

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доцент каф. МиФХМ,
к.х.н.

_____ С.В.Штин

_____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
проф.

_____ В.В. Авдин

_____ 2018 г.

Разработка, изготовление и исследование структуры пористых
графитовых электродов для электрохимических применений

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.04.01.2018.115.08.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, д.х.н.,
проф., зав. каф. ЭиХТ

_____ В. В. Авдин

_____ 2018 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-243

_____ Д.С. Толстогузов

_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова

_____ 2018 г.

Челябинск 2018

АННОТАЦИЯ

Толстогузов Д.С. Разработка, изготовление и исследование структуры пористых графитовых графитовых электродов для электрохимических применений. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ; 2018, 119 с., 22 табл., 35 ил., библиогр. список – 30 наименования.

В выпускной квалификационной работе изложена разработанная технология углеграфитовых электродов из графита марки ВПГ-4, среднетемпературного пека марки Б1 и гематита в виде каталитической добавки для проведения электролитических реакций разложения низкомолекулярных органических веществ.

Исследованы химический и фазовый состав полученных образцов-электродов, размеры зерен восстановленного элементного железа. Проведены измерения массовых, геометрических, прочностных измерений. Рассчитана общая пористость и экспериментально определена открытая пористость образцов. Построены зависимости между пористостью и прочностью материалов образцов. Найдены зависимости линейной усадки, потери массы при обжиге, прочности и пористости от состава материалов образцов. Опробован разработанный экспресс-метод определения магнитных фаз в образцах – гравимагнитный метод. Исследованы размеры образовавшихся фаз в образцах при обжиге методом электронной микроскопии.

Рассмотрены методы исследования образцов и аппаратурная база исследовательской лаборатории.

Рассмотрены вопросы безопасности при работе в лаборатории и при работе с вредными веществами. Изложены требования безопасности с рентгеновскими аппаратами, электронным микроскопом, термическими печами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1 Технология производства электродной продукции.....	14
1.1 Углеграфитовые материалы.....	14
1.2 Сырье для производства углеграфитовых материалов.....	14
1.2.1 Твердые углеродистые материалы.....	15
1.2.2 Связующие материалы.....	16
1.3 Общая технологическая схема получения электродной продукции.....	18
1.4 Смешивание и смесильные машины.....	20
1.4.1 Общие положения о смешивании.....	20
1.4.2 Этапы смешивания.....	22
1.4.3 Технологические параметры, оказывающие влияние на свойства конечного продукта.....	25
1.5 Формование.....	26
1.5.1 Общие сведения о формовании.....	26
1.5.2 Обзор методов прессования.....	26
1.6 Добавки оксидов железа в углеграфитовые электроды для повышения эффективности работы электродов.....	30
1.7 Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом.....	31
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1 Объект исследования.....	38
2.2 Требования на сырье.....	38
2.2.1 Высокоплотный графит ВПГ-4.....	38
2.2.2 Каменноугольный электродный пек.....	38
2.2.3 Ксилол.....	39
2.3 Методы исследования.....	40
2.3.1 Электронная микроскопия. Просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM 2100.....	41

2.3.2 Просвечивающая рентгенография. Порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV.....	43
2.3.3 Прочностной анализ. Разрывная машина Instron 5885.....	44
2.3.4 Гравимагнитный анализ.....	45
2.3.5 Спиртовой анализ пористости.....	46
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	47
3.1 Общая схема изготовления электродов.....	47
3.2 Изготовление экспериментальных образцов и оформление технологии изготовления контрольных образцов.....	49
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	53
4.1 Изготовление контрольных образцов по определенной технологии.....	53
4.2 Геометрические, массовые и прочностные измерения образцов.....	54
4.2.1 Нахождение зависимости линейной усадки образца на обжиге от состава образца.....	54
4.2.2 Нахождение зависимости потери массы образца на обжиге от состава образца.....	58
4.2.3 Нахождение зависимости прочности обожженных образцов от состава образцов.....	62
4.3 Измерение пористости образцов и построение зависимостей плотности и пористости образцов от состава образцов.....	66
4.4 Нахождение зависимостей между прочностью и пористостью образцов.....	76
4.5 Рентгенофазовый анализ.....	79
4.6 Измерение зольности образцов.....	88
4.7 Гравимагнитный анализ образцов.....	90
5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	92
5.1 Техника безопасности	92
5.2 Безопасность веществ и материалов.....	92
5.3 Правила безопасности при работе с пеками, полукоксами и коксами....	93
5.4 Пожаробезопасность.....	97

5.5 Электробезопасность.....	100
5.6 Правила безопасной работы в рентгеновской лаборатории.....	101
5.7 Правила безопасной работы с электронным микроскопом.....	105
5.8 Правила безопасной работы с лабораторными термическими муфельными печами.....	107
5.9 Микроклимат помещений.....	108
5.10 Производственное освещение.....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	114
Приложение А. Фотографии структуры контрольных образцов с электронного микроскопа.....	114
Приложение Б. Фотографии структуры образцов сравнения.....	114
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы экологии в современных условиях производства наиболее актуальны. Выбросы токсичных веществ в сточные воды с предприятий наносят непоправимый вред окружающей среде.

К одним из таких загрязняющих окружающую среду предприятий относятся коксохимические производства. Сточные воды коксохимического производства — основной источник загрязнения водоемов. Поэтому проблема очистки сточных вод коксохимического производства решается комплексом физико-химических, механических и биохимических способов, которые используются для очистки локальных стоков и общего фенольного стока на биохимических установках. Выбор способов и эффективность очистки во многом определяются тем, как используются очищенные сточные воды.

Количество сточных вод на большинстве коксохимических заводов страны составляет 0,35–0,4 м³ /т сухой шихты, или 0,45– 0,53 м³ /т кокса (таблица 1). Большую часть стоков составляет надсмольная вода после аммиачных колонн (более 60%) [1].

