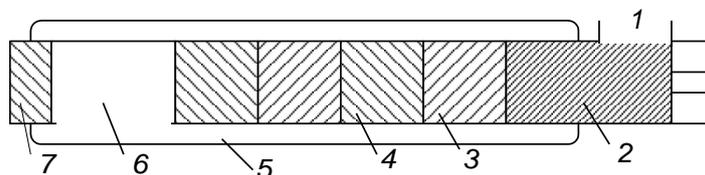


Рис. 5.21. Смесительная машина непрерывного действия: 1 – загрузочное отверстие; 2 – питающий червяк; 3 – нагнетательные витки; 4 – тормозящие витки; 5 – паровая рубашка; 6 – разгрузочные отверстия; 7 – отбойный червяк

Для смесителя непрерывного действия используется установка питания смесителя (рис. 5.22).

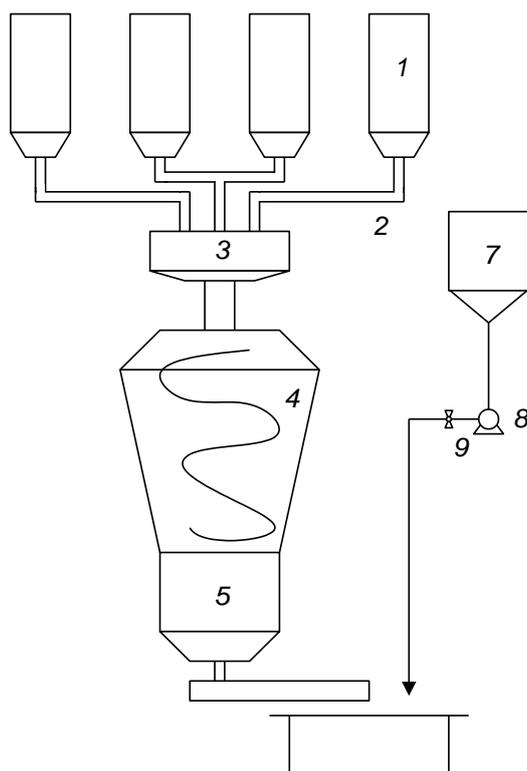


Рис.5.22. Установка питания смесителя: 1 – бункеры; 2 – питатели; 3 – весовой дозатор; 4 – конический смеситель порошков; 5 – бункер; 6 – червячный питатель; 7 – емкость с обогревом для хранения связующего; 8 – шестеренчатый насос; 9 – регулятор точного количества связующего

В установке питания смесителя производится смешивание твердых углеродистых материалов, подаваемых из бункеров 1 через весовой дозатор 3, конический смеситель порошков 4 и бункер 5 червячным питателем 6 в загрузочное отверстие 1 (показано на рис. 5.21).

В это же загрузочное устройство подается подогретый связующий материал через регулятор, точно дозирующий его количество. Затем совместное смешивание твердых углеродистых материалов и связующего происходит в смесительной машине непрерывного действия (см. рис. 5.21).

### 5.4.3. Уплотнение масс

Масса, используемая в производстве электроугольных изделий, подвергается уплотнению путем вальцевания и бегунения. Предварительно смешанная масса, обрабатываемая на вальцах и бегунах, дополнительно перемешивается, уплотняется, из нее выдавливается воздух.

В массе под воздействием механических сил происходят химические изменения, например активирование и инициирование реакций, протекающих с образованием радикалов, функциональных групп. Все это приводит к химическому взаимодействию соединений, входящих в состав обрабатываемой смеси. Существенная роль принадлежит в этом процессе и реакции окисления под действием кислорода воздуха. За счет ускорения реакций деструкции высокомолекулярных соединений формуемость массы улучшается, в результате чего происходит снижение трещинообразования.

Повышение температуры и кратности вальцевания ускоряет процесс вальцевания, однако чрезмерное повышение температуры нежелательно, поскольку снижается пластичность пресс-порошка.

*Вальцы.* Для вальцевания массы применяют вальцы, которые по своей конструкции аналогичны валковым дробилкам (см. рис. 5.4), но специально приспособлены для обработки электроугольных масс. Приготовленная в смесителях масса подается в зазор между вальцами, вращающимися с различной скоростью. В результате трения и адгезии при многократном пропускании через вальцы масса разогревается, пластифицируется и подвергается действию срезающих сил. Технологический режим процесса вальцевания характеризуется температурой вальцов ( $T=100-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), которая зависит от температуры размягчения пека. Расстояние между вальцами составляет  $1\div 2$  мм.

При вальцевании происходит дополнительное перемешивание, уплотнение массы и выдавливание воздуха. Механические воздействия способствуют активированию и инициированию реакций образования

радикалов, функциональных групп. В основном протекают реакции окисления.

*Бегуны.* Принцип работы бегунов подобен вальцам. Для них в большей степени характерны раздавливающие и скользящие усилия, причем происходит максимальная гомогенизация массы. Механохимические воздействия выше, чем на вальцах. Температура процесса бегуновения близка к температуре последующего прессования. Время обработки массы на бегунах составляет 25–30 минут.

#### 5.4.4. Прессование

Важнейший показатель процесса прессования – пластичность. Пластичность – способность массы изменять свою форму под влиянием внешних сил (без образования трещин и разрывов) и сохранять свою форму после снятия нагрузки. Это свойство устанавливается субъективно на основе различных факторов, т. к. пластичность зависит от внешнего и внутреннего трения, упругости материала, адгезионных свойств, температуры и т. д. Пластичность может быть изменена и путем дополнительной обработки массы на бегунах и вальцах. При прессовании совмещаются две операции: формование, т. е. получение изделий определенной формы и размеров, и собственно прессования – уплотнение массы. Метод формования определяет анизотропию структуры, которая оказывает существенное влияние на формирование структуры и свойств технологических процессов спекания и графитации. При повышении давления в прессуемой массе уменьшается расстояние между частицами, образуется и увеличивается напряженная контактная поверхность между частицами и их конгломератами. Прочный блок образуется за счет капиллярных сил сцепления, сил сцепления адсорбционных пленок, а также сил молекулярного притяжения. Общим для всех методов прессования является то, что в определенных условиях под действием внешнего усилия материал подвергается пластической деформации, когда он течет подобно жидкости. Пластичность обусловлена внутренним трением связующего, его свойствами, трением зерен углеродистого материала и т. д. Поэтому качество получаемых формовок зависит от количества связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава, формы зерен и других факторов.

*Стадии прессования.* К ним относятся: уплотнение, дальнейшее уплотнение с локальной деформацией и разрушением частичек, уплотнение глобально разрушенных частичек, закупоривание воздуха. Максимальная плотность прессования определяется внешним и внутренним трением, упругим последствием после освобождения от давления,

способностью к разрушению частичек при прессовании и образовании при этом новых контактных поверхностей. Упругое последствие – необратимые изменения контактной поверхности, выражаемые в увеличении размеров формовок по высоте. Оно связано с освобождением сил упругости в прессуемой массе (за время более двух суток). Оно же является причиной растрескивания и расслаивания изделия.

Упругое последствие растет с повышением давления прессования, температуры размягчения связующего, дисперсности порошка, скорости прессования. Избежать образования трещин можно при высокой степени однородности прессовки.

При производстве углеродистых материалов используют два основных метода – *прессование в пресс-форму* и *выдавливанием через мундштук* (прошивное прессование). Наиболее распространен второй метод. Кроме того, применяют и метод уплотнения с использованием вибропрессования.

Прессование в пресс-форму проводят холодным и горячим способами, а прессование через мундштук – только горячим способом. *Холодное* прессование используется для однородных тонкодисперсных порошков. Для так называемого «*холодного*» *формования* прессованием (при температуре 20–30 °С) готовят специально пресс-порошки – измельченную провальцованную и охлажденную массу. Это значит, что остуженная масса после смешивания вновь измельчается до размеров менее 200 мкм с целью равномерности заполнения всего объема пресс-формы и достижения однородности изделий. Гранулометрический состав в этом случае имеет определяющее значение.

Холодному прессованию подвергают пресс-порошки – массы, охлаждаемые после вальцевания, а часто и после обработки на бегунах. В этом случае давление прессования составляет 120–250 МПа. Холодное прессование дает продукцию с пористостью до 20 % и открытыми порами, что приводит к значительной газо- и водопроницаемости.

*Горячее* прессование имеет ограниченное распространение и используется тогда, когда форма и размеры фасовок соответствуют форме и размерам товарной продукции (аноды для электролиза алюминия, блоки электролизеров и электропечей). Горячее прессование ведут при температуре 70–80 °С, если в качестве связующего используется каменноугольный пек с температурой размягчения около 70 °С. Если же температура размягчения пека выше, повышают и температуру массы. Массу загружают в предварительно разогретые пресс-формы.

*Прессование в пресс-форму.* Данный способ используется для получения конструкционных материалов, щеток для электрических машин и пр., для которых необходима высокая плотность, тонкая однородная структура, полное отсутствие дефектов.

К недостаткам способа следует отнести неравномерное распределение давления в прессуемой массе за счет потерь давления на трение о стенки пресс-формы и между частицами самой массы. Вследствие этого появляется разноплотность, которая возрастает с увеличением высоты и уменьшается с увеличением сечения пресс-формы (градиент давления). В связи с этим соотношение высоты блока к диаметру выдерживают не более единицы. При больших соотношениях применяют двухстороннее прессование, вибрацию. По этой причине таким способом нельзя получать формовки сложной формы. На плотность и равномерность формовок оказывает влияние скорость прессования. Снижение скорости прессования (особенно тонкозернистых масс) способствует выравниванию плотности в формовках. Такой же эффект достигается при выдержке формовки при максимальном давлении. Величина давления подбирается опытным путем для каждого изделия. При этом учитывают усадку изделия при обжиге. Чем больше плотность, тем меньше усадка.

Прессование осуществляется на гидравлических прессах под давлением 50–70 МПа с выдержкой при максимальном давлении в течение 30–60 с. После снятия давления формовки извлекают из пресс-форм и осторожно транспортируют на склад в специальных вагонетках, т. к. теплые формовки легко подвергаются деформации.

*Прессование выдавливанием* (прошивное прессование) – наиболее распространенный и экономичный способ прессования. Этот процесс осуществляется в открытом с одной стороны цилиндре, заканчивающемся мундштуком, через который под давлением выдавливается прессуемая масса. Форма и размеры мундштука определяются сечением получаемых изделий. Данный метод позволяет получать изделия диаметром от 1–2 до 1200–1500 мм с различной длиной. Длина изделий ограничивается лишь условиями проведения последующих переделов: обжига и графитации.

Схема прессования выдавливанием показана на рис. 5.23.

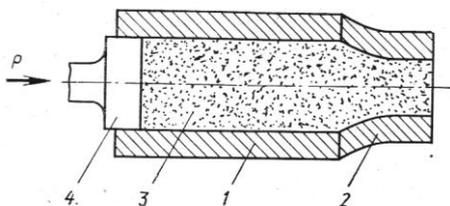


Рис. 5.23. Схема прессования методом выдавливания: 1 – контейнер; 2 – мундштук; 3 – масса; 4 – пуансон

В контейнер 1 загружается масса 3, которая под действием внешнего давления вначале подпрессовывается – уплотняется при закрытом отверстии мундштука 2. Подпрессовка не производится лишь при за-

грузке в контейнер предварительно утрамбованной массы или когда масса трамбуется непосредственно в контейнере. Затем масса выдавливается из контейнера 1 через мундштук 2. При этом масса дополнительно уплотняется. Таким образом, процесс прессования состоит из двух операций: подпрессовки и собственно прессования (выдавливания).

Если в контейнерах масса движется параллельными слоями, то в зоне мундштука происходит значительная ее передвижка, т. к. внешние слои массы проходят больший путь, чем внутренние слои. Эта передвижка тем больше, чем выше коэффициент обжатия, определяемый как отношение площадей сечения контейнера и мундштука. При выдавливании массы и передвижении ее из контейнера в полость мундштука анизотропические углеродистые частицы по наибольшему размеру располагаются параллельно оси мундштука. В отличие от изделий, полученных при прессовании в пресс-форму, изделия, спрессованные методом выдавливания, обладают незначительной разноплотностью. При увеличении коэффициента обжатия разноплотность изделий возрастает.

Этим способом можно прессовать лишь горячие массы. Температура массы должна обеспечивать оптимальную ее пластичность, т. е. давать возможность сильно уплотнять массу при прессовании и получать достаточно прочные спрессованные изделия. Температура массы, поступающей на прессование, зависит от размеров получаемых изделий и температуры размягчения пека – связующего. При температуре размягчения пека около 75 °С для изделий средних размеров температура массы, подаваемой в контейнер пресса, должна быть 87–97 °С. При более высокой температуре из массы начинают выделяться газы, которые усложняют прессование и ухудшают качество изделий. Температура массы повышается, если используются пеки с повышенными температурами размягчения, а также при производстве мелких изделий.

Давление прессования определяется качеством массы и температурным режимом (для изделий среднего размера 90–100 °С). Подпрессовка производится при закрытом мундштуке, составляющем не менее 75 % от давления создаваемого прессом, и позволяет максимально уплотнить массу, т. е. давление прессования меньше, чем давление подпрессовки. В зависимости от диаметра изделий давление составляет 7,5–20 МПа.

Скорость выдавливания максимальна для мелких изделий. Например, для изделий диаметром 6 мм скорость составляет до 1 м/с, для крупных изделий – 2–3 м/мин.

Разнообразные конструкции прессов отличаются друг от друга вспомогательными устройствами, оснасткой и системой управления. В электродной и электроугольной промышленности используются в основном гидравлические прессы: вертикальный пресс с подвижным сто-

лом для мелких изделий, вертикальный пресс с закрепленной пресс-формой, прессы с вращающимся столом.

Прошивные прессы для прессования выдавливанием по конструкции аналогичны прессам для прессования в пресс-форму. Основное отличие заключается в том, что в одной из траверс вместо пресс-формы устанавливается контейнер с мундштуком.

Схема гидравлического прошивного прессы показана на рис. 5.24.

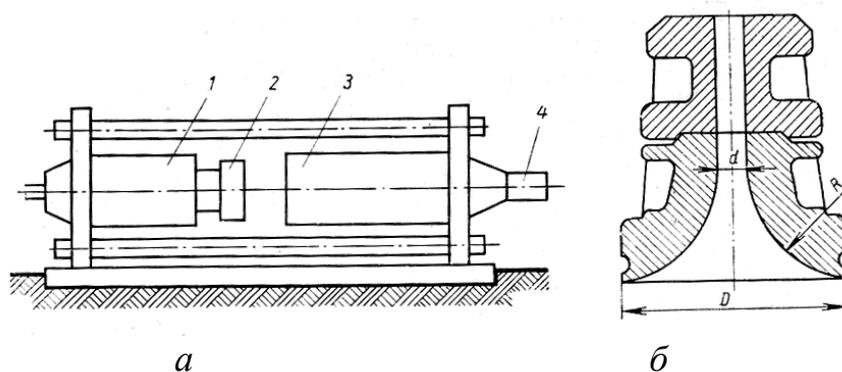


Рис. 5.24. Гидравлический поршневой пресс:  
а - схема прессы; б - мундштук; 1,3 - цилиндры; 2 - поршень; 4 - мундштук

В двух стальных цилиндрах, расположенных по одной оси, движется один или два поршня, работающие совместно. В цилиндр 1 под давлением поступает жидкость и заставляет передвигаться поршень 2 в сторону цилиндра 3 – контейнера с мундштуком 4. Масса выдавливается в контейнер через мундштук под давлением движущегося поршня.

Наиболее ответственный элемент поршневых прессы – мундштук. На прессовых установках имеется набор мундштуков. Мундштук (рис. 5.24, б) состоит из конусной и цилиндрической частей. Наибольшее влияние на характер и давление истечения массы, а также на плотность формовок оказывает конусная часть мундштука. Контейнер и мундштук снабжены электрическими или паровыми устройствами. Температуру мундштука обычно поддерживают на 1–15 °С выше температуры контейнера.

*Виброформование.* В некоторых случаях для прессования тонкодисперсных смесей (сажа – высокотемпературный пек) используется метод виброформования, который позволяет снизить давление прессования по сравнению с двусторонним прессованием, причем эффективность виброформования возрастает с увеличением высоты образца. Разброс плотности может быть снижен в 3–4 раза.

