

Д. т. н. Г. Д. Апалькова (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,  
г. Челябинск, Россия

УДК 620.22+666.76

## РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

Проанализированы особенности витринитовых и фюзинитовых антрацитов при графитации углеродных материалов на их основе. Показано, что использование в качестве исходного сырья отечественных фюзинитовых антрацитов взамен дефицитных нефтяных коксов позволяет получить графитированный огнеупорный материал с повышенными плотностью, стойкостью к абразивному износу и термостойкостью.

**Ключевые слова:** углеродные графитированные огнеупоры, фюзинитовый антрацит.

Современные тенденции в развитии рынка огнеупоров характеризуются увеличением доли углеродных огнеупоров, содержащих до 95–98 % углерода, что обусловлено комплексом уникальных свойств этого материала [1]. Углеродные огнеупоры относятся к материалам высшей огнеупорности и включают в себя две группы — угольные и графитированные [2, 3]. В свое время в основу этого разделения была заложена классификация по виду используемого сырья и способу термической обработки. В качестве исходного сырья для производства угольных материалов используется антрацит — уголь наиболее высокой степени метаморфизма, а по способу термической обработки продукция относится к обожженной (термообработка около 1000 °С) и имеет двумерно упорядоченную турбостратную структуру с повышенной неупорядоченностью. Графитированная продукция производится на основе нефтяных коксов и дополнительно проходит энергозатратную технологическую операцию — графитацию (термообработка около 3000 °С), что обеспечивает трехмерно упорядоченную структуру получаемого графита. Соответственно, и в общероссийском классификаторе продукции ОКП 005–93 было введено разделение электродной продукции на графитированную и угольную.

Тенденции развития промышленности по пути увеличения мощности модернизируемых и вновь проектируемых тепловых агрегатов различного назначения ставят задачи разработки и освоения перспективных углеродных

материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Антрацит как наполнитель в силу острогранности его зерен не обеспечивает их достаточную подвижность в массе при прессовании-формовании и получение плотной заготовки. Искусственный графит, имея слоистую гексагональную решетку с легко расщепляемыми по плоскостям спайности слоями, обеспечивает подвижность зерен относительно друг друга, т. е. обладает пластифицирующим действием. Смесь антрацитовых и графитовых зерен при смешивании с пеком обладает новой совокупностью свойств — масса упрочняется, при этом острогранные зерна антрацита играют армирующую роль в пластичной матрице из графитовых зерен [4, 5].

В настоящее время практически вся угольная продукция на основе термоантрацита изготавливается с добавлением искусственного графита в различных соотношениях. Использование в рецептуре современных марок блоков композиционного наполнителя из смеси термоантрацита и графита, существенно отличающихся как по структуре, так и по свойствам, позволяет в широких пределах регулировать их физико-механические и теплофизические свойства. В качестве графита как исходного сырьевого компонента используются графит искусственный измельченный, образующийся как стружка при механической обработке графитированной продукции, огарки графитированных электродов, образующиеся в ряде случаев при эксплуатации в экстремальных условиях [6]. В случае дефицита технический графит производят из нефтяного кокса по стандартной технологии, затем его измельчают. В связи с этим группу продукции на основе термоантрацита и графита именуют углеграфитовой [4, 5].

С 1 января 2017 г. классификатор ОКП (ОК 005–93) утратил силу. Новый Общероссийский



Г. Д. Апалькова

E-mail: apalkovag@yandex.ru

классификатор продукции по видам экономической деятельности 034-2014 (ОКПД 2) в некоторых разделах существенно отличается от ОКП 005–92. Продукция графитированная и угольная идет под общим кодом «Продукты на основе графита или прочих форм углерода в виде полуфабрикатов». В классификаторе государственных стандартов они идут как «Углеродные материалы и изделия» [7]. В группе национальных нормативных документов на продукцию действует ГОСТ Р 57613–2017 «Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия». Разработанный в свое время ГОСТ 4425–72 «Электроды и ниппели угольные» с 1990 г. отменен.