Таблица 1 – Удельное количество сточных вод коксохимических заводов [1]

Процесс	Количество сточных вод, м ³ на 1 т кокса
Промывка угля	0,4 – 0,6
Тушение кокса	2,5 – 3,5
Очистка газа от сероводорода методом:	
Вакуум – карбонатным	0,2 – 0,3
Мышьяково-содовым	3 - 4
Ректификация:	
Бензола	0,006
Смола	0,002

Основные загрязняющие вещества сточных вод коксохимических предприятий являются фенолы, аммиак, роданиды, сульфиды, цианиды, хлориды, сульфаты, тиосульфаты, масла и др. (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристика загрязнений сточных вод коксохимического завода [2]

Показатели	Источники воды						
	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация загрязнений, мг/л:							
-Фенолы	1,3	2,0	0,4	0,3	5	0,4	0,001
-Аммиак:							
-летучий	0,2	0,1	0,05	0,1	0,5	0,3	0,1
-связанный	0,5	0,2	0,2	0,02	0,2	0,6	0,1
-Сероводород	0,05	0,1	0,1	0,01	0,05	0,05	1
-Тиоцианат-ион	0,6	0,2	0,1	-	0,05	0,4	1500
-Цианид-ион	0,02	0,1	0,15	Следы	0,03	0,04	0,2
Окисляемость, мг O ₂ /л	1600	3000	2000	1000	7000	3000	6

Примечания: 1 – после аммиачной колонны, 2 – из цикла конечного охлаждения, 3 – сепараторная бензольного отделения, 4 – цех ректификации, 5 – разгонка смол, 6 – общий сток фенольных вод, 7 – ПДК для водоемов.

Как видно из таблицы 2, фенольные сточные воды являются самыми загрязненными и нуждаются в тщательной очистке.

К методам очистки сточных вод относят: химические методы (нейтрализация щелочами и кислотами, окисление хлором, гипохлоритами, хлорной известью, озоном, перманганатами и осаждение), физико-химические методы (коагуляция, флокуляция, флотация, сорбция, включая ионный обмен, обратный осмос, экстракция, электрохимические методы), физические методы (электрогидравлический, ультразвуковой, электростатический, радиационный, магнитный и термический методы),

биологические методы [2]. Из перечисленных методов наиболее прогрессивным является электрохимический метод.

Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей электрохимическим методом применяют процессы электролиза анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока [2].

Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии.

Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

Эффективность электрохимических методов оценивается рядом факторов: плотностью тока, напряжением, коэффициентом полезного использования напряжения, выходом по току, выходом по энергии.

Проводят процесс в проточном электролизере с неметаллическими электродами. В качестве неметаллических электродов используются углеграфитовые обожженные электроды [2].

Углеграфитовые электроды имеют преимущества перед металлическими. Они не подвержены коррозии, обладают технологической пористостью. В отличие от других неметаллических электродов, например, керамических, углеграфитовые электроды обладают электропроводностью.

Поэтому целью данной работы является разработка технологии и изготовление углеграфитовых электродов для проведения электролиза водных растворов низкомолекулярных органических веществ в проточном электролите и исследование их структуры и свойств.

Новизной данного исследования является получение электродных изделий с одновременно требуемыми прочностью и пористостью, изучение физико-химических процессов восстановления железистых добавок и разработка метода анализа содержания ферромагнитных фаз.

Предметом исследования является разработка технологии углеграфитовых электродов.

Объектом исследования является исследование физико-механических свойств и структуры электродов.

Для выполнения поставленной цели решены следующие задачи:

- 1) Проанализировать литературу по процессам производства углеграфитовых изделий и физико-химическим процессам, происходящим в изделиях при их термической обработке;
- 2) Разработать технологию производства углеграфитовых электродов;
- 3) Провести геометрические, массовые, прочностные измерения полученных образцов электродов. Определить пористость, зольность и фазовый состав электродов.

Данная работа осуществлялась в рамках совместного проекта Южно-Уральского Государственного Университета и Белградского Государственного Университета. Разработкой электродов и изучением их структуры и свойств занимается группа под руководством Жеребцова Д.А.

Исследованием процессов эксплуатации электродов, оценки эффективности их работы и изучения электролиза органических соединений на углеграфитовых электродах будет заниматься научная группа Белградского Государственного Университета.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1 Технология производства электродных изделий

1.1 Углеграфитовые материалы

Все электродные и электроугольные материалы в основе своей содержат углерод, свойства которого позволяют применять его для изготовления широкого ассортимента изделий со 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 – не полный перечень уникальных свойств, которые делают УГМ незаменимыми во многих областях науки и техники [3].

Все виды УГМ делят на 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 [4].

1.2 Сырье для производства углеграфитовых материалов

Качество любой продукции зависит от многих факторов, но в первую очередь, от сырья и технология производства. Сырье для получения УГМ, можно разделить на две группы: твердые углеродистые материалы; связующие материалы. Твердые углеродистые материалы, применяемые в производстве УГМ, могут быть природные (графиты, антрациты) и искусственные (коксы и технический углерод). В качестве связующего применяются каменноугольный и нефтяной пеки, реже синтетические смолы [3].

1.2.1 Твердые углеродистые материалы

Используют малозольные нефтяные, пековые коксы, а также в малых количествах кокс, полученный из тяжелых фракций сланцевых смол. По типу нефтяных остатков различают нефтяные коксы: 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). Пиролизу подвергают углеводороды от этана 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 коксы получают способом замедленного коксования в необогреваемых камерах. Температура процесса – около 500 °С, содержание летучих веществ высокое и составляет 10...12 %, а для кокса в обогреваемых кубах – до 34 % [5]. 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) [4, 9].

1.2.2 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 спрессованных изделий должна быть настолько высокой, чтобы они не деформировались под собственным весом и при транспортировке. Наилучшими связующими материалами для производства всех видов изделий электродной и электроугольной промышленности, являются каменноугольная смола и пек. Качество каменноугольной смолы определяется плотностью, вязкостью, фракционным составом, коксовым остатком, количеством свободного углерода (нерастворенный в бензоле углерод) [4]. 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 групповым составом (таблица 3). Так, вещества, растворимые в петролейном эфире (γ -фракции), придают пластичность электродным массам и увеличивают плотность получаемых материалов за счет большой усадки при спекании. Спекаящая и связующая способность пеков обусловлена содержанием высокомолекулярных α_2 - и β -фракций. Кокс из β -фракций имеет крупноволокнистую структуру, напоминающую структуру

крекингového нефтяного кокса. Выход коксового остатка зависит от содержания веществ, нерастворимых в бензоле (α_1 - и α_2 -фракции) [5].