Сущность виброформования заключается в том, что под действием вибрации силы межчастичного (внутреннего) трения уменьшаются. Виброформование чувствительно к изменениям в составе обрабатываемой

мой массы. По формуле Р. Лермута объем пор при виброуплотнении определяется по формуле

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{G \cdot p}{\eta} \tau\right)$$

где  $\varepsilon_0$  – начальный объем воздушных пор;  $\tau$  – время вибрирования;  $p$  – давление на смесь;  $\eta$  – вязкость смеси;  $G$  – постоянная, зависящая от пресс-формы и расстояния рассматриваемой точки от поверхности. Поскольку вибрационная обработка при формовании способствует уменьшению межчастичного трения, она эффективна только на первой и частично на второй стадиях прессования. Возможность выравнивания плотности в начальных стадиях прессования позволяет считать целесообразным виброформование перед прессованием в пресс-форму.

*Изостатическое формование.* Этот вид прессования основывается на равномерном приложении нагрузки к формируемому телу жидкостью или газом в большинстве случаев через гибкую оболочку. Вариантом изостатического формования является гидростатическое прессование. Гидростатический способ обычно используется в прессовании металлокерамики, но в последнее время применяется и для формования крупных заготовок углеграфитовых материалов. Например, этим способом получены углеграфитовые заготовки диаметром 520 и длиной 620 мм с изотропными свойствами. Давление, используемое в гидростатическом прессовании, составляет до 100 МПа, а в отдельных случаях – до 1000 МПа. Отличие гидростатического прессования от формования в пресс-форму заключается в том, что в первом случае материал уплотняется равномерно во всех направлениях в отсутствие внешнего трения. Повышение плотности может быть описано выражением

$$\theta/\theta_0 = \exp(-ap),$$

где  $\theta$  и  $\theta_0$  – относительные плотности материала до и после прессования;  $p$  – давление прессования;  $a$  – константа. Кроме более равномерного распределения свойств в прессуемом объеме, гидростатическое прессование позволяет при меньших удельных давлениях получать более высокие плотность и механические характеристики материала.

*Динамическое формование.* Оно используется на механических прессах для увеличения скорости передачи давления материалу и, следовательно, повышения производительности процесса формования. В отсутствие специальных гидравлических или кривошипных устройств механические прессы создают ударное нагружение, при котором плотность тела определяется сообщенной ему кинетической энергией.

Работа динамического прессования может быть определена как

$$A_d = K_d A_p,$$

где  $A_p$  – работа прессования при малых скоростях нагружения;  $K_d$  – динамический коэффициент, больший единицы. При динамическом прессовании пределы прочности и текучести прессуемого материала возрастают, а коэффициент меж- и внутричастичного трения уменьшается. Сопротивление уплотнению также повышается за счет заземленного в порах воздуха. В результате это приводит к увеличению сопротивляемости тела при уплотнении, т. е. к росту коэффициента  $K_d$ . Упругое последствие контактных участков при динамическом прессовании более ярко выражено в связи с тем, что релаксация упругих напряжений не успевает пройти. Это приводит к повышенному хрупкому разрушению контактных участков и уменьшению контактного сечения. Однако развивающиеся мгновенные высокие давления и температура в контактах способствуют росту плотности прессовок.

Указанный эффект особенно проявляется при формировании взрывов, когда высокое давление создается за счет энергии взрывчатых веществ. Способ прессования с помощью взрывчатых веществ основывается на горении метательных взрывчатых веществ (порохов), взрыве и детонации. При этом в замкнутом объеме создается высокое давление, которое передается через прессующий заряд прессуемому телу, помещенному в специальные оболочки. Максимальное давление может достигать 30 ГПа.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие основные стадии включает принципиальная схема производства УГМ ?
2. Перед какой термической стадией проводят предварительное дробление твердого наполнителя ?
3. Какие схемы дробления используются в настоящее время ?
4. Какие типы дробилок применяются на стадии предварительного дробления и каков принцип их действия ?
5. С какой целью осуществляют прокаливание твердых углеродистых материалов ?
6. В чем заключается динамика выделения летучих веществ в различных температурных интервалах ?
7. За счет чего происходит увеличение плотности и упорядочивание углеродной структуры на стадии прокаливания ?
8. Каковы принцип работы и конструктивные особенности ретортных печей для прокаливания углеродных материалов.

9. Перечислите типы вращающихся барабанных печей и назовите принцип их работы.
10. С какой целью проводят окончательное дробление и измельчение прокаленных материалов ?
11. Назовите цель процесса грохочения и виды используемых грохотов.
12. Из каких этапов складывается технология приготовления электродной массы ?
13. В чем заключается принцип составления рецептов ?
14. Какова роль сырья, гранулометрического состава, выбора связующего и процесса смешивания ?
15. Назовите основную цель процесса смешивания и перечислите физико-химические принципы, реализуемые в нем.
16. Какие конструкции смесительных машин используются в настоящее время и принцип их действия
17. С какой целью производится уплотнение масс ?
18. Какое оборудование, применяемое для уплотнения масс.
19. На какой стадии процесса производства углеграфитовых материалов осуществляется прессование ?
20. Из каких стадий состоит процесс прессования ?
22. При каких условиях проводят прессование в пресс-форму ?
23. Что такое прошивное прессование ?
24. Для каких целей используют виброформование ?
25. Какие еще разновидности прессования, кроме виброформования, используются ?

## 5.5. Обжиг углеграфитовых материалов

Обжиг – одна из важнейших операций, в процессе которой формируются качественные характеристики и эксплуатационные свойства электродных и электроугольных изделий. Под обжигом (спеканием) понимают процесс термической обработки спрессованных материалов при температуре до 1300 °С.

Цель – превращение связующих веществ спрессованного изделия в кокс. Это превращение протекает в результате нагрева изделий до высокой температуры.

В процессе обжига резко возрастают механическая прочность, тепло- и электропроводимость и термическая устойчивость материалов.

Механизм обжига заключается в следующем. Спрессованные («зеленые») изделия представляют собой гетерогенную систему, состоящую из углеродистых зерен, между которыми находятся слои каменноугольного пека. Пек образует переходные слои между частицами. При нагревании происходит термическая деструкция соединений, входящих в состав пека; образующийся при этом кокс, скрепляет в единый монолит углеродистые зерна. Таким образом, создается коксовая решетка, которая придает изделию механическую прочность и одновременно сообщает ему ряд физических свойств. Прочность монолита усиливается благодаря образованию химических связей между зернами. Спекание углеродистых зерен зависит от величины поверхностного контакта между зернами, а следовательно, от гранулометрического состава зерен материала и плотности спрессованных заготовок. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что в системе находится твердая фаза, предварительно прокаленная при 1100–1300 °С, присутствие которой влияет как на само спекание, так и на последующие превращения спекшегося материала при более высоких температурах. Качество обожженных материалов в большей степени зависит от температурного режима обжига. При медленном нагревании происходит более полная диффузия связующего и продукты его деструкции взаимодействуют между собой, а также с поверхностью твердого углеродистого материала. В результате из пека образуется большое количество кокса, и обожженные изделия приобретают механическую прочность. Низкая скорость подъема температуры в заготовках обеспечивает малые градиенты температуры, а следовательно и малые градиенты усадки в их объеме.

Связующие вещества при этом претерпевают превращения двоякого рода: во-первых, – *термическая деструкция связующих*, распад молекул с образованием летучих веществ; во-вторых, – *синтез молекул с образованием остатка* (кокса).

*Термическая деструкция связующих* – сложный процесс. По мере нагревания наблюдается разрыв молекул в местах наименее прочных связей (прежде всего гетероатомных). Уже при сравнительно низких температурах отщепляются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , разрыв идет по кислородным, сульфидным и аминным мостикам в сложных молекулах. При более высокой температуре начинают разрываться углеводородные связи, при этом тяжелые разветвленные молекулы разрываются легче.

*Синтез молекул с образованием остатка.* В результате атомных перегруппировок в нелетучем остатке накапливаются наиболее прочные молекулярные структуры. Поскольку самой плотной и прочной является ароматическая структура, то всякий процесс термического разложения является ароматизацией нелетучего остатка. При развитии процесса коксования увеличивается количество и размеры плоских молекул, они образуют пакеты, за счет этого достигается дальнейшее уплотнение молекулярной структуры вещества.

При обжиге электродных изделий, наряду с основными процессами образования коксовой решетки, происходят вторичные процессы – разложение на раскаленных поверхностях электродных изделий углеводородов из газовой фазы. В результате образуется вторичный кокс – блестящий углерод, который оказывает упрочняющее действие на получаемый углеродный материал. При увеличении веса вследствие отложения углерода из газовой фазы на 1 % прочность изделия возрастает на 20–80 %.

Спекание углеграфитовых материалов можно разделить на следующие стадии:

- Размягчение отпрессованных изделий, т. е. плавление связующего материала ( $T=40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Удаление адсорбированных компонентов: воды, оксидов углерода, легких масел, которые могут находиться в состоянии химической связи со связующими компонентами. Процессы поликонденсации (взаимодействие функциональных групп при  $T=100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Пиролиз и молекулярная ассоциация связующего материала, образование полукокса и пекового кокса. Структурная перестройка химических связей между связующим материалом и углеродными частицами ( $T=300\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Удаление посторонних атомов и соединений с периферии. Молекулярная перестройка и уплотнение кокса связующего ( $T=750\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Охлаждение спеченных изделий.

### 5.5.1. Факторы, влияющие на процесс обжига

На процесс обжига оказывает влияние *связующее, вид наполнителя и его гранулометрический состав, скорость нагрева, конечная температура обжига.*

**Связующее.** В качестве связующего чаще всего используется каменноугольный пек – смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероароматических соединений с числом колец в молекуле четыре и более. Качество пеков оценивается по следующим показателям:

- *групповой состав, зольность;*
- *температура размягчения;*
- *выход летучих веществ.*

Рассмотрим качество пеков по перечисленным показателям:

• *Групповой состав* пека, используемого в качестве связующего, рассмотрен в разд. 4 (см. табл. 4.1).

• *Температура размягчения.* В зависимости от температуры размягчения пеки подразделяются на мягкий пек (40–55 °С), среднетемпературный (65–90 °С), твердый (более 90 °С), высокотемпературный (130–150 °С), сверхтвердый (более 200 °С). В качестве связующего в производстве углеграфитовых материалов используют среднетемпературный пек. Связующее вещество должно обладать высоким коксовым числом и спекаемостью, а также подвижностью для достижения необходимой пластичности. Спекаемость обеспечивается  $\alpha$ -фракциями, а подвижность и вяжущие свойства –  $\beta$  и  $\gamma$ .

**Поведение связующего при обжиге.** На первой стадии обжига в первую очередь наблюдается размягчение связующего и увеличение его подвижности. Затем, на второй стадии и частично на третьей, при температурах до 350–450 °С происходит изменение группового состава с переходом  $\gamma$ -фракции в  $\beta$ -, а  $\beta$ - в  $\alpha$ -фракции (см. рис. 5.25–5.27). При этом изменение группового состава связующего при термообработке зависит от вида наполнителя.

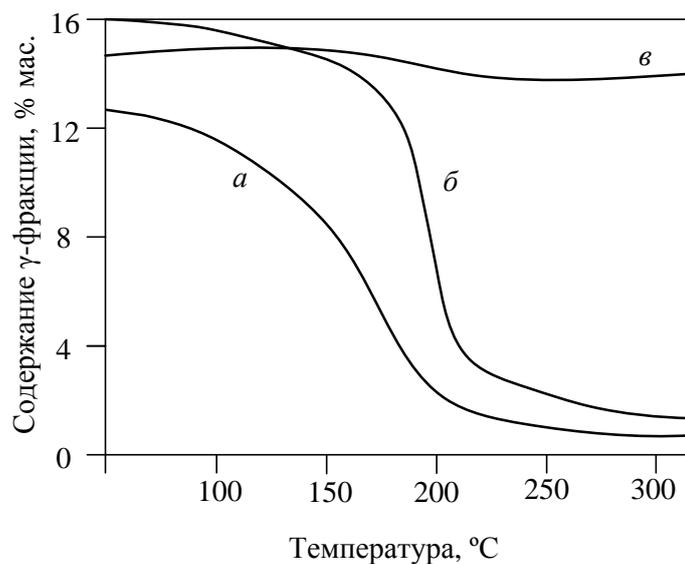


Рис. 5.25 – Изменение содержания  $\gamma$ -фракции в зависимости от температуры для композиций: *a* – сажа-связующее; *b* – кокс-связующее; *v* – графит-связующее

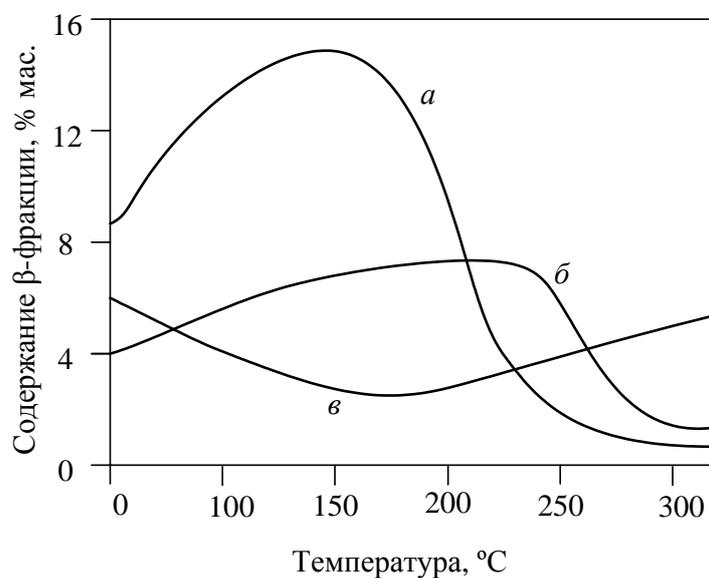


Рис. 5.26. Изменение содержания  $\beta$ -фракции в зависимости от температуры для композиций: *a* – сажа-связующее; *b* – кокс-связующее; *v* – графит-связующее

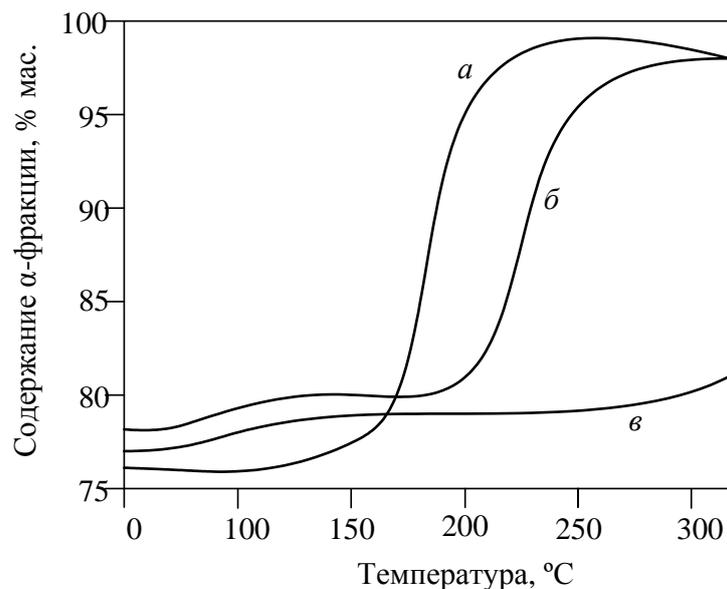


Рис. 5.27. Изменение содержания  $\alpha$ -фракции в зависимости от температуры для композиций: *а* – сажа-связующее; *б* – кокс-связующее; *в* – графит-связующее

Объяснение хода кривых на рис. 5.24–5.27: при нагревании до 300 °C происходит изменение группового состава связующего, связанное с селективной хемосорбцией на поверхности углеродных частичек  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракций. Наиболее резкое изменение группового состава наблюдается при нагревании сажепечковых смесей. Это связано с повышенной адсорбционной способностью поверхности сажевых частиц по сравнению с другими порошками и соответственно более активным окислительно-восстановительным взаимодействием с функциональными группами связующего. Кроме того, применение сажи по этим же причинам приводит к увеличению в составе изделий физически и химически адсорбированного кислорода. Кислород, в свою очередь, ускоряет превращение связующего по схеме  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  и уменьшает температуру формирования поперечных химических связей. Все это приводит к увеличению прочности изделий из сажи.

*Выход летучих веществ.* В зависимости от температуры размягчения связующего наблюдается различие в количестве и скорости выделения летучих веществ и, как следствие, потере массы изделия (см. табл. 5.2).

Таблица 5.2

## Влияние температуры на состав летучих веществ

Температура спекания, °С	Состав газа, % об.					
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	ΣC <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>
250	21,2	8,3	0,0	1,1	13,6	55,8
450	21,8	3,2	0,7	2,6	29,6	42,1
570	6,5	4,5	1,0	1,4	50,3	36,3
670	2,4	1,4	1,0	1,9	64,4	28,9
870	0,4	0,5	0,3	0,3	75,8	22,7
950	0,5	0,8	0,5	0,8	76,0	21,4

Образование и выделение водорода свидетельствует о формировании коксовой структуры из связующего с малым содержанием функциональных групп (CO<sub>2</sub>, CO и т. д.) и переходе β- в α-фракции.