В отраслевых стандартах сохранены технические условия 1987–1989 гг. на угольную продукцию ограниченного применения, которые практически не используются. Взамен были разработаны и введены в действие ТУ 1911-109-059–2010 «Электроды и моноэлектроды углеродные и графитированные ниппели к электродам», в которые заложены 3 марки: углеродные, углеграфитовые и графитированные.

Электродными заводами освоен широкий ассортимент углеродных футеровочных материалов взамен керамических для различных агрегатов. Это углеродные и графитированные блоки для доменных печей, боковые и угловые блоки для алюминиевых электролизеров, блоки для футеровки изложниц, углеграфитовые футеровочные кольца, фасонные изделия по чертежам заказчика, сопутствующие современные массы и пасты и др. (ТУ 1910-109-095-2010). Многообразие углеродных футеровочных материалов, работающих в различных условиях эксплуатации, обусловило широкий спектр как технологических приемов, так и используемого сырья от нефтяных коксов различного качества, антрацитов различных месторождений, каменноугольного пека различных марок. Соответственно, и футеровочные материалы представлены в различных ценовых сегментах.

Обзор по углеродным огнеупорам сделан в связи с тем, что, по оценке специалистов, одной из основных тенденций развития в настоящее время является создание и применение новых видов углеродсодержащих огнеупоров, обладающих уникальным комплексом свойств [2].

Известно, что наиболее эффективными способами повышения качества футеровочных блоков являются увеличение содержания в рецептуре искусственного графита, а также высокотемпературная обработка футеровочных материалов — графитация [8, 9]. Эти направления связаны с использованием нефтяных коксов. Объем выпуска графитированных блоков у ведущих фирм постоянно увеличивается [8–10]. Вместе с тем специалисты отмечают увеличение абразивного износа графитированных материалов при эксплуатации [10]. Определенной проблемой является и существенный дефицит ка-

чественных нефтяных коксов для производства электродной продукции. Наряду с этим Россия обладает значительными разведанными запасами антрацита. Вовлечение его как технологического сырья в производство графитированных огнеупоров является актуальной проблемой.

Антрациты представляют собой уголь наиболее высокой степени метаморфизма с двумерно упорядоченной структурой и являются основным видом сырья при производстве обожженной (но не графитированной) углеграфитовой продукции, электродной и подовой массы и различных углеродных паст. Не все месторождения антрацитов могут быть применены с высокой эффективностью в электродной промышленности. Требуются антрациты с высокой степенью метаморфизма, низким содержанием серы, минеральных примесей, способных выдерживать высокие температуры обработки (до 1300÷3000 °С) без разрушения крупных фракций на более мелкие.

Россия обладает двумя месторождениями технологических антрацитов, которые широко используются при производстве электродной продукции. Это северо-восточная часть Донецкого бассейна (Ростовская область) и юго-западная часть Горловского бассейна (Новосибирская область). Антрациты различных месторождений имеют существенные различия по петрографическому составу, различаются поведением при технологической переработке и позволяют получать обожженную углеграфитовую продукцию высокого качества. Для донецких антрацитов характерно преобладающее содержание микрокомпонентов группы витринита (в связи с чем их относят к так называемым витринитовым антрацитам), для Горловского бассейна — группы фюзинита (в связи с чем их относят к фюзинитовым антрацитам) [11, 12]. В производстве углеграфитовой продукции эти антрациты как технологическое сырье отдельно не классифицируются, а в производстве графитированной продукции не используются.

Цель настоящей работы — исследование основных закономерностей формирования структуры и свойств графитированных огнеупоров на основе антрацитов различного петрографического состава и технологическая оценка их пригодности для использования в качестве сырьевой базы как альтернативы нефтяным коксам в производстве графитированных огнеупоров.