Таблица 3 – Некоторые характеристики групповых составляющих пека [4]

Фракции	Растворитель	Состав и свойства
γ	Петролейный эфир	Полициклические соединения с 4...6 циклами
β	Бензол	Полициклические соединения с 8...10 кольцами и молекулярной массой 350...450
α_2	Хинон	Высококонденсированные соединения неустоановленной структуры
α_1	–	То же с молекулярной массой в несколько раз большей, чем α_2 -фракции, кроме того, частицы графита, угля, кокса, полициклических ароматических углеводородов

Вещества, нерастворимые в хинолине (α_1 -фракция), не обладают спекающей способностью. Они увеличивают выход коксового остатка, улучшают механическую прочность изделий и снижают их пористость. При спекании частиц α_1 -фракции играют роль центров коксообразования и определяют образование материала с изотропными свойствами. Повышение содержания в пеке этой фракции ухудшает способность материала к графитации.

Кроме каменноугольного пека применяют нефтяные пеки. Нефтяные пеки отличаются большей пластичностью и меньшим содержанием α_1 - и α_2 -фракций. Это позволяет уменьшить расход связующего 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 раз ниже, чем каменноугольного, содержащего 3...5 % 3,4-бензпирена. Но выбор того или иного связующего зависит от вида УГМ, свойств получаемых продуктов и требований, предъявляемых к ним [5].

Пек оптимального состава должен иметь высокое содержание α_2 - и β -фракций и возможно меньшее – α_1 -фракции, снижающей пластичность пека и качество кокса при пиролизе связующего. Желательно уменьшение содержания γ -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 с учетом традиционных параметров пеков, проверенных в промышленных условиях и показали положительные результаты. Это сдерживает развитие отрасли. Например, в электродной и электроугольной промышленности особое внимание уделяется постоянству качества сырьевых материалов. Только совместные усилия работников коксохимической, нефтеперерабатывающей и электродной промышленности обеспечат получение сырья высокого качества, что позволит улучшить качество углеграфитовых материалов.

1.3 Общая технологическая схема получения электродной продукции

Сырьевые материалы поступают в отдельные бункеры, снабженные дозаторами. Каждое производственное предприятие должно быть привязано к постоянным источникам сырья. Это объясняется тем, что сырье отличается по качеству в зависимости от сорта перерабатываемой нефти и технологии производства основных продуктов – бензина и др. [6]. Через дозаторы материалы последовательно поступают на грохот, конусную дробилку, валковую дробилку и через ленточный конвейер в сортовые бункеры. Далее с помощью сортовых дозаторов с тензодатчиками по винтовому конвейеру материал измельчается в шариковой мельнице и затем после сепарации

проходит подогреватель коксовой шихты и совместно с жидким каменноугольным пеком поступает в смеситель непрерывного действия. По окончании смешивания горячая смесь поступает в бункер и через питатель в виброформовочную установку. Образующийся брак возвращается в непрерывный смеситель. Охлажденные в туннеле отформованные заготовки укладываются краном в штабели и поступают в кольцевую печь для спекания при 1250°C . По окончании спекания через роликовый конвейер заготовки штабелируют специальным краном и направляют в анодно-монтажное отделение [7].

Графитированные электроды для дуговых электрических печей изготавливают с применением предварительно дробленных и прокаленных в прокалочных печах нефтяных и пековых коксов с использованием в качестве связующего преимущественно каменноугольного пека. После прокаливания коксы подвергаются дроблению на валковых и молотковых дробилках и измельчению в трубчатых шаровых мельницах. Далее измельченные порошки поступают в сортовые, в соответствии с их размерами, бункеры.

Из сортовых бункеров порошки нефтяного или пекового коксов поступают в смесильные машины, в которые подается также связующее – каменноугольный пек.

По окончании смешивания приготавливаемую массу охлаждают до температуры, близкой температуре затвердевания связующего (135°C).

Формованные изделия подвергаются спеканию при температуре $750\dots 800^{\circ}\text{C}$ в металлических тиглях [8].

Для увеличения плотности заготовки подвергают пропитке каменноугольным или нефтяным пеками и последующему обжигу. Увеличение плотности способствует уменьшению расхода электродов.

Далее заготовки подвергают высокотемпературной обработке в электрических печах – графитации при $2200\dots 3000^{\circ}\text{C}$.

Окончательная операция производства – механическая обработка [9].

Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов показывает (рисунок 1.1), 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.

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 [10].

1.4 Смешивание и смесильные машины

1.4.1 Общие положения о смешивании

Смешивание при производстве порошков углеграфитовых материалов следует рассматривать как сочетание механических процессов образования максимальных контактных поверхностей между компонентами изготавливаемых композиций и физико-химических процессов взаимодействия составляющих компонентов смесей. При протекании этих процессов происходят разрушение гранул порошковых частичек и взаимодействие между ними, способствующее образованию смесей с изменяющимися плотностями порошкового каркаса; с изменением угла

естественного откоса смесей и электропроводности происходит распределение добавок, не образующих каркас углеродного материала, но несущих важную функциональную нагрузку в материалах различного назначения [9].