Количество связующего оценивается технико-экономическими показателями и технологичностью приготовления изделий. Его должно быть достаточно для достижения пластичности при прокаливании с образованием коксовых структур.

Прочность спеченных материалов прямо пропорциональна выходу кокса из связующего материала. Эта величина определяется экспериментально и рассчитывается по формуле

$$П = ck,$$

где П – прочность; *c* – коэффициент прочности «спекания»; *k* – выход кокса.

Необходимо помнить, что характер процесса обжига определяется в значительной степени составом изделия, т. е. составом наполнителя и связующего. Следовательно, важным является рассмотрение вида наполнителя, его гранулометрический состава и соотношения Н : Св (наполнитель : связующее).

**Вид наполнителя и гранулометрический состав.** В зависимости от количества углеродного порошка наблюдается два интервала составов смесей Н (нефтяной кокс) + Св (каменноугольный пек), при которых выход кокса изменяется в узком интервале (см. рис. 5.28).

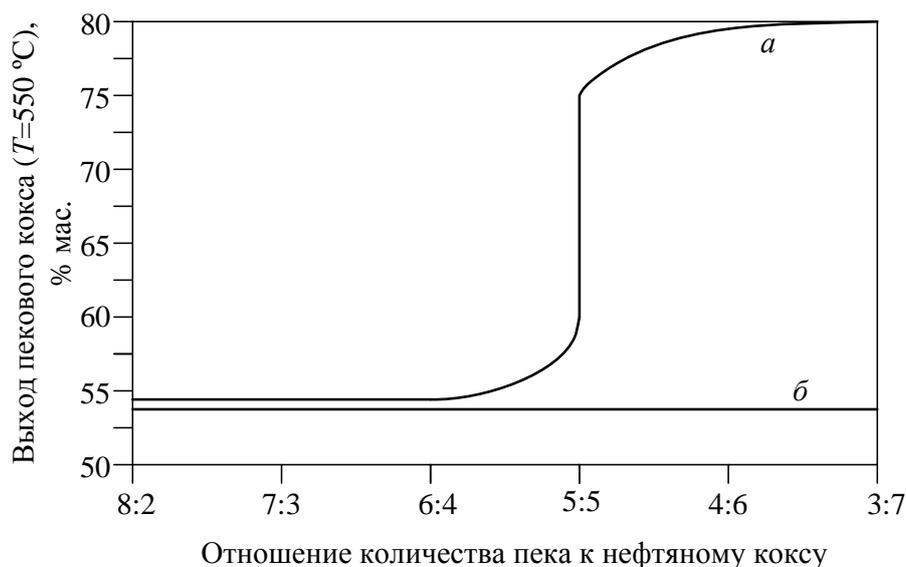


Рис. 5.28. Влияние соотношения пек/кокс на выход пекового кокса:  
*а* – с предварительным нагревом и выдержкой при 200–300 °С;  
*б* – без предварительного нагрева

Результаты, представленные на рис 5.28, позволяют сделать вывод о том, что невысокий и постоянный выход кокса (~54 %) в процессе обжига наблюдается для порошков с небольшой общей поверхностью и без предварительной выдержки при температуре 200–300 °С (кривая *б*). Выход кокса до 70–75 % увеличивается за счет большой величины поверхности порошка и малой толщины пленки связующего (кривая *а*). Рост выхода наблюдается только у материалов с развитой активной поверхностью и только с предварительной выдержкой при  $T=200\text{--}300$  °С.

Таким образом, прочность изделий, при прочих равных условиях, будет выше у материалов, обладающих более развитой поверхностью.

Природа наполнителя сказывается особо сильно, если существует возможность образования химических связей Н–Св. Например, хорошо спекаются и дают прочные композиции смеси нефтяного кокса и каменноугольного пека, хуже – графита (каменноугольного пека).

Влияние гранулометрического состава наполнителя сказывается в том, что с ростом дисперсности наполнителя возрастают общая поверхность и, как следствие, выход кокса из связующего, прочность изделия. Однако чрезмерное диспергирование приводит к неполной смачиваемости наполнителя связующими, при этом снижается прочность изделия. В случае же увеличения количества связующего возникает опасность вспучиваемости за счет большого выхода летучих веществ и последующей усадки из-за значительной потери массы с летучими компонентами.

Оптимальный гранулометрический состав подбирается экспериментальным путем; диаметр частиц наполнителя составляет: для антрацита – 1 мм и меньше, графита – менее 100 мкм, остальных наполнителей – в этом интервале.

Если в составе изделия присутствуют металлические порошки (Cu, Ni и т. д.), – это влияет на выход кокса (увеличивая его), т. к. они оказывают каталитическое действие, в частности, на реакции дегидрирования (см. табл. 5.2).

**Скорость нагревания.** Скорость нагревания оказывает различное влияние на свойства спекаемых изделий в отдельных температурных интервалах. Важную роль при этом играет температуропроводность материала, влияющая на температурные градиенты в материале. В связи с этим ограничения в скорости нагревания в первую очередь должны определяться необходимостью выравнивания температурного поля в объеме материала. Экспериментально установлено, что рост температурного перепада происходит после размягчения связующего и снижение – после его охлаждения. В этом интервале температур изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние. С ростом скорости нагревания максимум разложения связующего смещается в сторону более высоких температур. С увеличением температуры размягчения связующего его интенсивное разложение протекает при более высоких температурах и в более узком температурном интервале. Увеличение скорости нагрева с 0,5 до 3 °С/мин повышает температуру окончания мезофазного превращения на 55 °С. Скорость спекания определяет структуру кокса до 500–700 °С. Скорость нагрева определяет температуры начала и максимумов газовыделения. Как отмечалось выше, важное влияние оказывает и время выдержки в интервале формирования мезофазы. Установлено, что температура и время выдержки оказывают одинаковое влияние на формирование мезофазы в интервале температур 390–

–430 °С. Увеличение скорости нагрева расширяет температурный интервал существования мезофазы. Выше 800 °С плотность кокса практически не зависит от указанных выше параметров.

Таким образом, для получения качественной продукции выбирается различная скорость нагревания при спекании в отдельных температурных интервалах. Температурный режим должен быть таким, чтобы изделие равномерно прогревалось, из связующего образовалось максимальное количество кокса, а градиент усадки был бы минимальным.

Продолжительность обжига пропорциональна размерам изделий и для мелких частиц (около 100 мкм) составляет 100–200 часов, для крупных – более 400 часов. Общая продолжительность спекания при произ-

водстве углеграфитовых изделий электротехнического назначения находится в пределах 80–420 часов.

**Конечная температура обжига.** Максимальная температура изделий, идущих в дальнейшем на графитацию, составляет 800 °С, для законченных изделий – в пределах 1200–1300 °С.

Деформация изделий при обжиге сопровождается: а) уменьшением размеров – усадкой; б) увеличением размеров – вспучиваемостью. Неоднородная усадка приводит к образованию трещин, снижению качества изделий и браку.

Усадка зависит от следующих факторов: степени уплотнения при прессовании, способа прессования, качества и количества связующего, условий прокаливания и обжига. Усадка увеличивается с уменьшением плотности спрессованного изделия, с использованием не прокаленных наполнителей; с уменьшением давления при прессовании, с использованием легкого связующего. Изменение линейного расширения зависит от температуры (рис. 5.29).

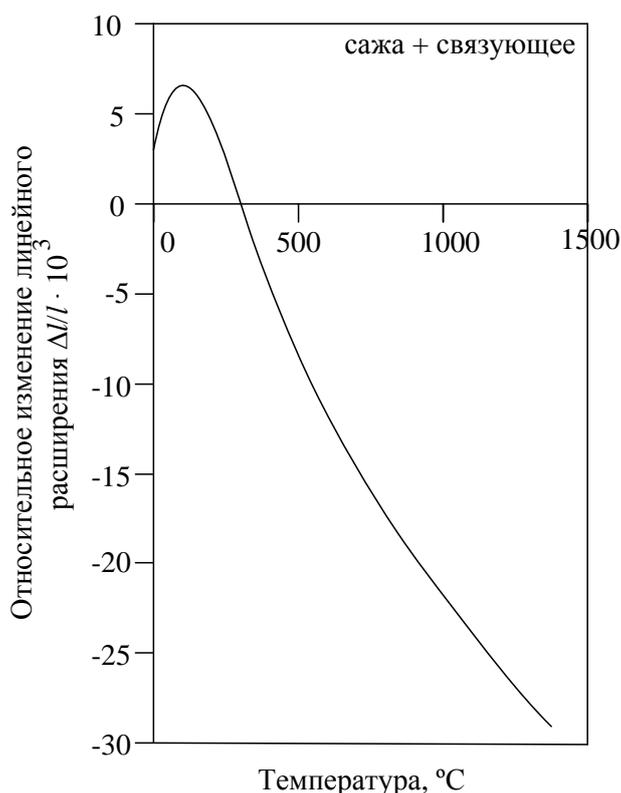


Рис. 5.29. Зависимость линейного расширения от температуры

*Общие закономерности, наблюдаемые при спекании:*

- чем больше содержание свободного углерода в связующем, тем меньше усадка;
- мелкодисперсный наполнитель приводит к слабому уплотнению смесей, что вызывает увеличенную усадку;

- при большом содержании связующего изделие вспучивается (малая газопроницаемость, высокое гидродинамическое сопротивление); необходимо учитывать и линейное термическое расширение.

Все вышеперечисленные факторы, а также конструкция печей, условия сжигания в них топлива, состояние газовой атмосферы, расположение обжиговых изделий в печах являются совокупностью *режима обжига*. Не путать с температурным режимом, который является частью режима обжига.

### 5.5.2. Оборудование процесса обжига

Процесс спекания углеграфитовых изделий осуществляется циклически–непрерывным способом в печах различных конструкций:

*многокамерных;*

*туннельных;*

*электрических* (используются в основном за рубежом).

Для обжига индивидуальных изделий ответственных конструкций применяют несерийные печи периодического действия. К конструкциям обжиговых печей предъявляют ряд специфических требований, которые обусловлены следующими особенностями обжига:

- Обжиг должен проводиться в восстановительной или нейтральной среде.
- Обжиг должен исключить деформацию изделий под действием собственного веса при нагревании.
- Обжиг должен обеспечить оптимальный тепловой режим.

Основным условием качественного проведения процесса является обеспечение косвенного обогрева изделий через стенку. Однако в подавляющем большинстве случаев этого недостаточно. Дополнительно в обогреваемую камеру вводят так называемый упаковочный материал (засыпку), который предохраняет изделие от окисления, деформации, более равномерно распределяет температурное поле в объеме камеры, уменьшая тем самым градиент температуры, влияет на состав и давление газовой атмосферы в печи. В качестве засыпки используют: а) измельченный металлургический кокс; б) смесь антрацита и речного песка – наиболее предпочтительна.

*Многокамерные печи* применяются в основном для изготовления крупных электродных изделий. Многокамерные печи (см. рис. 5.30) состоят из 20–32 отдельных камер, расположенных двумя параллельными

рядами. По обеим сторонам камер находятся газопроводы отопительного газа и борова для отвода продуктов горения. Система газопроводов и каналов позволяет подавать горючий газ в любую камеру и соответственно отводить продукты горения из любой камеры в боров.

Многокамерная печь непрерывного действия с подвижной зоной огня – это блок из нескольких камер, соединенных между собой каналами для прохождения дымовых газов и воздуха из одной камеры в другую. Отдельные камеры работают по периодическому циклу. Печь в целом работает непрерывно.

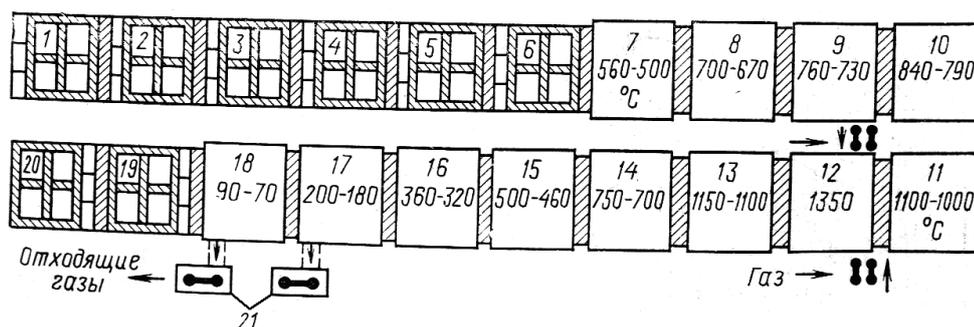


Рис. 5.30. Схема многокамерной обжиговой печи: 1–20 – камеры; 21 – перекидной патрубков

Например, согласно рис. 5.30, в какой-то рабочий момент газообразное топливо подведено к камере 12, где газ смешивается с воздухом и сгорает. В указанной камере поддерживается максимальная температура и ее условно называют камерой, находящейся «на огне». Подводимый к ней воздух, необходимый для горения, засасывается из атмосферы и нагревается в камерах 7–11 за счет тепла обожженных изделий. Продукты горения из камеры 12 не выбрасываются сразу в трубу, а предварительно проходят через ряд камер (камеры 13–18) и, подогревая загруженные в них изделия, постепенно охлаждаются. Отходящие продукты сгорания пропускаются через такое число камер, чтобы их температура понизилась до 180–200 °С, и выводятся в боров при температуре 70–90 °С. Из описанного следует, что камеры с 7 по 18 находятся в системе обжига и охлаждения, а остальные камеры разгружаются, загружаются и ремонтируются. По окончании обжига в 12 камере горение проводят в следующей, наиболее нагретой 13 камере, которая становится «огневой»; воздух, необходимый для горения, нагревается соответственно в камерах 8–12. При этом камера 7 будет отключена, т. к. она достаточно охлаждена и поставлена под разгрузку, а камера 19, только что загруженная, будет подключена на подогрев (в систему обжига). Эти операции продолжают по замкнутому кругу непрерывно. Многокамерные обжиговые печи относятся к рекуперационным печам, т. к. в

них используется тепло отходящих продуктов горения и тепло, аккумулярованное обожженными изделиями.

Печь может работать на двух и более «огнях». В этом случае все камеры печи делят на группы с равным числом камер, в которых проводят последовательное переключение, аналогичное рассмотренному выше. При этом производительность печи увеличивается.

Производительность многокамерной печи определяется по следующей формуле (для одного «огня»):  $Q = 24(q/t)$ , где  $Q$  – производительность печи, т/сут.;  $q$  – загрузка одной камеры, т;  $t$  – время нахождения камеры на обжиге («темп огня»), ч.

«Темп огня» определяется делением продолжительности обжига в одной камере (режим обжига), выраженной в часах, на число камер, находящихся на подогреве и огне. Этой же формулой пользуются при определении производительности печи, работающей на двух или трех огнях, только конечный результат умножается на число «огней».

На рис. 5.31 приведена графическая схема изменения температурного режима во времени при работе многокамерной печи. С перемещением зоны огня перемещается и температурный режим всего процесса.

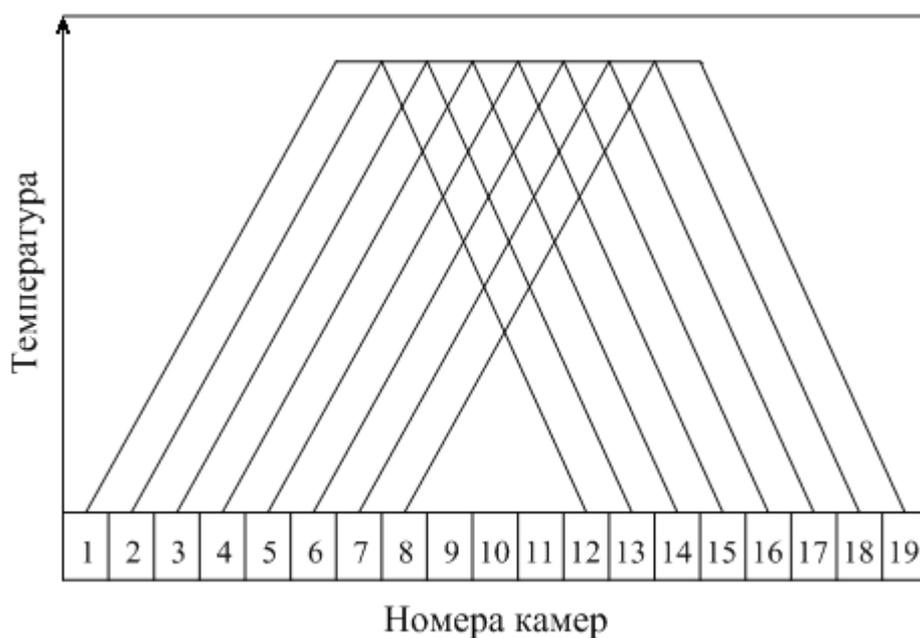


Рис. 5.31. Схема изменения температурного режима при работе многокамерной обжиговой печи

Нестационарность тепловых зон при неподвижном положении обжигаемых изделий показана налегающими друг на друга температурными кривыми. Следовательно, в любом сечении многокамерной печи тепловой процесс повторяется периодически. Несмотря на периодичность

теплового процесса в многокамерных печах, правильнее их относить к печам непрерывного действия, т. к. в отличие от периодических печей и температурный режим в них непрерывен, и загрузка с выгрузкой производятся непрерывно.