Изготовлены лабораторные образцы на основе термоантрацитов различного петрографического состава и нефтяного кокса. Свойства донецкого термоантрацита соответствовали ГОСТ 4794–97 «Термоантрацит электродный. Технические условия». Свойства горловского антрацита соответствовали ТУ 48-4804-17–90 «Антрацит прокаленный». Для сравнения исследовали образцы на основе нефтяного кокса по ГОСТ 22898–78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия». В качестве связующего использовали

каменноугольный пек по ГОСТ 10200–2017 «Пек каменноугольный электродный». Технологические параметры изготовления образцов соответствовали действующему технологическому процессу электродного производства. Антрациты прокаливали при 1300 °С. Полученные термоантрациты измельчали до получения фракции мельче 10 мм и добавляли в шихту, содержащую для улучшения уплотняемости массы 10 % искусственного графита, 20 % каменноугольного пека, остальное — термоантрацит. Сравнительные характеристики витринитовых и фюзинитовых антрацитов приведены в табл. 1. Механическую прочность определяли в соответствии с [13]. Индекс термической стойкости в соответствии с ГОСТ 7714–75 приведен после дополнительного испытания в малом барабане [14].

Физико-механические характеристики графитированных образцов приведены в табл. 2. Наряду со стандартными методами дополнительно определяли термостойкость, оцениваемую по коэффициенту термического удара на установке [15] по методике [6]. Абразивный износ определяли в соответствии с ТУ 1911-109-091–2007.

Существенное различие по свойствам графитированных образцов на основе антрацитов различного петрографического состава проявляются в особенностях их макро- и микроструктуры (см. рисунок). Для образцов на основе витринитового антрацита характерно наличие вспученных зерен, расслаивающихся на отдельные пластинки, для образцов на основе фюзинитового антрацита характерна плотная структура без видимых дефектов. Такая особенность фюзинитовых антрацитов, обеспечивающая аналогично нефтяным коксам усадку и уплотнение структуры при графитации, позволяет использовать их для изготовления графитированных материалов. К преимуществу графитированных образцов на основе фюзинитового антрацита по сравнению с витринитовым относятся повышенные плотность, стойкость к абразивному износу и термостойкость.

Полученный комплекс свойств обусловлен особенностями структуры и свойств фюзинитовых антрацитов — повышенной прочностью и термостойкостью. Отдельно можно отметить существенное различие полученных образцов по показателю межслоевого расстояния кристаллической решетки  $d_{002}$ , характеризующее степень графитации материала. Чем выше степень графитации графита, тем ниже его электросопротивление, что актуально для токоподводов. Однако при этом проявляются специфические свойства слоистой гексагональной решетки — легко расслаиваться по слоям [16], что приводит к увеличению абразивного износа графита на основе нефтяного игольчатого кокса. У токоподводов эта проблема решается их пропиткой каменноугольным пеком. Графит на основе фюзинитового антрацита по степени графитации уступает нефтяному коксу,

что в части абразивного износа является положительным моментом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве инновационных сырьевых материалов отечественных фюзинитовых антрацитов взамен дефицитных нефтяных коксов показало возможность и перспективность получения графитированных огнеупорных материалов с повышенными плотностью, стойкостью к абразивному износу и термостойкостью.

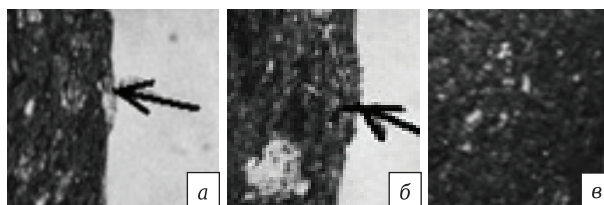
При выборе того или иного материала в каждом конкретном случае руководствуются требованиями к основным физико-механическим свойствам в зависимости от условий их эксплуатации. Ранжирование

**Таблица 1. Сравнительные характеристики донецкого и горловского антрацитов по содержанию микрокомпонентов группы витринита и фюзинита и их основные свойства**

| Показатели                           | Донецкий бассейн | Горловский бассейн |
|--------------------------------------|------------------|--------------------|
| Группа микрокомпонентов витринита, % | 90               | 30–40              |
| Группа микрокомпонентов фюзинита, %  | 10               | 50–70              |
| Механическая прочность П150, %       | 40–48            | 60                 |
| Индекс термической стойкости, %      | 55               | 65–80              |