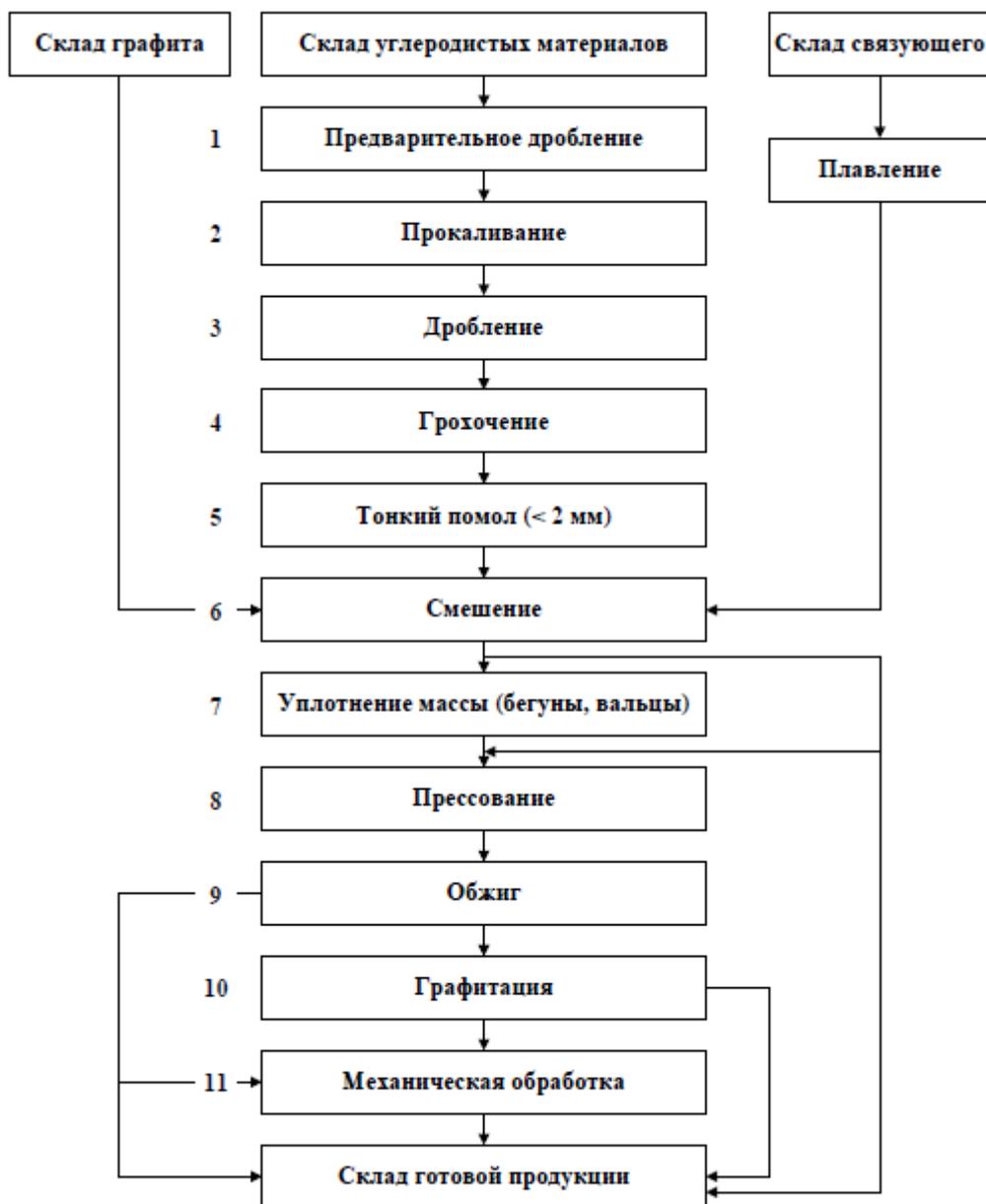


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов [4]:

2, 9, 10 – термические стадии; 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11 – механические стадии

В технологии производства углеграфитовых материалов известно использование смесей нефтяных коксов различной структуры, нефтяных и

пековых коксов, термоантрацитов и антрацитов в смесях с природным графитами или графитированным боем.

Равномерность распределения порошковых компонентов смеси является важнейшей технологической задачей смешивания.

1.4.2 Этапы смешивания

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 [4].

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 тонко измельченный кокс. Для улучшения формуемости массы в смесь добавляют небольшое количество (до 2 %) графита [4].

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 %) [4].

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 [11].

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 связующее 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 [11].

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 связующего 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, 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).

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

1.4.3 Технологические параметры, оказывающие влияние на свойства конечного продукта

Смешивание порошков зависит от ряда условий. Одни из них действуют постоянно и оказывают постоянное влияние на качество смешивания, другие вызывают переменное влияние на распределение свойств в смешиваемых объемах. К постоянным факторам относятся: а) конструкция смесильных машин, б) скорость перемещения частиц при смешивании, в) соотношение между содержанием компонентов в смеси, г) степень заполнения смесителя шихты, д) плотности компонентов смеси и смешиваемой композиции, е) величина внутреннего коэффициента трения между частичками смеси, ж) соотношение плотностей отдельных компонентов, з) гранулометрический состав смешиваемых порошков.

Переменные факторы смешивания: а) форма частичек смешиваемых порошков, б) колебания в гранулометрическом составе, в) происходящие во время смешивания агрегирование и истирание частичек, г) различные отклонения в свойствах поступающих на смешивание порошков.

Оценка качества смешивания только по химическому составу невозможна при смешивании порошков коксов, сажи, антрацитов, природных графитов, входящих в состав композиций. Отготавливаемых смесей требуется постоянство технологических характеристик, определяющих дальнейшую переработку смесей и поведение изготовленных из них изделий в эксплуатации. Так, в случае смешивания композиций для электродов и электротехнических материалов к числу таких требований относятся узкие пределы разбросов удельного электрического сопротивления, размеров и свойств поверхности углеродных порошков, по – разному взаимодействующих со связующим.

Неудовлетворительное смешивание приводит к локальным изменениям на следующих за смешиванием технологических стадиях переработки. Кроме того, при смешивании углеродных порошков со связующим в отдельных минимально допустимых объемах приготавливаемой смеси необходимо достигнуть минимальных отклонений от средних значений пластических свойств.

1.5 Формование

1.5.1 Обще сведения о формовании

Для получения материалов требуемой формы, размеров и физико-механических свойств приготовленные углеродные композиции подвергаются формованию. Последнее может быть выполнено следующими методами: прессованием в пресс-формах, прессованием выдавливанием, гидроизостатическим прессованием, вибропрессованием, формованием взрывом.

1.5.2 Обзор методов прессования

При производстве углеграфитовых 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°C) 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).

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).

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 рисунке 1.2.

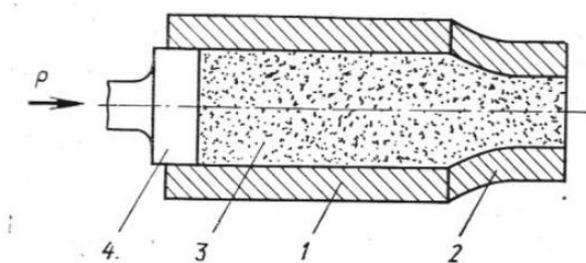


Рисунок 1.2 – Схема прессования методом выдавливания: 1 – контейнер; 2 – мундштук; 3 – масса; 4 – пуансон

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

При выдавливании массы и передвижении ее из контейнера в полость мундштука анизотропные 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.