Основным элементом печи является камера. Каждая камера разделена на 3–6 муфелей (кассет) 1 (рис. 5.32), в которые загружают обжигаемые изделия. Размеры муфелей определяются размерами изделий. Стенки муфеля выкладываются из фасонного шамотного кирпича с обогревательными каналами 2, через которые проходит горячий газ, нагревающий стенки и загружаемые заготовки. Между муфелями имеются простенки, в которых размещаются каналы 2 для отходящих дымовых газов и воздуха. Газ сжигают в камерах сгорания или огневых шахтах, в верхней части которых расположены горелки. Сюда же поступает воздух по специальному каналу из соседней камеры. Огневые шахты находятся рядом с разделительным простенком или непосредственно в нем.

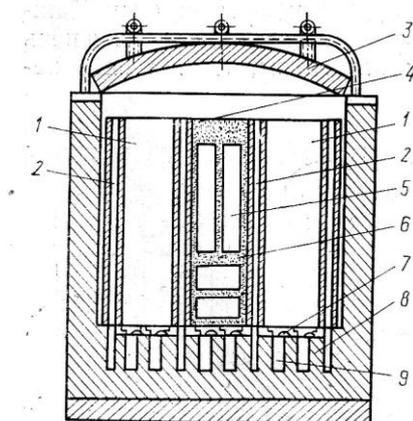


Рис. 5.32. Камера обжиговой печи: 1 – муфель; 2 – обогревательные каналы; 3 – съемный свод; 4 – загруженный муфель; 5 – электрод; 6 – засыпка; 7 – подина муфеля; 8 – столбики для подины; 9 – подподовое пространство

Факел пламени направляется под свод печи и далее проходит обогревательные каналы, нагревая стенки муфеля 1. Дымовые газы собираются в подподовом пространстве 9 и через соединительные каналы поступают в соседние камеры, где отдают свое тепло, двигаясь по обогревательным каналам 2. Охлажденные газы через боры направляются в дымовую трубу.

Камеры печи сверху перекрыты съемными сводами 3, состоящими из жесткого металлического каркаса, который изнутри выложен легковесным огнеупорным фасонным кирпичом. Съём и транспортировка сводов осуществляются с помощью мостовых кранов.

Перед загрузкой на подину насыпают слой засыпки 6 толщиной 50 мм, затем строго вертикально устанавливают заготовки. Загрузку

можно проводить в несколько рядов, в зависимости от длины обжигаемых заготовок, которые пересыпают засыпкой. Сверху также насыпают слой засыпки толщиной 200–300 мм, для предупреждения засыпки от горения ее покрывают тонким слоем песка.

Охлажденные изделия выгружают из камеры. После снятия свода с помощью пневматического устройства снимают верхний слой засыпки и извлекают изделия. Засыпку передают в отделение подготовки для повторного использования. Обожженные изделия очищают от приставшей засыпки и передают на склад.

Размеры камер могут быть различным и , например, для анодных изделий – высота 4,5 м, длина 5,0 м, ширина 0,8 метров. Продолжительность обжига для наиболее крупных изделий доходит до 420 ч.

Недостатком многокамерных обжиговых печей является ограниченная возможность регулирования количества теплоносителя, вводимого в печь. Следовательно, камеры, находящиеся вдали «от огневой камеры», получают мало тепла. Это снижает скорость подъема в них температур. Особенно медленно идет нагрев заготовки до температуры 250 °С. Длительное нахождение заготовок в камере при низких температурах способствует удалению связующего и тем самым ухудшению качества продукции за счет потери углеродным материалом пластичности.

*Туннельные печи.* В туннельных печах обжигают мелкие углеграфитовые заготовки, в том числе щетки для электрических машин. В туннельных печах заготовки находятся в кассетах, размещенных на вагонетках, которые, двигаясь по туннелю, последовательно проходят зоны подогрева, обжига и охлаждения (рис. 5.33). Туннельные печи проще в эксплуатации по сравнению с многокамерными печами. Лучше условия труда, особенно при загрузке и разгрузке печи, т. к. эти участки размещаются в одном месте и легко могут быть механизированы.

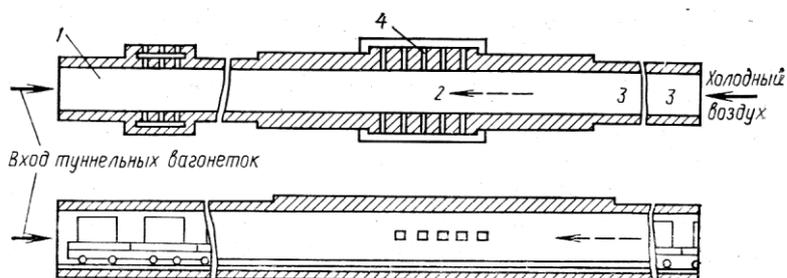


Рис. 5.33. Схема туннельной обжиговой печи:

1 – зона подогрева; 2 – зона обжига; 3 – зона охлаждения; 4 – горелки

Зона обжига расположена примерно посередине туннеля; здесь же находятся горелки для подачи отопительного газа. Вагонетки с обжигаемыми заготовками движутся навстречу горячим газам и постепенно

нагреваются. Пройдя зону обжига, вагонетки охлаждаются воздухом, который вводится с противоположной стороны туннеля. Холодный воздух нагревается и используется далее для горения отопительного газа. Как и в многокамерных печах, при обжиге заготовок используют засыпку. В вагонетках заготовки находятся в тиглях или кессоне – корытообразной емкости, выложенной из шамотного кирпича. На дно тигля укладывают слой засыпки и затем рядами заготовки, которые пересыпают засыпкой. Сверху тигли накрывают крышками, а в кессонах заготовки засыпают слоем засыпки. В туннельных печах (как и в многокамерных) существует значительный перепад температур по высоте камеры (до 300 °С). Для туннельной печи строго регламентированы температурный и гидравлический режимы, а также скорость продвижения вагонетки. При изменении скорости движения вагонетки изменяется и температурный режим. Температурный режим обжига электроугольных изделий в туннельной печи показан графически на рис. 5.34.

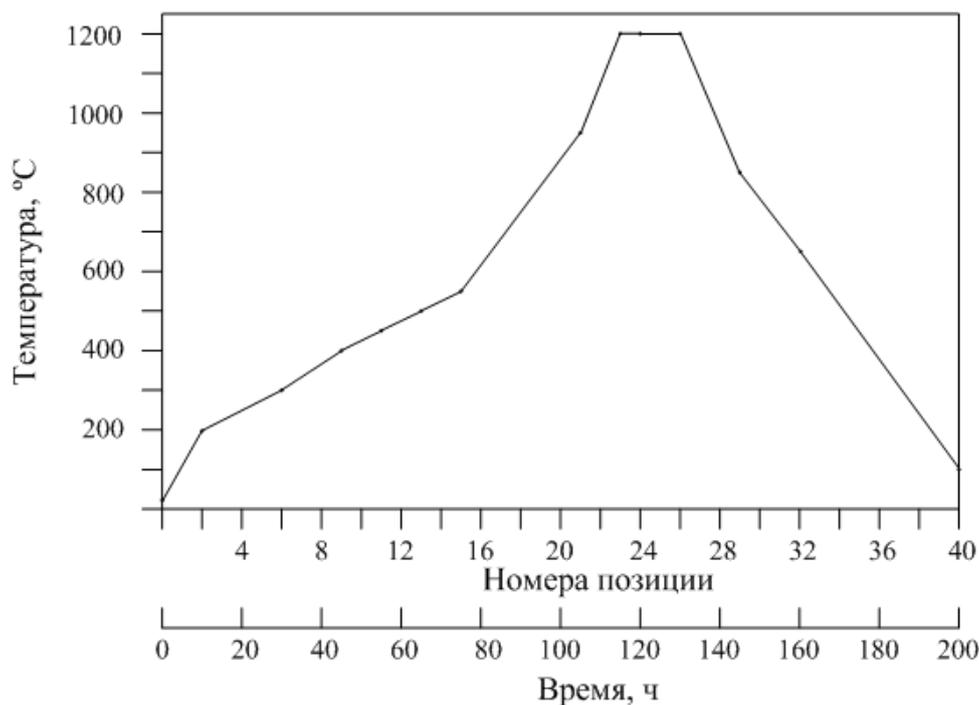


Рис. 5.34. Температурный режим туннельной печи

Рассчитанную температурную кривую на практике реализуют следующим образом. По всей длине печи намечают характеристические точки (позиции), для которых определены температуры в соответствии с разработанным режимом. На этих позициях устанавливают термопары, за показаниями которых следит оператор.

Туннельные печи сложнее по конструкции (наличие вагонеток, песочных затворов, воздушных и газовых завесов). К недостаткам печи

следует отнести высокий расход огнеупоров, большой расход отопительного газа, который в расчете на 1 т продукции в 5–6 раз выше, чем в многокамерных печах.

Туннельные печи работают эффективно лишь при форсированном режиме обжига.

*Основные отличия туннельных от камерных печей:*

- В туннельных печах перемещаются изделия, а не тепловые зоны, что позволяет вынести за пределы печи загрузку и выгрузку изделий.

- Обогрев изделий осуществляется на уровне подины кессона (в камерных – в верхней части), что дает более равномерный нагрев изделий.

- Крупные изделия (электроды) изолируют пересыпкой в шамотных кольцах, чем добиваются равномерного кругового обогрева.

- Организация гидравлического режима с помощью вентиляционных установок.

- Защита от высокой температуры вращающихся частей вагонеток.

### 5.5.3. Материальный и тепловой балансы закрытой обжиговой

#### многокамерной печи

Составление материального баланса производства проводится по двум причинам: чтобы получить необходимые данные для управления производством и проектирования (удельные расходы применяемых материалов и сопутствующие им потери), а также для получения необходимых сведений в расчете теплового баланса.

Материальный баланс обжига электродов (см. табл. 5.3) составлен на основе промышленных измерений. Теоретически рассчитать его невозможно, потому что некоторые статьи, например: сгорание засыпки, потери массы электродов при обжиге, не поддаются расчетам. В табл. 5.3 приведены два материальных баланса, выполненных на разных печах, работающих в разных режимах, но результаты получены почти одинаковые. Следует обратить внимание на заметные потери засыпки (около 4 %), которая в основном сгорает в верхней, открытой, части кассеты. Эти потери можно снизить, защитив верхнюю часть загрузки от контактирования с горячим воздухом.

Таблица 5.3

Материальный баланс закрытой обжиговой печи  
на 100 кг загруженных изделий

Наименование статей	Обжиг 550 ч		Обжиг 360 ч	
	кг	%	кг	%
Поступило в печь: зеленых электродных изделий	100,0	5,1	100,0	5,5
засыпки	86,0	4,4	59,9	3,2
отопительного газа	55,5	2,8	187,5	10,3
воздуха	1732,0	87,7	1480,0	81,0
Итого:	1973,5	100,0	1826,5	100,0
Получено из печи: обожженной продукции	91,4	4,6	90,2	4,9
засыпки	83,2	4,2	56,6	3,1
дымовых газов	1785,0	90,4	1670,0	91,0
смолы	1,7	0,1	8,4	0,5
Итого:	1960,4	99,3	1825,0	99,9
Невязка баланса	13,1	0,7	1,3	0,1
Всего:	1973,5	100	1826,5	100

В табл. 5.4 и 5.5 приведены тепловые балансы закрытых обжигowych печей. Приведенные балансы выполнены в промышленных условиях специализированными организациями.

Таблица 5.4

Тепловой баланс закрытой многокамерной обжиговой печи  
на 100 кг загруженного материала

Статьи баланса	Обжиг 500 ч		Обжиг 440 ч	
	кДж	%	кДж	%
Зоны подогрева и обжига				
Приход				
1. Химическое тепло газа	478380	51,0	498674	54,4
2. Физическое тепло газа	4600	0,5	3160	0,4
3. Тепло от сгорания летучих веществ	260764	27,8	227810	24,8
4. Тепло сгорания засыпки	119216	12,7	122474	13,4
5. Физическое тепло подогретого воздуха	29078	3,1	34526	3,7
6. Физическое тепло холодного воздуха	42210	4,5	26752	2,9
7. Физическое тепло электродов и засыпки	3750	0,4	3490	0,4
Итого:	938000	100	916886	100
Расход				
1. На нагрев электродов	122416	13,2	121472	13,3
2. На нагрев засыпки	120064	12,8	114116	12,2

Окончание табл. 5.4

3. С отходящими газами	201400	21,5	199386	21,7
4. Потери в окружающую среду	132134	14,3	131001	14,4
5. Аккумуляция тепла кладкой	362006	38,7	350911	38,3
Итого:	938000	100,0	916886	100,0
Зона охлаждения				
Приход				
1. Тепло от сгорания засыпки	14246	2,3	13100	2,1
2. Физическое тепло воздуха	1969	0,3	1689	0,2
3. Физическое тепло электродов	123689	20,0	121697	20,2
4. Физическое тепло засыпки	116063	18,8	113211	19,0
5. Физическое тепло кладки	362582	58,6	351137	58,5
Итого:	619000	100,0	600834	100,0
Расход				
1. Тепло с выгруженными электродами	54805	8,9	74613	12,4
2. Тепло с выгруженной засыпкой	35908	5,8	62459	6,7
3. Физическое тепло воздуха	29665	4,8	34526	5,8
4. Потери в окружающую среду	498170	80,5	439236	73,1
Итого:	619000	100,0	600834	100,0
За весь рабочий цикл				
Приход				
1. Химическое тепло от сжигания газа	478330	51,6	498675	55,6
2. Физическое тепло газа	4420	0,5	3156	0,4
3. Химическое тепло от сгорания засыпки	133871	14,5	135348	15,1
4. Химическое тепло от сгорания летучих веществ	261040	28,2	227810	25,4
5. Физическое тепло холодного воздуха	43869	4,7	28215	3,1
6. Физическое тепло электродов и засыпки	3478	0,3	3490	0,4
Итого:	925000	100,0	896694	100,0
Расход				
1. Тепло с выгруженными электродами	54805	5,9	74613	8,3
2. Тепло с выгруженной засыпкой	35908	3,9	52459	5,8
3. Потери с дымовыми газами	201707	25,8	199386	22,2
4. Потери в окружающую среду	632580	64,4	570236	63,7
Итого:	925000	100,0	896694	100,0

Таблица 5.5

## Тепловой баланс обжиговой печи за один час работы

Статьи баланса	кДж	%
<b>Приход</b>		
1. Химическое тепло газа	3099888	43,95
2. Физическое тепло газа	188936	2,68
3. Тепло от сгорания летучих веществ	2052380	29,40
4. Тепло от сгорания засыпки	624492	8,86
5. Физическое тепло подогретого воздуха	944680	13,40
6. Физическое тепло холодного воздуха	99648	1,40
7. Физическое тепло изделий	15466	0,22
8. Физическое тепло засыпки	6270	0,09
Итого	7030760	100,0
<b>Расход</b>		
1. Нагрев изделий	1536150	21,8
2. Нагрев засыпки	612370	8,75
3. Потери с отходящими газами	1166220	16,54
4. Неполнота сгорания газа	405460	5,80
5. Потери в окружающую среду	996330	14,20
6. Аккумулирование тепла кладкой	2241316	31,85
7. Невязка баланса	72314	1,06
Итого:	7030760	100,0

Из анализа табл. 5.4 следует, что КПД печи составляет 14,1 %. Если же учесть только тепло, поступившее в печь вследствие сжигания газа, и пренебречь теплом, образующимся в результате сгорания засыпки и летучих веществ, то КПД печи составит 25,1 % (коэффициент полезного действия аналогичных печей керамической промышленности составляет 40–45 %). Неудовлетворительно используется тепло охлаждающихся электродов. Из теплового баланса зоны охлаждения (обжиг 440 ч) следует, что на нагрев электродов расходуется 74613 кДж, или 12,4 %. Если же учесть тепло, аккумулированное кладкой печи, в количестве 350911 кДж, то использованное тепло охлаждающихся камер составит 5,95 %.

## 5.6. Графитация

Графитация – процесс высокотемпературной обработки углеродистых неграфитовых материалов, при которой они переходят в состояние более высокой кристаллографической упорядоченности.