**Таблица 2. Физико-механические характеристики графитированных образцов, изготовленных с использованием антрацитов различного петрографического состава**

| Показатели                                                   | Графитированные образцы                |                        |                           |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|---------------------------|
|                                                              | на основе термоантрацита витринитового | на основе фюзинитового | на основе нефтяного кокса |
| Предел прочности при сжатии, МПа                             | 11                                     | 26                     | 10                        |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>                       | 1,50                                   | 1,65                   | 1,55                      |
| Коэффициент термического удара, с                            | 8                                      | 27                     | 30                        |
| Абразивный износ, %                                          | 3,2                                    | 2,0                    | 2,3                       |
| Межслоевое расстояние кристаллической решетки $d_{002}$ , нм | 0,360                                  | 0,349                  | 0,338                     |



**Макроструктура** поверхности графитированных образцов на основе витринитового (а) и фюзинитового антрацита (б). Стрелками показаны вспученные зерна антрацита

факторов риска и регулирование свойств технологическими приемами при производстве огнеупорных материалов обеспечивают эффективность их применения. Наличие на внешнем рынке графитированных футеровочных материалов улучшенного качества свиде-

тельствуют о взаимных выгодах изготовителей и потребителей.

\*\*\*

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

## Библиографический список

1. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита: тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40, 41.
2. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — СПб. : Лань, 2018. — 344 с.
3. **ГОСТ 28874–2004.** Огнеупоры. Классификация (Refractories. Classification) дата введения 2006-01-01.
4. **Пат. 1510408 Российская Федерация, МПК С 25 С 3/08.** Шихта для изготовления углеграфитовых футеровочных блоков / Мочалов В. В., Апалькова Г. Д., Безруков А. Н., Пуль Н. Г. ; опубл. 22.05.89.
5. **Apalkova, G. D.** Design, development and production of cathode blocks for new generation of high power electrolyzers / G. D. Apalkova, I. I. Prosvirina, A. N. Selesnev // 1-st World Conference on Carbon Eurocarbon 2000, 9–13 July 2000, Berlin, Germany. — 2000. — Vol. II. — P. 917, 918.
6. **Апалькова, Г. Д.** Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара / Г. Д. Апалькова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 57–63.
7. **Apalkova, G. D.** Destruction of graphitized electrodes under the conditions of thermal shock / G. D. Apalkova // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 163–169.
8. Информационный указатель «Национальные стандарты 2018». В 3-х т. Официальное издание. — М. : Стандартинформ, 2018.
9. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis ; 2-nd ed. / M. Sorlie, H. A. Oye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag GmbH, 2010. — 678 p.
10. **Mirchi, A. A.** Comparative characterization of graphitized and graphitic cathode blocks / A. A. Mirchi, W. Chen, M. Tremblay // Light Metals. — 2003. — P. 617–624.
11. **Риволан, Л.** Графитовые материалы: отличное, но малоизученное решение для катодной футеровки / Л. Риволан, С. Лакруа // Сб. докл. XIV междунар. конф. «Алюминий Сибири-2008». — Красноярск : Версо, 2008.
12. **Осташевская, Н. С.** Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири — сырье для производства электродов / Н. С. Осташевская. — Новосибирск : Наука, 1978. — 128 с.
13. **Skripchenko, G. B.** Structure, properties, and use of anthracites of the Donets basin / G. B. Skripchenko // Solid Fuel Chemistry. — 2010. — Vol. 44, № 2. — С. 67–77.
14. **ГОСТ 15490–70.** Угли бурые, каменные, антрацит и термоантрацит. Методы определения механической прочности (Brown coats, hard determination of mechanical strength coals, anthracite and thermoanthracite. Methods for determination of mechanical strengthdetermination of mechanical strength) ; введ. 01.07.1970.
15. **ГОСТ 7714–75.** Угли каменные и антрацит. Метод определения термической стойкости (Coals and anthracites. Method for the determination of thermal stability) ; введ. 01.01.1977.
16. **А. с. 1188582 Российская Федерация.** Способ определения термостойкости тугоплавких материалов / Е. В. Калядов, Г. Д. Апалькова, Н. В. Глушков, Э. С. Варыпаев, Н. Ф. Кондрашенкова // Открытия. Изобретения. — 1985. — № 40.
17. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / С. В. Шулепов. — М. : Металлургия, 1972. — 256 с. ■

Получено 28.01.19  
© Г. Д. Апалькова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

# Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.  
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)