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.

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.

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.

1.6 Добавки оксидов железа в углеграфитовые электроды для повышения эффективности работы электродов

Оксиды железа находят применение в электрохимических технологиях как электродный материал, отличающийся каталитической активностью, электронной проводимостью и достаточно высокой коррозионной стойкостью в рабочих средах. Однако сделать их заменителем целого ряда дорогостоящих электродных материалов мешает проблема воспроизводимости свойств. Связана она с дефектностью кристаллических веществ, возникающей в условиях их синтеза, и обусловлена энтропийным фактором. Бинарная система железо – кислород представлена тремя соединениями. Вследствие точечной структурной дефектности все они относятся к соединениям переменного состава. Вюстит ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$) и магнетит ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) являются фазами вычитания, а гематит ($\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_3$), имеющий дефицит кислорода, является фазой внедрения. В зависимости от величины отклонения от стехиометрии (δ), физико-химические свойства оксида могут существенно изменяться. Так при изменении величины δ магнетита, не содержащего примесей с 0,0031 до 0,0005, удельное электрическое сопротивление оксида понижается с $31,6 \cdot 10^{-5}$ до $5,25 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. Причиной является рост собственной электронной разупорядоченности обращённой шпинели. Регулировать точечную дефектность оксида возможно на стадии синтеза материала руководствуясь функциональной зависимостью $\delta = f [T,$

$P(O_2)$] имеющей место при термодинамическом равновесии с газовой фазой. Понижение удельного электрического сопротивления до $(1,5 - 1,8) \cdot 10^{-5}$ Ом·м достигается и переводом оксида в двухфазное состояние $Fe_3O_4 + \alpha-Fe$ [$Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe) = 1,9$]. В этом случае требуется усложнение технологии связанное с появлением в процессе синтеза твердофазного эвтектоидного превращения: $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + \alpha-Fe$ при $t = 570^\circ C$. «Замораживание» превращения приводит к медленному распаду вюстита в остывшем оксиде. При этом процесс сопровождается растрескиванием материала. Для полного превращения вюстита применяется специальный температурный режим охлаждения системы вблизи температуры эвтектоидной реакции.

Оксид с содержанием кислорода свыше 27,64 масс. % представляет собой механическую смесь магнетита и гематита.

1.7 Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом

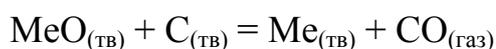
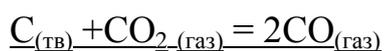
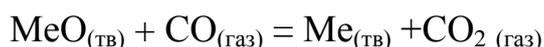
Процессы углетермического восстановления оксидов железа принадлежат к числу сложных гетерогенных, физико-химических процессов, в которых участвуют твердые, жидкие и газообразные вещества. Термодинамические и кинетические параметры системы непрерывно изменяются в силу одновременного протекания взаимосвязанных химических превращений и физических явлений.

Процессы тепло- и массообмена восстановительных реагентов и продуктов реакции оказывают существенное влияние на кинетику процессов диссоциации оксидов, диффузию в газообразных, сплошных и пористых средах, адсорбцию газов на внешних поверхностях и т. д. На кинетику процесса большое влияние оказывают также температура, давление, состав восстановителя, исходная физическая структура оксида, ее изменение в процессе восстановления, химический состав, строение и физико-химическое состояние поверхностных слоев оксидов, степень контактирования фаз и т. д.

Структура поверхности твердого тела определяется особенностями и закономерностями его внутреннего строения, а также сложными и разнообразными химическими и физическими процессами и явлениями (адсорбция, десорбция, зарождение новых структур, диффузия и т. д.), которые оказывают существенное влияние на реакционную способность поверхности оксида. В качестве восстановителей используют вещества, обладающие бóльшим сродством к кислороду, чем железо.

На основании многолетних экспериментальных исследований для объяснения закономерностей восстановления твердых оксидов предложены различные механизмы: контактный, термодиссоционный, двухстадийный адсорбционно-автокаталитический (с регенерацией CO), оксид сублимационный, газо-карбидный, схема восстановления неустойчивыми газообразными веществами и т.д.

Наиболее часто используется двухстадийная схема восстановления оксидов, основанная на адсорбционно-каталитической теории Г. И. Чуфарова. Согласно данной теории, взаимодействие между оксидами и углеродом осуществляется по двухэтапному механизму при участии газовой фазы, которая регенерируется углеродом по реакции газификации:



На начальном этапе при достаточно хорошем контакте реагентов восстановление происходит локально на границе контакта путем непосредственного взаимодействия оксида и твердого углерода. Область прямого контакта между твердым восстановителем и оксидом ограничена, а коэффициенты взаимной диффузии малы. Реакция является ведущей до тех пор, пока на поверхности оксида не образуются твердые продукты реакции в виде тонкого слоя, который препятствует диффузии реагентов в твердых фазах.

Далее восстановление происходит преимущественно косвенным путем через газовую фазу.

Основная часть восстановления связана с кинетикой газификации углерода, которая зависит от температуры процесса и наличия окислителей, а заключительная определяется температурой и составом конвертированного газа.

При восстановлении газами, содержащими углерод, происходит науглероживание материала. Содержание углерода зависит как от температуры, так и от соотношения CO_2 : CO в газе. В случае восстановления металлов, образующих соединения с углеродом, возможно образование карбидов.

Процесс восстановления железа из оксидов протекает ступенчато, в соответствии с диаграммой Fe – O (рисунок 1.3) в системе возникают не только низшие оксиды, но и твердые растворы. На основании принципа последовательности превращений А. А. Байкова переход от высших оксидов к низшим происходит по следующим схемам: при температурах выше 560 °С: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, ниже 560 °С: магнетит восстанавливается до металлического железа, минуя вюстит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.