У широкого круга углеродистых материалов есть одно общее образование – двумерная (плоская) углеродная сетка. Процесс превращения двумерной структуры в трехмерную и называется процессом графитации. Эта операция получила название по конечной цели процесса: уг-

леграфитовые материалы приобретают свойства, характерные для природных графитов: высокую тепло- и электропроводность, химическую инертность, анизотропию свойств, способность подвергаться механической обработке и т. д.

Термическая обработка углеродистых материалов протекает при температуре 2300–3000 °С.

Основные практические задачи, которые решает процесс графитации:

- резкое снижение электросопротивления (приблизительно в четыре раза);
- снижение твердости, облегчение механической обработки;
- снижение реакционной способности (в частности, способности окисляться);
- удаление зольных примесей;
- обеспечение требуемых электрофизических свойств и антифрикционных качеств.

Механизм графитации в настоящее время не является общепризнанным и работы в этом направлении далеки от завершения. Тем не менее предлагается несколько механизмов перехода углеродистых веществ в состояние трехмерной упорядоченности: 1) постепенное перемещение слоев и даже групп слоев с достижением в пределе трехмерного упорядочения; 2) испарение и последующая конденсация атомов углерода в трехмерной решетке; 3) миграция атомов углерода на границах кристаллитов, приводящая к упорядоченному состоянию; 4) образование промежуточных углеводородных соединений – радикалов с большим отклонением соотношения С/Н – и последующая их ассоциация при охлаждении; 5) движение границ или областей дислокаций.

Нагревание углеграфитовых материалов сопровождается внутримолекулярными и межмолекулярными изменениями. Однако для разных углеродосодержащих веществ эти процессы протекают по-разному.

У одних наблюдается трехмерное упорядочение слоев при  $T=2100\text{--}2300$  °С, а у других этот переход не осуществляется даже при 3000 °С и выше.

Таким образом, углеродные материалы делят: на *графитируемые* (а), *неграфитируемые* (б) и *промежуточные* (в). Их упрощенные структуры можно представить следующим образом (см. рис. 5.35)

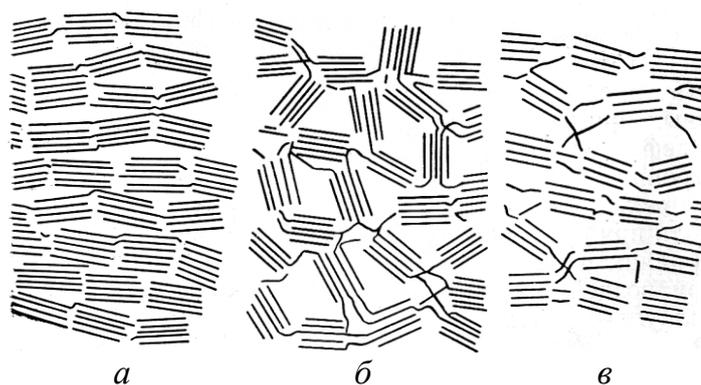


Рис. 5.35. Структура углеродистых материалов: а) графитируемые, б) неграфитируемые, в) промежуточные углеродистые вещества

Неграфитируемые (б) углеродистые материалы в отличие от графитируемых (а) и промежуточных (в) имеют более рыхлую и пористую структуру с развитой системой поперечных химических связей, которые препятствуют перестройке их структуры в трехмерноупорядоченную.

В структуре идеального графита атомы углерода образуют сетку правильных шестиугольников с расстоянием между атомами 0,142 нм. Эти сетки располагаются в виде параллельных слоев с расстоянием между слоями 0,335 нм.

Наиболее распространена гексагональная структура решетки графита, описанная Д. Берналом. Углеродные атомы в каждой плоскости лежат над и под центрами правильных шестигранников ниже- и выше-лежащих плоскостей. Позднее была открыта Г. Линсоном и А. Стоксом ромбоэдрическая модификация кристаллического графита, которая в искусственных графитах не наблюдается.

В процессе графитации углеродосодержащие материалы упорядочивают свою структуру, приближаясь в той или иной мере к структуре графита. Графитация затрудняется при наличии большого количества пересекающихся химических связей, а пачки (пакеты) параллельных слоев малы по размерам.

К числу *неграфитируемых* материалов относят: сахарный уголь; коксовые остатки из поливинилиденхлорида; древесный уголь; каменные угли с малой степенью метаморфизма; продукты коксования, богатые кислородом, образующим мостиковые связи с параллельными углеродными слоями. К *графитируемым* материалам относятся: нефтяные и пековые коксы; коксовые остатки из поливинилхлорида; коксы из коксующихся углей.

Принципиальные структурные различия углеродистых материалов могут быть количественно оценены по расстоянию между слоями из углеродных атомов, среднестатистическим размерам пакетов гекса-

гонов, их взаимному расположению в пространстве, видам и размерам дефектов в гексагонах и т. д.

Для определения степени трехмерного упорядочения (степени графитации  $\gamma$ ) используют параметр – межслоевое расстояние:

$$\gamma = \frac{0,344 - \bar{c}/2}{0,344 - 0,335},$$

где 0,344 – межслоевое расстояние вещества с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0,335 – межслоевое расстояние графитового монокристалла, нм;  $\bar{c}/2$  – межслоевое расстояние исследуемого материала. Согласно формуле Б. Уоррена–Д. Баумана  $\bar{c}/2 = 0,335 + 0,009(1 - p_1)$ , где 0,009 – разница между межслоевыми расстояниями полностью неориентированного вещества и графитового монокристалла, нм;  $p_1$  – вероятность ориентации двух соседних слоев в состоянии трехмерного порядка.

Различают *гомогенную* и *гетерогенную* графитацию.

*Гомогенная* графитация. Для гомогенной графитации характерны три стадии.

Первая стадия (температура до 1700 °С) – это так называемый, предкристаллизационный период. На данной стадии происходит деструкция нерегулярной периферийной части гексагональных решеток и их взаимное сшивание (процесс двумерного упорядочения вещества). Размеры решеток растут до 15–20 нм.

Вторая стадия (температура 2000–2200 °С). Рост решеток продолжается, повышается степень двумерной упорядоченности и увеличивается число слоев в пакетах. Удаляются атомы, находящиеся между слоями.

Третья стадия (температура выше 2200 °С). Рост линейных размеров слоев уменьшается, значительно уменьшаются расстояния между слоями (0,344–0,3425 нм). Углеродные слои азимутально упорядочиваются. При этом, видимо, происходит движение отдельных слоев и групп слоев относительно друг друга.

В хорошо графитируемых веществах происходит непрерывный рост трехмерной упорядоченности, удаляются дефекты кристаллической решетки, увеличиваются размеры кристаллов. Это наблюдается вплоть до температуры 3600 °С (температура сублимации углерода).

Общее правило: для повышения степени графитации необходимо увеличивать температуру процесса. Степень графитации повышается, однако не достигает степени совершенства кристаллической решетки натуральных графитов.

Высокая подвижность слоев у графитирующихся веществ некоторыми исследователями связывается с содержанием водорода. Связь С–Н обладает малой энергией активации по сравнению с другими и обуслов-

ливают внутримолекулярные разрывы именно здесь, что сопровождается подвижностью слоев и их перестройкой в компактное трехмерное образование.

Затрудняют процессы разрыва связей присутствующие в УГМ соединения азота, серы и кислорода.

Число и вид формирующихся химических связей в УГМ можно регулировать путем окислительно-восстановительных реакций. Это можно представить схемой (рис. 5.36):

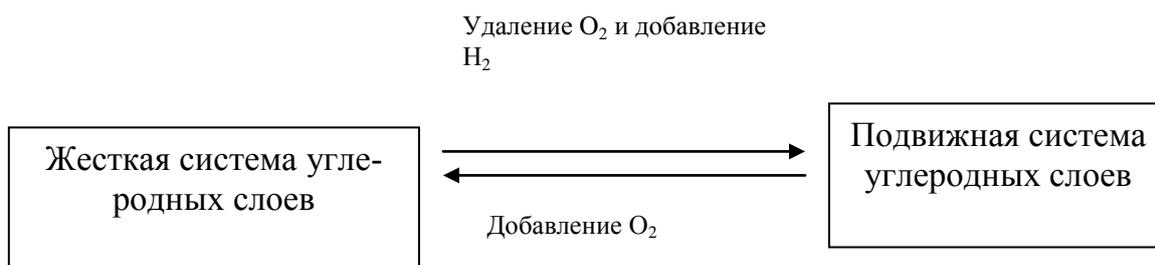


Рис. 5.36. Схема формирования химических связей в УГМ

В зависимости от интенсивности этой обработки можно получать материалы со связями различной прочности. Таким образом, можно перейти от структуры графитирующихся материалов к неграфитирующимся.

*Гетерогенная графитация* наблюдается:

- при высоких температурах, когда протекают процессы испарения атомов углерода с последующей их конденсацией на центрах кристаллизации. Образуется так называемый «сетчатый» углерод с параллельными, но трехмерно не ориентированными сетками углеродных атомов;
- при разложении карбидов и кристаллизации углерода из насыщенных углеродом растворов металлов;
- при каталитическом разложении монооксида углерода.

### 5.6.1. Влияние различных факторов на процесс графитации

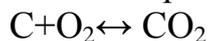
На процесс графитации, а также на формирование трехмерной структуры углеграфитовых систем оказывают влияние следующие факторы:

- состав газовой среды;*
- время графитации;*
- наличие примесей и внесение добавок;*
- давление процесса.*

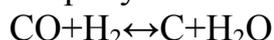
*Состав газовой среды.* Заметную роль в процессе формирования структуры при графитации играет внешняя, или так называемая газовая среда. При нагревании в вакууме степень графитации ниже, чем достигаемая при атмосферном давлении. Причина замедления графитации в вакууме связана с уменьшением содержания кислорода во внешней среде. Исследование влияния газовой среды на процесс графитации проводилось в основном с модельными смесями, содержащими  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2$  и пары некоторых углеводородов (например, гептана).

Показано, что добавки хлора в аргон способствуют улучшению процесса графитации. Это связывают с тем, что хлор вступает во взаимодействие с неупорядоченными участками углеродных сеток, разрывая поперечные связи. При этом так же, как в случае с водородом, образуются подвижные структурные элементы, что приводит к более регулярной укладке пакетов между собой. Положительный эффект достигается при температурах 2400–3000 °С. В случае хлорирования могут проявляться и другие эффекты, в частности удаление с периферии решетки гетероатомов и особенно примесей металлов, которые мешают росту двумерных структур.

Влияние добавок (до 1%)  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  сводится к образованию трехмерных структур более высокой степени упорядоченности. Это является следствием уменьшения межслоевого расстояния  $d$ . Причиной изменения свойств УГМ считают осаждение углеродных пленок в порах и на поверхности образцов по реакциям



В присутствии  $\text{H}_2$  возможна реакция



Таким образом, косвенно подтверждается возможность протекания процесса формирования углеродосодержащих структур по гетерогенному механизму; с другой стороны, полученные структуры отличаются более высокой способностью к упорядоченности, чем обычные гомогенно графитизирующиеся вещества.

*Время графитации.* Имеется в виду время выдержки при достигнутой температуре. Общее правило: время выдержки уменьшается с ростом температуры. Зависимость степени графитации ( $\gamma$ ) и межслоевого расстояния ( $d_{002}$ ) от времени выдержки показана на рис. 5.37, 5.38

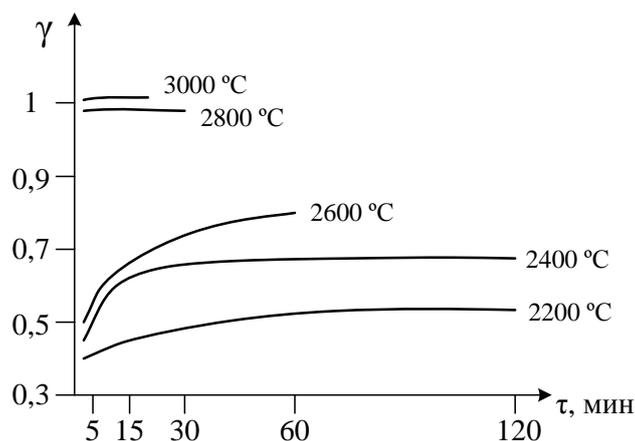


Рис. 5.37. Зависимость степени графитации от времени выдержки

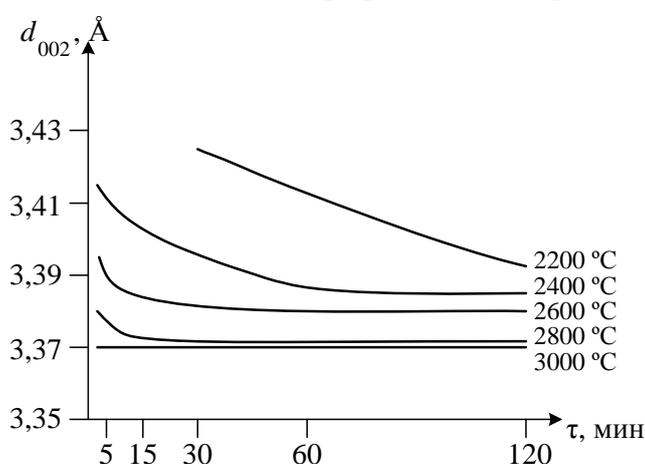


Рис. 5.38. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки

Из графиков видно, что время выдержки оказывает существенное влияние на процесс формирования структуры приблизительно до температуры 2600 °C (очень низкая степень графитации – меньше 0,7 даже при выдержке (см. рис. 5.37); большое межплоскостное расстояние – больше 3,38 (рис. 5.38).

При температурах выше 2600 °C время достижения степени графитации, близкой к предельной (для данной  $T$ ), составляет несколько минут, и, скорее всего, это связано с временем выравнивания температурного поля в изделии. Общее время графитации невелико и составляет 60–120 мин по сравнению со временем процесса обжига 72–420 часов.

Экспоненциальная зависимость  $\gamma=f(\tau)$  связана с постоянным ростом энергии активации процесса упорядочения при графитации. Росту  $\gamma$  постоянно сопутствует изменение такого параметра, как электросопротивление, которое уменьшается.

Скорость нагрева практически не влияет на процесс, т. е. на изменение структурных параметров  $\gamma$  и  $d_{002}$ , однако влияет на формирова-

ние некоторых физических свойств. При быстром нагревании не наблюдается усадка материала в отличие от медленного нагрева (сначала усадка, потом рост).

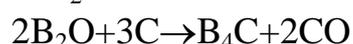
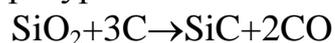
*Наличие примесей и внесение добавок.* Следует различать *примеси*, содержание которых минимально (до 1%) и зависит от состава минеральных компонентов, и *добавки* – содержание их варьируется принудительно, в зависимости от конкретной задачи. Влияние одностипных примесей и добавок однозначно, но добавки оказывают более существенное влияние из-за более значительного их количества, поэтому рассмотрим роль добавок. К основным добавкам, влияющим на процесс графитации, следует отнести:

**карбиды** бора, железа, кремния; цинк, вольфрам;

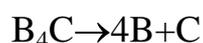
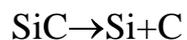
**алюмосиликаты** ( $\text{NaX}-\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ );

**металлы и их оксиды** (титан, железо, ванадий).

**Карбиды** образуются из оксидов путем их восстановления при температуре 1000 °С:



При дальнейшем повышении температуры происходит разложение карбидов с образованием паров металлов, удаляемых из УГМ, и углерода, который выделяется в виде графита:



Этот углерод (а точнее графит) отличается по свойствам от основного углеродистого материала.

Большое практическое значение имеет добавка бора. Она повышает электропроводность материала в изделии, ускоряет процесс графитации и в то же время нивелирует влияние роста температуры на степень графитации:

Температура, °С	2500	2980
УГМ+1,5 % бора	0,55	0,53
Без бора	0,44	0,52

Ускорение процесса графитации связывают с проявлением у бора акцепторных свойств, что обуславливает захват электронов, принадлежащих углероду, и разрушение отдельных валентных связей, в частности поперечных. Это обстоятельство способствует перестройке структуры. Остальные карбиды (железа, цинка, кремния, вольфрама) действуют аналогично с учетом их специфических особенностей.

**Алюмосиликаты, металлы и их оксиды** оказывают действие, подобное карбидам металлов, если они образуют карбиды с устойчивой гексагональной структурой. Оксиды металлов, в частности железа, мо-

гут являться катализаторами. Каталитическое действие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на процесс графитации объясняется взаимодействием с серой и исключением ее задерживающего влияния на процесс.