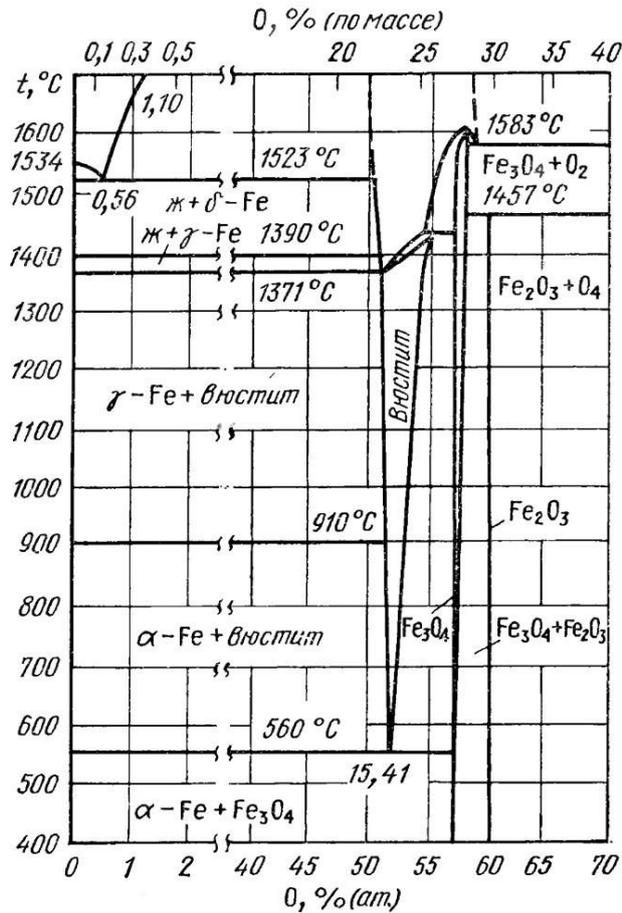


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Fe – O

В работе [13] рассмотрены особенности низкотемпературного восстановления гематита. Удаление кислорода с поверхности гематита обуславливает избыточную концентрацию ионов железа, которая ведет к переходу ионов Fe³⁺ в границу раздела фаз. Насыщение ионами Fe³⁺ границы раздела фаз ведет к перестройке решетки гематита в решетку магнетита. Одновременно с перемещением границы в глубь кристалла продвигается и свободная поверхность гематита, в результате чего происходит образование каналов. Определяющая роль в механизме процесса роста продукта восстановления отводится диффузии по границам раздела фаз.

Сведения о кинетических параметрах для каждого этапа восстановления железа из оксидов, а также степень металлизации в научно-технической литературе сильно различаются, что обусловлено разным видом

оксидов и восстановителей, отличаются и методики проведения экспериментов и методы определения степени металлизации.

Так, например, при твердофазном восстановлении углеродом электропечных шламов железа [14] в температурном интервале 600...620 °С фиксируется известный переход $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Температурная область устойчивости FeO невелика и по реакции $3\text{FeO} + 3\text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{CO}_2$ происходит образование цементита, который при дальнейшем нагреве до 900 °С распадается на металлическое железо и оксид углерода $\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$. Температурные интервалы прохождения реакций для разных шламов различаются.

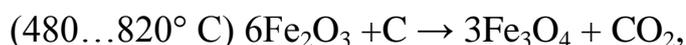
На скорость диссоциации оксида большое влияние оказывает реакционная способность восстановителя. Восстановительная способность углеродных материалов определяется содержанием летучих веществ и золы, пористой структурой, удельной поверхностью.

В работе [15] исследовали кинетику восстановления оксидов железа ачесоновским графитом и древесным углем. Эксперименты проводили при 950 °С. Отмечено, что цементит в значительных количествах образуется при низких степенях восстановления, с ростом объемов металлической фазы количество карбидов железа уменьшается.

Процесс науглероживания начинается задолго до полного восстановления железа из оксидов, его следует рассматривать в контексте образования твердых растворов углерода в α - и γ -железе. В результате $\gamma \rightarrow \alpha$ появляется α -железо, насыщенное до 0,02% С, избыточный углерод выделяется в виде карбида. Анализ структуры показывает, что в результате неравномерного распределения углерода имеет место структурная неоднородность и зональность протекания не только процессов восстановления, но и науглероживания. С ростом температуры увеличиваются скорость и степень науглероживания, а увеличение времени

выдержки ведет к увеличению количества связанного углерода в восстановленном железе.

Результаты экспериментальных исследований, представленные в работе [16], где в качестве восстановителя использовали графит МПГ-6, показали, что восстановление Fe_2O_3 сопровождается тремя этапами:



Температуры достижения максимальной скорости восстановления составляют 780...980 и 1010 °С.

Превращение оксида железа в магнетит составляет небольшую долю в общем объеме восстановления – 11,1 % по кислороду и протекает при большом избытке углерода. Доминирующую роль в общей кинетике восстановления (67%) занимает превращение вюстита, протекающее в наиболее неблагоприятных термодинамических и кинетических условиях. Для одних углеродсодержащих материалов скорость восстановления вюстита пропорциональна их реакционной способности, для других такая закономерность не соблюдается. Отсутствие единой зависимости доказывает существование качественно разных типов кинетики восстановления оксида железа углеродом. Как при восстановлении графитом, который отличается своей способностью к автокаталитическому превращению вюстита в железо, аналогичные максимумы имеют место и при восстановлении нефтяным коксом, сажей.

Необходимо отметить, что объемные и поверхностные свойства в значительной мере определяют термические условия образования оксидов, при этом наблюдается тесная корреляционная связь между концентрацией точечных дефектов и адсорбционными свойствами поверхности.

Вывод по разделу один: рассмотрено применение углеграфитовых изделий и сырья для их производства. Описана общая технологическая схема

производства электродных изделий, рассмотрены стадии производства изделий. Рассмотрено применение оксидов железа в качестве каталитических добавок для последующего целевого применения электродов. Рассмотрено поведение оксидов железа в графитизированном электроде при его обжиге и термохимические превращения оксидов железа.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объект исследования – разработка технологии углеграфитовых электродов для проведения окислительно-восстановительных реакций водных растворов низкомолекулярных органических соединений.

2.2 Требования на сырье

2.2.1 Высокоплотный графит марки ВПГ-4

Физико-химические показатели высокоплотного графита ВПГ-4 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели качества высокоплотного графита

Технические характеристики	Значение
Плотность, г/см ³ , не менее	2,1
Удельное электросопротивление, мкОм·м, не более:	
-параллельно оси прессования	9
-перпендикулярно оси прессования	12
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	45,1
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее:	
-параллельно оси прессования	20,6
-перпендикулярно оси прессования	11,8
Зольность, %, не более	0,04

2.2.2 Каменноугольный электродный пек

Физико-химические показатели каменноугольного электродного пека представлены в таблице 5. В зависимости от назначения каменноугольный электродный пек выпускают следующих марок:

А – пек для конструкционных углеродных материалов, выход летучих веществ должен составлять 60...63%, допускается использовать для производства электродной продукции; Б – пек для электродной продукции широкого назначения; Б и В – пек для алюминиевой промышленности.

Таблица 5 – Показатели качества каменноугольного пека (ГОСТ 10200-83)

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б1	В	
1. Внешний вид	Расплавленный пек или твердый в виде гранул				Визуально
2. Температура размягчения	65...70	67...73	72...76	85...90	ГОСТ-9950
3. Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	24...28	25...31	26...31	>31	ГОСТ-7847
4. Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %, не более	7	8	10	12	ГОСТ-28572
5. Выход летучих веществ, %	59...63	58...62	<59	53...57	ГОСТ-9951
6. Зольность, %	0,3	0,3	0,3	0,3	ГОСТ-7846
7. Массовая доля воды в твердом пеке, %	4,0	4,0	4,0	4,0	ГОСТ-2477

2.2.3 Ксилол

По физико-химическим показателям каменноугольный ксилол должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 6 (ГОСТ 9949 – 76).

Таблица 6 – Показатели качества ксилола (ГОСТ 9949 – 76)

Наименование показателя	Норма		
	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Внешний вид и цвет	Прозрачная жидкость, не содержащая взвешенных частиц, в том числе капелек воды, не темнее 0,003 г $K_2Cr_2O_7$ в 1 дм ³ воды		
Плотность, г/см ³ , при 20°C	0,861 ... 0,866	0,860 – 0,866	0,860 – 0,866
Массовая доля основного вещества (сумма изомеров ксилола и этилбензола), %, не менее	97	95	Не определяется
В том числе м-ксилола	54	52	То же
Пределы перегонки: 95% (по объему) от начала кипения перегоняется в интервале температур, °C	137,5 – 140,5	137 - 141	136 - 141
Окраска серной кислоты, номер образцовой шкалы, не более	0,6	0,8	2,0
Реакция водной вытяжки	Нейтральная		

2.3 Методы исследования

2.3.1 Электронная микроскопия. Просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM 2100

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет получить наибольшее разрешение из всех доступных методов исследования кристаллических, порошковых и пленочных материалов.

Принцип действия микроскопа основан на том, что электроны, испускаемые катодом, ускоряются электронной пушкой и сводятся в пучок, который дополнительно фокусируется конденсорными линзами и проецируется на объект. При прохождении через объект параллельного пучка быстрых электронов происходит их рассеяние на неоднородностях структуры или состава исследуемого объекта. В плоскости изображения объективной линзы, расположенной непосредственно за образцом, формируется действительное изображение объекта, а в ее фокальной плоскости формируется дифракционная картина, каждая точка которой соответствует определенному углу выхода электронов из образца.

Микроскоп Jeol JEM 2100 представляет собой стационарную автоматизированную многофункциональную измерительную систему, в состав которой входят: электронно-оптическая колонна; светлотемнопольный детектор электронов; широкоугольный темнопольный детектор; рабочий стол с блоками управления электроники, который вместе с электронно-оптической колонной образует главную консоль прибора; вакуумная система с отдельно расположенным форвакуумным механическим насосом; стабилизированный источник высокого напряжения; компрессор сжатого воздуха для управления пневмоклапанами; рабочая станция микроскопа на базе специализированного компьютера; система замкнутого водяного охлаждения; программное обеспечение для управления микроскопом; комплект запчастей и расходных материалов.

Электронно-оптическая колонна содержит электронную пушку и три блока электронных линз (осветительный, формирующий изображение и проекционный). Первый из них составлен из двух линз. Основным элементом второго блока является объективная линза, в которую путем шлюзования вводится объектодержатель с объектом. Объективная линза дополнена управляемой диафрагмой. Блок, формирующий изображение, содержит промежуточные линзы, позволяющие, получать картины электронной

дифракции. Блок проекционных линз обеспечивает требуемое увеличение изображений.

На нижней части колонны установлена камера с флуоресцентным экраном, в которой выполнены окна для наблюдения изображения. Над центральным окном установлен оптический бинокулярный микроскоп, который обеспечивает просмотр фрагментов изображения на экране и фокусировку.

Характеристики микроскопа указаны в таблице 7.

Таблица 7 – Метрологические и технические характеристики микроскопа Jeol JEM 2100

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений линейных размеров, мкм	от 0,003 до 50
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений линейных размеров, %: - в диапазоне от 0,003 до 0,005 мкм - в диапазоне от 0,005 до 0,015 мкм - в диапазоне от 0,015 до 50 мкм	±18 ±11 ±6
Диапазон регулировки увеличения, крат	от 50 до 1500000
Диапазон регулировки ускоряющего напряжения, кВ	от 80 до 200
Напряжение питания от сети переменного тока частотой (50±1) Гц, В	220 ⁺²² ₋₃₃
Потребляемая мощность, кВА	10
Габаритные размеры (длина x ширина x высота), мм	2440 x 2250 x 1570
Масса, кг	1900
Условия эксплуатации: - температура окружающей среды, °С - относительная влажность воздуха, %, не более - атмосферное давление, кПа	20 ± 5 60 84,107

2.3.2 Порошковая рентгенография. Порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV

Порошковая рентгенография позволяет качественно и количественно определять различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, создаваемой при облучении исследуемого образца рентгеновскими лучами.

Преимуществами данного метода являются высокая достоверность и экспрессность; метод – прямой, так как дает сведения непосредственно о структуре вещества; метод не требует большого количества вещества (не более 0,1 г); анализ можно проводить без разрушения образца; метод позволяет оценить количество фаз в смеси.

Дифрактометр высокого разрешения «Ultima IV» Rigaku с медным анодом для прецизионного определения качественного и количественного фазового состава поликристаллических и керамических, материалов, в том числе, с высоким содержанием железа.

Технические характеристики:

Источник излучения: малогабаритный с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность – 3кВт, напряжение на трубке – 20-60 кВ, ток трубки – 2-60 мА, материал анода трубки – Cu.