*Давление процесса.* В общем случае давление влияет на графитацию положительно, т. е. отмечается заметное уменьшение  $d_{002}$  при приложении нагрузки и увеличении скорости процесса. Однако следует различать направления приложения нагрузки: нагрузка по оси, перпендикулярной плоскости слоев, пакетов; нагрузка, параллельная оси слоев. В первом случае увеличивается ориентация слоев и пакетов слоев с увеличением усадки в перпендикулярном направлении до 10–16 %. В то же время наблюдается 4–5 %-е расширение параллельно оси слоев. Усиливаются анизотропные свойства УГМ. Во втором случае (нагрузка параллельна оси слоев) картина наблюдается обратная, которая приводит к некоторой дезориентации структуры.

В качестве нагрузки применяют так называемую термомеханическую обработку (ТМО) с использованием прессования. Давление прессования создается в пределах 25–70 МПа. Режимы ТМО могут быть различны:

- постоянный рост давления и температуры;
- подъем температуры с выдержкой при заданной температуре прессования;
- прессование при низких температурах (700–1000 °С) с дальнейшей термообработкой и т. д.

ТМО дает возможность в некоторых случаях перевести неграфитируемые материалы в графитируемые. Применение ТМО позволяет при соответствующей технологии приготовления изделий значительно улучшить качество продукции.

### 5.6.2. Оборудование графитировочных цехов

К основному оборудованию относятся графитировочные печи и электрические устройства для питания печей. Процесс графитации относится к числу энергоемких электротермических производств: расход электроэнергии в зависимости от вида и размеров изделий составляет 3000–10000 кВт/ч·т. Соппротивлением являются сами графитируемые материалы. Загруженные между токоподводящими электродами изделия занимают рабочий объем (кern) печи. Этот термин взят из карборундового ( $\text{SiC}$ ) производства, в котором kern выполняет роль токонагревателя и элемента, создающего тепловое поле для превращения шихты в карбид кремния.

Основными типами печей графитации являются: *графитировочная печь периодического действия с нерегулярным сопротивлением керна (печь А. Ачесона)*; *печи продольной графитации (способ Дж. Кастнера)*.

*Графитировочная печь периодического действия с нерегулярным сопротивлением керна* представлена ниже (рис. 5.39). Печь А. Ачесона состоит из прямоугольного корыта 1 и двух торцевых стенок 2, выполненных из огнеупорного материала. Через стационарные торцевые стенки 2 проходят токоподводящие (угольные или графитированные) электроды 3, к которым от мощных источников подводится электрический ток. В корыте 1 из смеси углеродистых материалов и песка набивается подина, на которую укладывают графитируемые материалы 5.

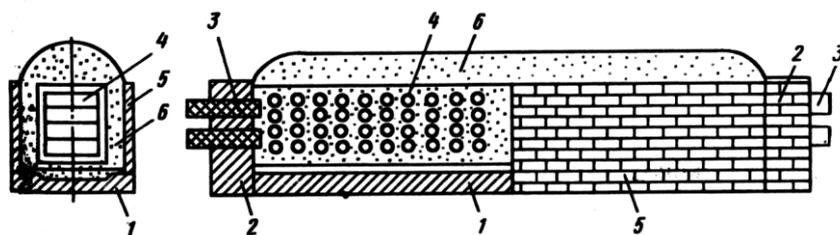


Рис. 5.39. Графитировочная печь: 1 – прямоугольное корыто; 2 – торцевая стенка; 3 – токоподводящие электроды; 4 – графитируемые изделия; 5 – боковые стенки; 6 – теплоизоляционная шихта

Боковые стенки 6 печи могут быть стационарными или разборными. В последнем случае по окончании операции их разбирают, а затем собирают вновь. Пространство между загруженным керна и боковыми стенками заполняют теплоизоляционной шихтой. Слой ее насыпают и поверх керна. Размер печей зависит от размеров изделий, подвергающихся графитации, и мощности источников питания электрическим током (трансформаторов). Наиболее крупные печи применяют для графитации электродов, длина которых достигает 20 метров. Ширина печи определяется длиной электродов, поскольку они укладываются перпендикулярно к оси печи. Допустимая плотность тока в токоподводящих электродах составляет 5–15 А/см<sup>2</sup>. Потери мощности в этих соединениях значительные и на некоторых установках достигают 12 %.

Цикл работы печи называют кампанией. Коэффициент полезного действия печи и производительность низкие (загрузка, охлаждение, выгрузка), большое количество засыпки, необходимой для изолирования изделий от окислительной атмосферы (иногда до 50 т засыпают на одну печь). Загрузка печи в значительной степени определяет процесс графитации материала. При загрузке необходимо получить kern с одинаковым сопротивлением по всему объему печи. Только в этом случае мож-

но добиться относительно равномерного нагревания изделия при графитации. На подготовленную подину насыпают слой пересыпки и в середине печи перпендикулярно к ее оси укладывают графитированные изделия. Первый ряд располагается на расстоянии 200–250 мм от конца токоподводящих электродов. Расстояние между каждым рядом уложенных изделий должно составлять не менее 20 % от диаметра или толщины изделий. Промежутки между рядами заполняют пересыпкой (металлургический кокс, малозольные коксы). При графитации изделий крупных размеров куски засыпки составляют до 30 мм; для мелких изделий – до 5–10 мм.

Печь работает как на постоянном, так и переменном токе. Обычная загрузка печи составляет 20–40 т, но иногда загружают до 140 т. От размера изделий зависит размер печи и электродное оборудование, токоподводы, трансформаторы и т. д. Ширина может быть 1200, 2000 и 3600 (для электродов) мм, длина  $L=3–20$  м (длина керна).

Общее правило: чем длиннее печь, тем выше ее тепловой КПД, т. е. меньше расход электроэнергии на одну тонну изделий. Однако с увеличением длины может уменьшиться температура процесса, что нежелательно, поэтому  $L \leq 20$  м. Слой засыпки сверху, сбоку и снизу составляет 500–700 мм. Основными элементами графитировочной печи являются *подина, торцевые и боковые стенки, токоподводящие электроды*.

*Подина* – это прямоугольное основание печи из шамотного огнеупорного кирпича (или жаростойкого бетона) с корытообразной формой. Корыто заполняется (набивается) специальной смесью песка и углеродистого материала. Высота набивки составляет 300 мм. Чистый песок не удовлетворяет требованиям по теплопроводности, т. к. он плавится при  $T=1700$  °С, но в комбинации с углеродом, при нагревании до  $T=1500–1600$  °С, образуется либо карбид кремния (SiC), устойчивый при высоких температурах (2300 °С), либо силосикон (Si+C+O<sub>2</sub>), выполняющий роль защиты подины. При температурах выше 2200 °С возможно образование углерода при разложении карборунда, который приводит к зауглероживанию (заграфичиванию) подины. Это нежелательно, т. к. резко снижается электросопротивление, происходит утечка тока в подину, она становится как бы объектом нагрева и разрушается при нагревании. Поэтому необходимо создать температурные условия ( $T < 2000$  °С). Иногда для уменьшения теплопроводности добавляют в шихту древесные опилки.

Подины делают сплошные (неохлаждаемые) и охлаждаемые принудительно или естественно. Наиболее часто работают естественно охлаждаемые печи. Площадь охлаждения составляет до 40 % за счет поперечных каналов.

**Торцевые стенки** являются наиболее важными и подверженными высоким нагрузкам элементами конструкции печи. Величина стенки зависит от числа токоподводов, их размеров и продольных распирающих усилий. Толщина – обычно 800–1000 мм, в зависимости от усилий распирающего, создающихся в печи, числа и размеров токоподводящих электродов. Ввод электродов герметизируют, чтобы не попадал воздух, который способствует сгоранию электродов. Герметизация достигается посредством специальных герметизирующих «сальников», засыпки пустоты между кладками стенки порошкообразным графитом. Часто используют блочную заделку токоподводящих электродов: готовый (обожженный) блок устанавливается в специальном проеме торцевой стенки. Для предохранения внутренней поверхности внутренней стены от воздействия высоких температур она защищена угольными плитами толщиной 80–100 мм. Этот слой токопроводен, что необходимо учитывать при расчетах и эксплуатации печей.

**Боковые стенки** – менее ответственные элементы. Главная их задача – сохранить штабель изделий (кern и засыпку) от разрушения. Стенки укрепляют снаружи бетонными столбами через 2–3 м, чтобы противостоять распирающим усилиям при нагреве. Эти стенки (или одна из них) разбираются и собираются при загрузке и выгрузке изделий.

**Токоподводящие электроды.** Как указывалось выше, токовая нагрузка на графитировочную печь составляет до десятков кА. Для такого тока необходимы электроды больших сечений, однако не всегда промышленность может их изготовить. Поэтому используют электроды меньших сечений, но с таким расчетом, чтобы в сумме они удовлетворяли требованиям по токовой нагрузке. Несколько электродов, заделанных в торцевую стенку печи, называют пакетом.

Для этой цели используют угольные, графитированные электроды. Угольные – предпочтительнее, т. к. у них меньше потери электроэнергии, большая электропроводность, более высокая допустимая плотность тока, меньшее сечение при той же нагрузке, меньший вес пакета, более легкая механическая обработка, высокая точность обработки поверхности, высокая стойкость к окислению, большой срок службы.

**Расчет сечения и числа электродов.** Токовая нагрузка известна (определяется характеристикой трансформатора). Принимается допустимая плотность тока в интервале 3–12 А/см<sup>2</sup>, в зависимости от мощности трансформатора и материала электрода. С увеличением плотности тока возрастают электрические потери.

Определяют площадь всех электродов:

$$S_{об} = \frac{I}{i} [\text{см}^2].$$

Затем определяют величину торцевого сечения электрода с известным диаметром:

$$S_i = \frac{\pi d^2}{4} \text{ [см}^2\text{]}.$$

Число электродов в пакете

$$n = \frac{S_{\text{об}}}{S_i} \text{ шт.}$$

Следует учитывать, что сечение пакетов и сечение керна могут отличаться друг от друга. Для нивелирования этого явления применяют несколько методов, использующихся в совокупности:

1. Определяют оптимальное расположение  $n$ -электродов в пакете (обычно принимают трехрядное расположение).

2. При меньшем периметре пакета по отношению к керну используют способ заполнения пространства между электродом и керном контактной засыпкой с более высокой электропроводностью, чем остальная. В качестве засыпки используют порошок графита или измельченный лом графитированных изделий.

Общее правило: питание керна по всей торцевой поверхности должно быть равномерным.

**Определение длины электродов.** Конструктивный элемент торцевой стены с электродом дан на рис. 5.40.

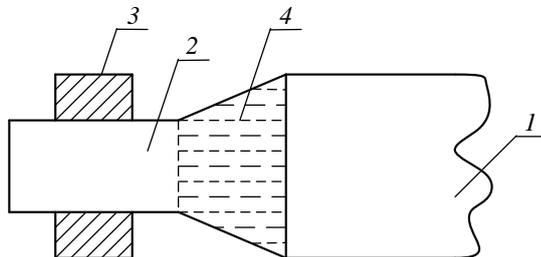


Рис. 5.40. Торцевая стена с электродом: 1 – керн; 2 – электрод; 3 – торцевая стенка; 4 – пересыпка

Длина электродов определяется несколькими способами:

1. Конструктивно (толщина стенки около 1000, внутренний конец электрода – 100–150, наружный конец электрода – 350–500 мм).

2. Более точно, с учетом тепловых и электрических потерь: по формуле Геринга и графически.

По формуле Геринга оптимальная длина электрода рассчитывается как

$$L = \frac{I}{\Delta i} \sqrt{2 \frac{\lambda}{\rho} T_1 - T_2} ,$$

где  $\Delta i$  – плотность тока в электродах (определяется конструкцией материала и величиной электрических потерь), А/см<sup>2</sup>;  $\lambda$  – удельная теплопроводность, Вт/(см<sup>2</sup>·°С);  $\rho$  – удельное электросопротивление, Ом/см;  $T_1 - T_2$  – разность температур на концах электродов, °С.

При этом минимальные потери составят, Вт:  $Q = I \sqrt{2\lambda\rho T_1 - T_2}$ .

Графически (рис. 5.41) – по зависимости тепловых и электрических потерь от длины электрода. Общие потери минимальны при такой длине электродов, при которой тепловые и электрические потери равны.

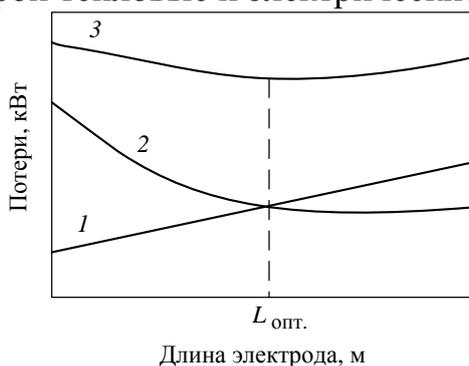


Рис. 5.41. Потери в токоподводящих электродах в зависимости от их длины: 1 – электрические; 2 – тепловые; 3 – общие

Как видно из графика на рис. 5.41, результирующие потери минимальны, когда выравниваются электрические и тепловые потери (расчеты выполнены для электродов сечением 25×25 мм при силе тока 5 кА и плотности тока  $\Delta i$  8А/см<sup>2</sup>).

**Короткая электрическая сеть** показана на рисунке рис. 5.42.

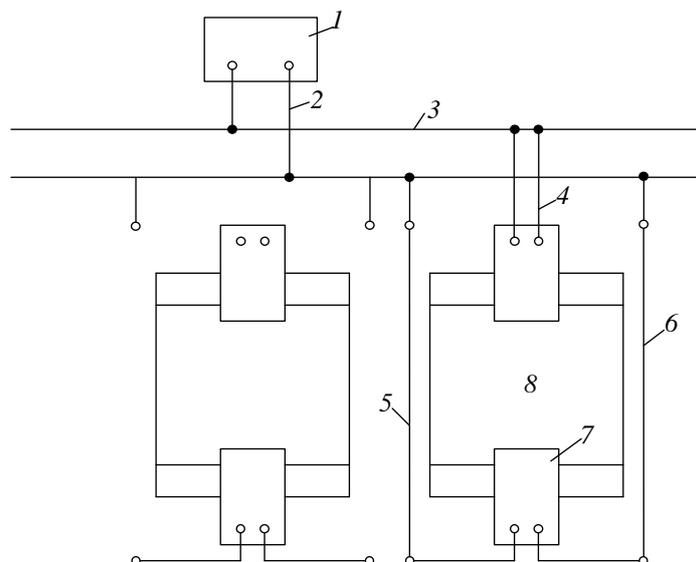


Рис. 5.42. Короткая электрическая сеть: 1 – трансформатор; 2 – шинопровод от трансформатора; 3 – главный шинный пакет; 4 – шинопровод от главного пакета (малая петля); 5 – передний токопроводящий электрод; 6 – пакет обратного тока (печная петля); 7 – задний токопровод; 8 – печь

Короткая сеть – это электрическая сеть, связывающая источник тока (трансформатор, генератор, выпрямитель) с собственно печью.

Короткая сеть графитировочной секции состоит из следующих участков (см. рис. 5.42): короткий шинопровод 2 соединяет трансформатор 1 с главным шинным пакетом 3. Шинопровод 4 (малая петля) соединяет главный шинный пакет 3 с ближайшим электродом печи 5, а шинопровод 6 (печная петля) – также главный шинный пакет с удаленным задним токоподводом 7. Протяженность печной петли для крупных печей составляет 30 м.

Короткие сети графитировочных печей обтекаются большими токами, имеют большую массу проводников и сложную конфигурацию. Их эксплуатация протекает в тяжелых условиях: большие токи обуславливают появление вокруг проводников сильных магнитных полей и многие явления, которые в обычных силовых сетях считаются незначительными, в графитировочных печах приобретают большое значение. Это такие явления, как поверхностный эффект, эффект близости, неравномерная нагрузка проводников током, нагрев в металлических конструкциях печи и проводниках. Короткая сеть в противоположность керну обладает незначительным активным, но зато большим реактивным сопротивлением, вследствие чего влияет на КПД и электрические характеристики печи (приемник электрической энергии). Высокое реактивное сопротивление короткой сети приводит к большому падению напряжения между трансформатором и печью, перегрузке сети большой реактивной мощностью.

Эффект близости наблюдается в случае совместной прокладки большого количества проводников с током и заключается во влиянии на проводник переменного магнитного поля соседних проводников. Из-за этого плотность тока распределяется по сечению проводника неравномерно – смещается в какую-либо сторону сечения, в зависимости от знака потока или от направления тока в соседнем проводнике.

Поверхностный эффект вызывается собственным магнитным потоком проводника, вытесняющим ток к поверхности, вследствие этого сечение проводника загружается током неравномерно и его сопротивление как бы повышается. Наибольшее влияние на поверхностный эффект оказывает вид сечения проводника: наихудшие результаты показали проводники круглого сечения, наилучшие – плоские проводники.

Требования, которые предъявляют к короткой сети графитировочной печи, следующие: наименьшая длина, правильный выбор проводников и рациональное использование их сечения, рациональная транспозиция проводников с целью равномерной загрузки их током. Реактивное сопротивление (самоиндукция) уменьшается в случаях, если

сеть составлена из многих проводников, проводники шихтованы; с уменьшением длины проводника.

Роль короткой сети огромна, особенно при работе на переменном токе. С ростом мощности короткая сеть становится одним из главных факторов, определяющих электрические и технико-экономические показатели работы печи. Правильный выбор схемы сети, сечения, формы проводников и расположение их имеет первостепенное значение для работы графитировочной печи.

**Главный шинный пакет.** Главный шинный пакет обслуживает всю секцию графитировочных печей, число которых может быть от 6 до 10. Под термином «шинный пакет» понимают систему шин или сложную шину, состоящую из большого количества проводников, конструктивно связанных и составляющих единый токопровод. Главный шинный пакет – наиболее длинная часть вторичного токопровода. Следует стремиться к уменьшению длины шинопровода, т. к. индуктивность его прямо пропорциональна длине. Для снижения реактивного сопротивления шинопровода его выполняют из нескольких плоских шин (медных, чаще алюминиевых), у которых отношение толщины к высоте составляет  $1:(10\div 25)$ . Чем это соотношение больше, тем ниже реактивность. Однофазный шинный пакет обязательно шихтован (рис. 5.43).

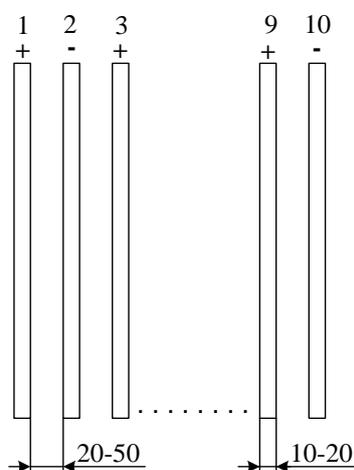


Рис. 5.43. Схема шихтованного пакета

В шихтованном пакете каждая шина, по которой течет ток одного направления, окружена шинами, по которым ток течет в обратном направлении. Расстояние между шинами должно быть настолько минимальным, насколько это допускается электрической изоляцией и условиями охлаждения (20–40 мм). Индуктивность шихтованного контура составляет небольшую часть индуктивного контура печи; ее в основном определяют нешихтованные участки.

Главный шинный пакет располагается в печном зале вдоль фронта печи. Длина шинного пакета определяется числом и размером печей в секции. Высота расположения пакета (обычно 2–3 м) определяется конструкцией печи, точнее, уровнем расположения токоподводящих электродов.

**Переносный шинный пакет.** Для уменьшения простоя печей и экономии дорогостоящих материалов (меди, латуни, графитированных электродов) применяют так называемый переносный пакет.

Переносный шинный пакет – это конструкционное решение, позволяющее осуществлять перенос электрода вместе с подвижной шиной, не нарушая контакта, с одной печи (которая отработала и поставлена на охлаждение) на другую, подготовленную к работе. Подвижный участок шины делается гибким из многожильного кабеля или скрученной медной фольги, которая является одновременно температурным компенсатором. Переносный шинный пакет обеспечивает подвод тока от главного шинного пакета к электродам.

Печная петля б (см. рис. 5.42) состоит из основного шинного пакета и участков, соединяющих этот пакет шин с главным шинным пакетом и с токопроводящими электродами. Основной шинный пакет не стационарный, а переносный с целью экономии цветного металла. Обычно на секцию печей изготавливают два комплекта переносных шин. Один пакет находится на работающей печи, а другой – на подготовленной к проведению процесса графитации.

На поперечном разрезе графитировочной печи (рис. 5.44) схематично показано расположение шин. Целесообразность двухстороннего

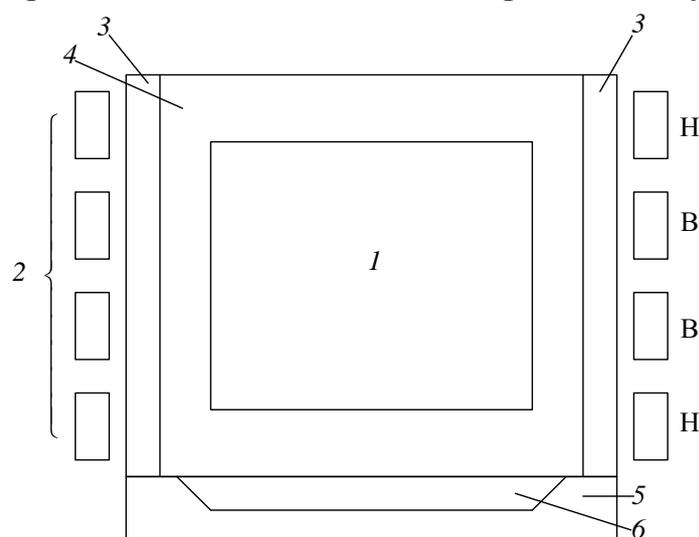


Рис. 5.44. Схема поперечного разреза графитировочной печи: 1 – керн; 2 – переносной шинный пакет (Н – наружная шина, В – внутренняя шина); 3 – боковые стенки; 4 – тепловые изоляции; 5 – подина печи; 6 – набойка подины

расположения переносных шин подтверждается также следующим образом. В шинных пакетах в керне токи имеют противоположные направления. Взаимодействие магнитных полей приводит к вытеснению тока к поверхности керна, создавая условия для протекания тока одинаковой силы как с одной, так и с другой стороны керна; в процессе графитации электродов при этом в равной степени нагреваются оба конца.

При конструировании переносного пакета стремятся расположить шины как можно ближе к стенкам печи, поскольку в таком положении ниже реактивность контура. Но при слишком близком расположении шин к стенке они перегреваются, что сопряжено с увеличением электрических потерь.

Для основного шинного пакета применяются либо плоские, либо трубчатые проводники. Трубчатые можно охлаждать, из-за чего плотность тока в три раза выше, чем в плоских проводниках, и их можно располагать ближе к стенке печи. Но конструкция их сложнее.

Высота пакета должна быть не меньше высоты керна. Пакет крепится на стальной ферме, опирается на кронштейны, закрепленные на торцевых стенках.

**Контактные соединения** – это соединения плоских (иногда круглого сечения) шин с токопроводящими электродами. Из теории контактных соединений известно, что сопротивление в контакте определяется формулой

$$R = \frac{\rho}{2} \sqrt{\frac{\pi\sigma}{nP}},$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление контактирующих с шиной материалов;  $\sigma$  – разрушающее усилие при давлении  $P$ ;  $n$  – число точек контакта (зависит от класса обработки).

Поскольку разрушающее усилие при давлении ( $\sigma$ ) меньше для материала меньшей прочности, то следует применять материалы, способные к пластическим деформациям.

Схему прохождения электрического тока через контакты можно представить следующим образом (рис. 5.45):

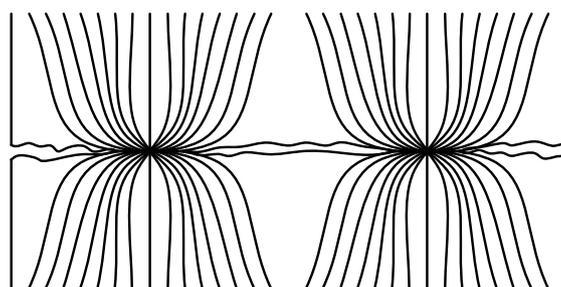


Рис. 5.45. Схема прохождения электрического тока через контакты

Как следует из рисунка, по мере приближения к поверхности соприкосновения линии тока стягиваются к пятнам фактического контакта. Для определения переходного сопротивления контакта можно применять упрощенную формулу  $R \approx \rho / A$ , где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление контактирующих материалов;  $A$  – суммарная площадь соприкосновения;  $R$  – сопротивление контакта. Из формулы следует, что переходное сопротивление контактного соединения тем меньше, чем больше суммарная площадь контактов и ниже электросопротивление контактирующих материалов. По этой причине важна тщательная полировка контактов и соответствующее давление в месте контакта, т. к. электропотери, возникающие в контакте, приводят к сильному разогреву соединения. Оно также нагревается от печи за счет теплопроводности самого электрода. Если тепло не отводить, то температура в месте контакта возрастет вплоть до плавления шины токоподвода (изготовлена из меди, латуни, стали). При проектировании токоподводящего пакета суммарную площадь соприкасающихся проводников рассчитывают, а сопротивление контактирующих материалов берут из справочной литературы.

**Охлаждение токоподводов.** В промышленной практике применяют охлаждение токоподводов в месте контакта. Схемы охлаждения делят: на открытые (орошение водой контакта) и закрытые водоохлаждающие устройства. Орошение водой контакта имеет существенные недостатки, например: образование накипи при испарении воды (приводит к увеличению сопротивления  $R$ ), окисление медных контактов, частая разборка и очистка соединений, попадание воды на торцевую стенку (уменьшает ее прочность). Более совершенным является закрытое водоохлаждающее устройство, представляющее собой наружную рубашку с циркулирующей водой (рис 5.46):

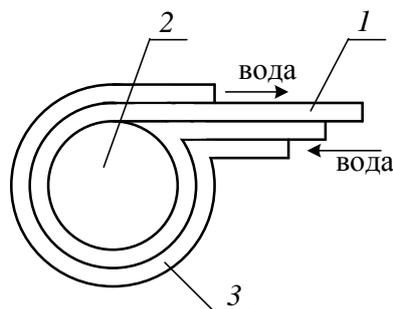


Рис. 5.46. Закрытое водоохлаждающее устройство токоподводов: 1–шина; 2 – электрод; 3 – рубашка водяная

Наиболее удачным конструктивным решением являются круглые электроды, обжатые по специально выточенной канавке медной шиной и внешней охлаждающей водяной рубашкой.

### 5.6.3. Приборы и методы для управления процессом графитации

Основным показателем, определяющим ход процесса графитации, является температура. От скорости подъема температуры зависит эффективность процесса (качество изделий, выход продукта и затраты электроэнергии). Кроме скорости подъема температуры, необходима точная установка времени окончания процесса. Данная задача является непростой, т. к. невозможно создать в каждой точке керна одинаковые температурные условия. Температура в объеме, занимаемом пересыпкой, резко отличается от температуры изделий, причем разность температур непрерывно изменяется. Кроме того, в печи протекает очень сложный теплообмен и количество тепла, выделяемое в различных участках керна, неодинаково. По этой причине для изучения хода процесса графитации используют косвенные внешние показатели. Этот метод и положен в основу управления режимом графитации.

Процесс графитации управляется по показаниям электротехнических измерительных приборов: ваттметры, амперметры, вольтметры, счетчики активной и реактивной мощности, фазометры. Основным прибором является ваттметр, т. к. по его показаниям поддерживают необходимый технологический режим графитации. По показаниям ваттметра в любой момент можно видеть, какую мощность потребляет печь, а также изменять количество подводимой мощности. Недостаток ваттметра в том, что он не указывает, какое количество энергии потребляет печь. Этот недостаток компенсирует счетчик активной мощности. Показаниями счетчика активной мощности пользуются для определения количества израсходованной электроэнергии. На основании этих показателей определяется удельный расход электроэнергии на 1 т полученного продукта. Этот показатель является плановым. Не менее важным показателем работы графитировочной печи, характеризующим устройство как потребителя электрической энергии, является коэффициент мощности ( $\cos \varphi$ ). Он показывает, какую часть полной мощности составляет активная мощность, т. е. та часть полной мощности, которая, в отличие от реактивной, полностью преобразуется в печи в тепловую энергию. Следовательно, коэффициент мощности является не только важнейшей технологической характеристикой, но и экономическим показателем, характеризующим эффективность использования электроэнергии. Чем выше этот показатель, тем эффективнее используется электроэнергия.

Величину коэффициента мощности рассчитывают как отношение показания счетчика реактивной мощности ( $W_p$ ) к показаниям счетчика активной ( $W_a$ ) мощности.

Чем больше размеры печи, тем сложнее контроль процесса графитации. Наиболее слабое место контроля – определение конца кампании.

Из-за отсутствия промышленного метода контроля температуры керна на электродных заводах используется метод ведения процесса по заданному удельному расходу электроэнергии. Он основан на определении (из практики эксплуатации) удельного расхода электроэнергии, обеспечивающего для данной схемы загрузки, массы и размера электродов требуемое качество электроэнергии.

В дополнение к этому методу практикуется метод измерения температуры, при которой должен завершиться процесс. Измерение высоких температур обычно производят оптическим пирометром через визирующую угольную трубку, вставленную в керн печи. Точному измерению температуры мешает дымовое облачко, его можно удалить путем применения дополнительных устройств. Но это усложняет операцию измерения.

**Балансы графитировочных установок.** Балансовые измерения обычно проводят после строительства новых установок или после особо крупных конструктивных изменений. На графитировочных установках выполняют три вида балансовых измерений: материальный, тепловой и электрический.

**Материальный баланс.** В табл. 5.6 приведен материальный баланс графитировочной печи.

Таблица 5.6  
Материальный баланс графитировочной печи

Статьи прихода	кг	%	Статьи расхода	кг	%
Электроды	28196	35,8	Электроды графитированные	27894	35,4
Подина (постель)	11800	15,0	Пересыпка и тепло-изоляционные материалы	41919	52,2
Пересыпка	8800	11,2			
Теплоизоляционная шихта	30000	38,0	Потери:		
Всего:	78796	100	испарение влаги	4648	5,9
			летучие вещества	709	0,9
			выгорело опилок	946	1,2
			угар шихты	315	0,4
			испарение золы	473	0,6
			угар электродов	236	0,3
			Невязка баланса	1656	2,1
			Всего:	78796	100,0

Как видно из статей баланса, в процессе графитации применяется большое количество порошкообразных материалов, которые в промышленной практике считаются вспомогательными (пересыпочные материалы и теплоизоляционная шихта). Масса этих материалов почти в два раза превышает полезную загрузку (электроды); и чем больше мощность печи, тем выше коэффициент заполнения объема печи теплоизоляционной шихтой. Увеличение потребления вспомогательных материалов приводит к дополнительным потерям тепла. Следует стремиться к снижению количества этих потерь, но, не ухудшая теплотехнические и электротехнические показатели печи, например, не использовать слишком увлажненные материалы (на удалении влаги теряется до 2–4 % от всей затраченной энергии, табл. 5.7).

Таблица 5.7

Тепловой баланс графитировочной печи

Статьи баланса	Количество энергии, мВт·ч	Потери энергии, %	
		к общему расходу	к расходу на керне
<i>Приход тепла</i>			
Электроэнергия на стороне высокого напряжения, в том числе подведено к керну	140	100,0	—
	106,4	76,0	100,0
<i>Расход тепла</i>			
Нагрев электродов	32,20	22,00	30,20
Нагрев постели	7,60	5,41	7,15
Нагрев пересыпки	9,95	7,10	9,42
Нагрев теплоизоляционной боковой шихты	8,20	5,85	7,70
Нагрев верхней части шихты	6,65	4,75	6,26
Нагрев подины	2,40	1,71	2,25
Нагрев боковых стен	3,90	2,09	2,75
Нагрев торцевых стен	2,74	2,00	2,60
Испарение влаги	3,46	2,47	3,24
Электрические потери	3,36	24,00	—
Тепловые потери с поверхности печи (по разности)	30,30	21,62	28,40
Всего:	140	100,0	100,0

В балансе не учтено тепло, затраченное на восстановление оксидов металлов. Не учтен и приход тепла за счет сгорания углерода на поверхности печи, экзотермических реакций, а также не учтены потери тепла с уходящими газами и теплот на испарение зольных примесей.

**Печь продольной графитации (способ Дж. Кастнера).** В печи продольной графитации (ППГ) можно графитировать лишь изделия круглой формы и большой длины (электроды), тогда как в печах Ачесона графитируют изделия различных форм и размеров. В ППГ к источнику тока можно подключать несколько изделий либо последовательно, либо параллельно. Последовательное подключение является предпочтительным. При последовательном соединении возможны два варианта расположения графитируемых изделий: горизонтальное и вертикальное. Более простым в эксплуатации является горизонтальное расположение изделий.

Печная установка продольной графитации электродов (см. рис. 5.47) состоит из двух последовательно соединенных печей. Такая конструкция печи позволяет не только удлинить цепь электродов, подлежащих графитации, но и существенно уменьшить длину шинопровода. Кроме того, в ней компактно расположены устройства для механической подвижки электрода.

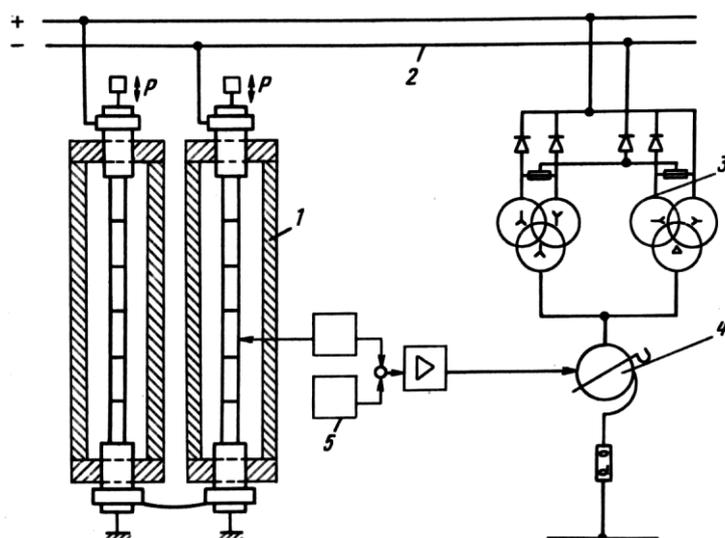


Рис. 5.47. Печь Кастнера: 1 – печь; 2 – главный шинный пакет; 3 – выпрямительная установка; 4 – регулировочный трансформатор; 5 – блок измерения и управления температурным режимом

Сама печь представляет собой удлиненную ванну, в центре которой укладываются электроды, которые соединены последовательно (ветвь, цепь). Печь состоит из пода, двух торцевых стенок и боковых стен. В торцевых стенках заделаны токоподводящие электроды. На одной стороне токоподводящие электроды сделаны подвижными для компенсации изменения длины цепи в ходе процесса графитации, на другой стороне печи электроды смонтированы жестко. Вся печная механика смонтирована на тележке, как подвижный узел. На той же тележке

смонтированы устройства, снабжающие охлаждающей водой контактные плиты. Подвижный узел выполняет ряд ответственных операций: создает надежное соединение главного шинного пакета с электродами в головках печи, работает в качестве сильноточного выключателя и выполняет функции прижимного устройства. Подвижный механизм обслуживает по очереди всю группу печей, обеспечивая непрерывную работу установки.

Сборка цепи влияет на качество контактов между электродами. Контактные участки цепи (между прижатыми торцами электродов) являются критическими участками внутри печи, т. к. при прохождении тока они разогреваются сильнее, чем сама цепь. После обрезки электродов на прессах они подвергаются механической обработке. Качество контактов зависит не только от точности и чистоты обработки, но и контактного давления на цепь электродов (наиболее надежный контакт при  $P=0,4-1,0$  МПа). Цепь электродов защищена от окисления угольной пересыпкой (она же служит тепловой изоляцией).

В печах продольной графитации можно графитировать электроды диаметром более 600 мм. Длина электродов не ограничивается, можно графитировать электроды длиной и больше двух метров. Однако электроды диаметром менее 300 мм графитировать в этой печи невыгодно, т. к. резко снижается производительность печи, усложняется укладка цепи и контроль за работой печи.

Характеристика источника тока: номинальная сила тока – 120 кА, номинальное напряжение – 200 В; возможно плавное регулирование напряжения от 30 до 200 В. При графитации электродов крупных сечений мощность используется почти на 90 %.

Главным технологическим параметром является токовая нагрузка. В начале процесса она небольшая – около  $4-5$  А/см<sup>2</sup>. В течение первых 5 ч нагрузка возрастает до  $20-25$  А/см<sup>2</sup>, а через 2,5 ч достигает  $50$  А/см<sup>2</sup>. Эти данные относятся к процессу графитации электродов диаметром 450 мм; с дальнейшим увеличением размеров электрода возрастание токовой нагрузки замедляется. Тепловой эффект процесса определяется законом Джоуля–Ленца ( $Q = RI^2$ ). Поэтому при небольшой начальной плотности тока не создаются большие перепады температур между центром и периферией электрода, которые приводят к его разрушению. Это объясняется тем, что теплопроводность исходного электрода очень низкая, и для отвода тепла требуется некоторое время. С повышением температуры теплопроводность электрода возрастает и уменьшается разность температур по сечению электрода. При температуре выше  $2000$  °С даже очень быстрый подъем температуры не может вызвать разрушения электрода.

Процесс графитации всегда сопровождается усадкой, которая обычно составляет около 1 % от длины электрода. Например, если в начале процесса графитации за счет коэффициента термического расширения цепь длиной 12,5 м увеличится примерно на 100 мм, то после графитации происходит усадка, которая составит 125 мм. Следовательно, конструкцией головки печи должно быть предусмотрено свободное движение электрода минимально на 250 мм.

#### 5.6.4. Порядок расчета графитировочных печей

**Расчет размеров печей.** Основная задача расчетов заключается в определении конструктивных размеров печи и мощности источника тока. Расчет печи начинают с определения оптимальных размеров керна, потому что от его размеров (сечения и длины) зависят параметры всей печной установки. Правильное определение этих размеров напрямую связано с выбором оптимальных характеристик источника тока, в данном случае – печного трансформатора. Размеры керна определяются параметрами источника тока, питающего печную установку.

При проектировании графитировочной печи задаются ее производительностью и не только рассчитывают печь, но и определяют параметры силовой установки. В промышленных условиях, когда известны параметры силовой установки и характер обрабатываемых изделий, может возникнуть необходимость в расчете оптимальных размеров керна, а следовательно и конструктивных размеров печи. В условиях действующего завода эту задачу решать труднее, чем при проектировании, т. к. электроды, поступающие в печь для графитации, – непостоянной длины. Длина же электродов определяет ширину керна, и не всегда удастся за счет изменения высоты керна сохранить постоянство его сечения.

Сечение керна определяют по оптимальной плотности тока на керне из производственных данных. Опыт эксплуатации печей показывает, что рациональная плотность тока на керне должна составлять 1,6–2,0 А/см<sup>2</sup>. Сечение керна можно определить по формуле  $S = I / \Delta i$ , где  $I$  – номинальная сила тока, А;  $\Delta i$  – оптимальная плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $S$  – сечение керна, см<sup>2</sup>.

Сложнее определить длину керна. КERN печи является проводником, в объеме которого, как указывалось выше, выделяется тепло в соответствии с законом Джоуля–Ленца. Для выполнения процесса графитации должно выделяться такое количество, которое может обеспечить подъем температуры до 3000 °С. Это значит, что к керну должна быть подведена определенная мощность, зависящая от его размеров. Отсюда,

чтобы определить требуемую мощность, необходимо иметь показатель, который выражал бы оптимальную удельную мощность на единицу объема или поверхность керна. Таким показателем рационально выбрать оптимальную удельную поверхностную плотность мощности  $\Delta w$ . Исходя из опыта отечественной и мировой практики графитации электродов, оптимальной является  $\Delta W = 5 \div 6 \text{ Вт/см}^2$ . Для определения длины керна используется формула  $L = W(wA)$ ,

где  $L$  – длина керна, см;  $W$  – мощность трансформатора, Вт;  $w$  – удельная поверхностная плотность мощности на керне,  $\text{Вт/см}^2$ ;  $A$  – периметр керна, см.

Примеры расчета длины керна:

Мощность трансформатора ( $W$ ) известна; периметр керна определяют, исходя из загрузки печи и ассортимента; удельная поверхностная плотность мощности равна  $5\text{--}6 \text{ Вт/см}^2$ . Принимаем: мощность трансформатора –  $5000 \text{ кВт}\cdot\text{А}$ , сечение керна  $170 \times 170 \text{ см}$  (приняты электроды длиной  $1700 \text{ мм}$ ), периметр керна –  $680 \text{ см}$ . Подставив эти величины в формулу, получим длину керна:

$$L = \frac{5000000}{5 \cdot 680} = 1450 \text{ см} = 14,5 \text{ м}.$$

Для трансформатора более высокой мощности –  $8000 \text{ кВт}\cdot\text{А}$  и для прежнего сечения керна длина керна равна

$$L = \frac{8000000}{5 \cdot 680} = 2300 \text{ см} = 23 \text{ м}.$$

Но для печей переменного тока не рекомендуется длина более  $20 \text{ м}$  в связи с тем, что сильно возрастает индуктивность контура печной установки, что приводит к понижению коэффициента мощности. Следовательно, длина печи должна быть приведена в соответствие этим требованиям.

**Расчет мощности трансформатора.** В промышленной практике используются два подхода к расчету оптимальной мощности трансформатора для графитировочной установки: 1) когда необходимо проектировать мощность трансформатора для заданной производительности печи; 2) когда необходимо эффективно использовать установленную мощность трансформатора существующей графитировочной установки.

Для определения мощности трансформатора на заданную производительность предлагается следующая формула

$$W = \frac{Q \cdot q}{8760 \cos \varphi \cdot K_B \cdot K_M},$$

где  $W$  – мощность трансформатора, кВт;  $Q$  – годовая производительность, т;  $q$  – удельный расход электроэнергии,  $\text{кВт}\cdot\text{ч/т}$ ;  $\cos \varphi$  – коэффициент мощности;  $K_B$  – коэффициент использования времени трансфор-

матора;  $K_M$  – коэффициент использования мощности трансформатора; 8760 – число часов в году.

Средневзвешенный  $\cos \varphi$  за кампанию (один цикл) составляет 0,70–0,75. Коэффициент времени ( $K_B$ ) рассчитывается по формуле

$$K_B = T_T / T_K = (T_K - T_{П.П} - T_P) / T_K,$$

где  $T_T$  – время нахождения трансформатора под напряжением;  $T_K$  – календарное время;  $T_{П.П}$  – время, затраченное на переключение печи;  $T_P$  – время профилактического ремонта трансформатора и короткой сети. Из многолетней практики работы заводов известно, что  $K_B$  для печей графитации составляет 0,9–0,95.

Коэффициент использования мощности трансформатора ( $K_M$ ) определяется по формуле  $K_M = W_H / W_{ср}$ ,

где  $W_H$  – номинальная мощность источника тока, кВт;  $W_{ср}$  – средняя мощность, подведенная к печи, кВт. Среднюю мощность источника тока  $W_{ср}$  можно определить двумя методами: расчетным и графическим.

Из опыта эксплуатации печей мощностью до 8 МВт коэффициент мощности составляет 0,5–0,6, а для печей мощности 30 МВт и выше – 0,20–0,30. Для расчета следует принять удельный расход электроэнергии для графитации мелких изделий ( $d < 300$  мм) около 4 МВт·ч/т, а для более крупных – 4,300 МВт·ч/т.

Примеры расчета:

1) требуется определить мощность трансформатора для производства 6600 т/год электродов крупных размеров:

$$W = \frac{Q \cdot q}{8760 \cdot \cos \varphi \cdot K_B \cdot K_M} = \frac{6600 \cdot 4300}{8760 \cdot 0,75 \cdot 0,9 \cdot 0,6} = 8000 \text{ кВт} = 8 \text{ МВт};$$

2) требуется определить годовую производительность установки мощностью 8 МВт; изделия крупных размеров

$$Q = \frac{W \cdot 8760 \cdot \cos \varphi \cdot K_B \cdot K_M}{q} = \frac{8000 \cdot 8760 \cdot 0,75 \cdot 0,9 \cdot 0,6}{4300} = 6600 \text{ т/год}.$$

### Контрольные вопросы и задания

1. Какова основная цель процесса обжига спрессованных «зеленых» изделий ?
2. Какие основные стадии включает механизм процесса обжига ?
3. Какие основные факторы влияют на процесс обжига ?
4. Как изменяется групповой состав связующего в зависимости от вида наполнителя при обжиге ?
5. Каков характер изменения летучих веществ в зависимости от температуры ?

6. Каково влияние вида наполнителя и гранулометрического состава при обжиге УГМ ?
7. Как влияет скорость нагрева и конечная температура обжига на свойства получаемых УГМ ?
8. Какое оборудование используется для процесса обжига ? Назовите преимущества и недостатки многокамерных и туннельных печей.
9. В чем заключаются особенности материального и теплового балансов обжиговых печей ?
10. Что понимают под процессом графитации ?
11. Чем отличается гомогенная графитация от гетерогенной ?
12. Какие основные параметры влияют на процесс графитации ?
13. Как влияет газовая среда на процесс графитации ?
14. Какую роль играют примеси и внесенные добавки в графитируемый материал ?
15. Как изменяется степень графитации и межслоевое расстояние от времени выдержки ?
16. Какие типы печей используются для графитации УГМ ?
17. Какова особенность графитации материала в печах А. Ачесона?
18. Перечислите конструктивные составляющие печи Ачесона ?
19. Что представляет собой печь продольной графитации Дж. Кастнера.
20. С какой целью рассчитывают сечение и число токоподводящих электродов ?
21. Что такое короткая электрическая цепь и каково ее назначение в процессе графитации ?
22. Какие требования предъявляются к контактным соединениям шин с токоподводящими электродами в печах графитации ?
23. Для какой цели необходим переносной шинный пакет в технологии графитации ?
24. Какие приборы и методы управления используются в процессе графитации.
25. Перечислите основные статьи материального и теплового балансов графитировочных печей.
26. Какие основные расчеты проводят для графитировочных печей (порядок расчета) ?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология твердых горючих ископаемых /под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986.– 496 с.
2. Соседов В. П., Чалых Е. Ф. Графитация углеродистых материалов. – М.: Metallurgy, 1987. – 176 с.
3. Фиалков А. С. Формулирование структуры и свойства углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgy, 1965. – 228 с.
4. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
5. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. – М.: Metallurgy, 1972. – 432 с.
6. Чалых Е. Ф. Обжиг электродов. – М.: Metallurgy. – 1981.– 116 с.
7. Чалых Е. Ф. Прокалочные печи электродной промышленности. – ЦИИН ЦМ, 1963. – 65 с.
8. Чалых Е. Ф. Оборудование электродных заводов. – М.: Metallurgy, 1990. – 238 с.
9. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. /под ред. В. П. Соседова. – М.: Metallurgy, 1975. – 336 с.
10. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиции на его основе. – М.: АСПЕКТ-ПРЕСС, 1997. – 718 с.
11. Чалых Е. Ф. Очерки по истории зарубежной электродной промышленности (Германия, США, Япония) М.: МИСИС, 1995. – 405 с.
12. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Metallurgy, 1972 – 256 с.
13. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
14. Углеродные волокна и углекомпози́ты. – М.: Мир, 1988. – 336 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	4
2. СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И СТРУКТУРА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	6
2.1. Кристаллическая решетка и свойства графита .....	8
2.2. Виды дефектов кристаллической решетки .....	9
2.3. Свойства углеграфитовых материалов .....	9
3. ВИДЫ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	15
3.1. Электродные изделия .....	15
3.2. Огнеупорные материалы .....	16
3.3. Химически стойкие изделия .....	17
3.4. Электроугольные изделия .....	17
3.5. Антифрикционные изделия .....	18
3.6. Графитовые материалы для атомной энергетики .....	18
3.7. Углеродные массы и пасты .....	19
3.8. Углеродные волокна и углепластики .....	19
3.9. Углеродные наноматериалы .....	22
4. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	25
4.1. Твердые углеродистые материалы .....	25
4.2. Связующие материалы .....	27
5.1. Предварительное дробление .....	33
5.2. Прокаливание углеродистых материалов .....	37
5.2.1. Процессы, протекающие при прокаливании .....	37
5.2.2. Оборудование процесса прокаливания .....	39
5.3. Дробление и грохочение прокаленных материалов .....	43
5.3.1. Окончательное дробление и измельчение .....	43
5.3.2. Грохочение .....	44
5.3.3. Виды грохотов .....	45
5.4. Приготовление электродной массы .....	48
5.4.1. Смешивание наполнителей (УМ) и связующего материала ...	48
5.4.2. Конструкции смесительных машин .....	51
5.4.3. Уплотнение масс .....	54
5.4.4. Прессование .....	55
5.5. Обжиг углеграфитовых материалов .....	63
5.5.1. Факторы, влияющие на процесс обжига .....	65
5.5.2. Оборудование процесса обжига .....	72
5.5.3. Материальный и тепловой балансы закрытой обжиговой многокамерной печи .....	78
5.6. Графитация .....	81
5.6.1. Влияние различных факторов на процесс графитации .....	85

5.6.2. Оборудование графитировочных цехов .....	89
5.6.3. Приборы и методы для управления процессом графитации ..	100
5.6.4. Порядок расчета графитировочных печей .....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	109

Альбина Ивановна Левашова  
Анатолий Васильевич Кравцов

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Научный редактор  
доктор технических наук, зав. каф. ОХТ Коробочкин В. В.

Редактор Н. Т. Синельникова

Подписано к печати  
Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Плоская печать. Усл. печ. л. Уч.-изд. л.  
Тираж 150 экз. Заказ . Цена свободная.  
Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.