Гониометр: Θ/Θ вертикального типа, образец неподвижен. Радиус гониометра – 185 мм /285 мм; диапазон углов сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d от -30 до +162° (2Θ); шаг сканирования для оси Θ_s или Θ_d 0,0001 – 6°.

Щели: фиксированные стандартный комплекта щелей Соллера (0,5 градуса) для работы в фокусирующей геометрии и геометрии псевдопараллельного пучка; фиксированные щели для малоуглового рассеяния и рефлектометрии. Юстировка: полностью автоматическая для гониометра, амплитудного дискриминатора, счетчика, оптических узлов и

дополнительных приставок. Для геометрии параллельного пучка (Cross beam optics). Монохроматор: Ge(220) кристалл-монохроматор 2-кратного отражения, монохроматор на дифрагированном пучке.

Области применения:

- Идентификация фаз
- Кристаллические структуры
- Размер кристаллитов
- Преимущественные ориентации
- Совершенство кристаллической структуры
- Степень кристаллизации
- Остаточные напряжения
- Функция радиального распределения
- Ориентация и структура тонких пленок
- Распределение размеров наночастиц и пор
- Многослойные структуры (толщина, плотность, шероховатость)
- Одновременный рентгеноструктурный и калориметрический анализ

2.3.3 Прочностной анализ. Разрывная машина Instron 5885

Прочностной анализ заключается в измерении прочности структуры изделия путем разрушения структуры. Прочностной анализ осуществляется на разрывных машинах. Образец разрушается под действием статической нагрузки.

В соответствии с нагрузкой строится диаграмма «нагрузка-степень деформации». По диаграмме определяют все необходимые физико-механические характеристики материала.

Прочность изделия является комплексной характеристикой, зависящей от характера распределения действующих нагрузок, геометрических размеров и формы изделия. Прочность изделия определяется обычно при сложном напряженном состоянии, максимально приближенном к условиям

эксплуатации. При испытании изделий одного типоразмера и определенных прочностных характеристик материала по одной методике может наблюдаться большой разброс результатов. Это заставляет при проектировании изделий и конструкций закладывать большой запас по прочности, что приводит к перерасходу материала для обеспечения надежности.

Для испытаний используются специальные испытательные машины с учетом ряда требований, обеспечивающих достоверность измерений. Размеры и форма образцов для проведения испытаний оговариваются в технической документации.

Использовалось оборудование: разрывная машина Instron 5885.

Область применения: машиностроение, материаловедение. Измерение механических характеристик материалов и изделий.

Описание машины: разрывная машина. Испытание материалов при комнатной и повышенной температурах на растяжение, сжатие, изгиб.

Технические характеристики:

Усилие до 100 кН,

Максимальное перемещение подвижной траверсы до 1500 мм,

Рабочая температура от -70° до 300° С в климатической камере,

Набор силоизмерителей 0,1 кН, 5 кН, 100 кН.

2.3.4 Гравимагнитный анализ

Анализ основан на взвешивании образца электрода после обжига, содержащего железные и железоксидные магнитные фазы на аналитических весах в магнитном поле прикрепленного к весам магнита.

При взвешивании в магнитном поле масса таблетки повышается в несколько раз по отношению к своей массе за счет наличия железных и железоксидных фаз.

Метод является экспериментальным, разработанным на кафедре МиФХМ. Измерительным прибором являются весы с подвешенной к ним кюветой для образцов. Кювета для образцов располагается над магнитом на определенной высоте. Весы предварительно калибруются образцом, состоящим из графита и парафина (т.е. компонентов, в которых полностью отсутствуют ферромагнитные компоненты). На откалиброванных весах происходит взвешивание образцов.

2.3.5 Спиртовой анализ пористости

Метод основан на определении разницы масс сухого образца и образца, пропитанного спиртом. При пропитке спирт заполняет все поверхностные поры, а также все сквозные поры. При этом масса образца увеличивается.

Расчет пористости, в данном случае открытой, производится по привесу образца.

Аппаратом спиртового метода определения пористости образцов являются аналитические весы.

Соответственно, определяется масса образца до пропитки спиртом, затем происходит полная пропитка образца методом его погружения в спирт. Затем поверхность подсушивается от сорбированного спирта и взвешивается.

3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Общая схема изготовления электродов

Электроды изготавливались по технологии изготовления электродной углеграфитовой продукции в виде таблетки размерами $\text{Ø}25,5 \times 5,0$ мм.

В качестве сырья для электродов использовались графит марки ВПГ-4, каменноугольный среднетемпературный пек, гематит и ксилол. Графит является наполнителем, пек – связующее, гематит – добавка-катализатор для последующего проведения электролиза, ксилол – дополнительное пропиточное вещество (одновременно является растворителем пека и жидкой фазой, повышающей общее количество жидкой фазы на стадии смешивания и равномерность ее распределения в наполнителе).

Для использования электрода в лабораторном электролизере при разложении водных растворов низкомолекулярных соединений в поточном электролите необходимо, чтобы электрод обладал прочной структурой и пористостью.

Перед изготовлением прочных и пористых контрольных электродов были изготовлены экспериментальные электроды. Так как проблемой эксперимента является изготовление прочной и пористой таблетки, то мы испробовали следующие варианты изготовления.

1) Использование ксилола для дополнительной пропитки смеси после смешивания перед прессованием.

После введения в смесь нескольких капель ксилола на прессовании таблетка разрушалась, так как после сушки смеси однородная масса не образовывалась. Прочной прессованной заготовки не получалось.

2) Предварительный рассев пека на фракции. Кусковой пек механически измельчали, затем рассеивали на сите и использовали фракцию -0,16 мм. Такая смесь получалась однородной, образец хорошо прессовался.

3) Введение разного количества пека для повышения прочности образца. Вводилось 10%, 20%, 30%, 40%, 50% пека по отношению к используемому количеству графита.

Экспериментально было определено оптимальное количество вводимого пека – 40%. Введение пека в малом количестве не давало однородной смеси, такой образец после прессования разрушался. Введение пека в большом количестве давало однородную смесь. Образец хорошо прессовался, но обожженная заготовка разрушалась.

4) Использовался лабораторный ручной пресс с разборной пресс-формой из стали 40Х. Пресс-форма перед прессованием смазывалась литолом и нагревалась до 90°C в течении 15 минут.

Данные по экспериментальным образцам представлены в главе 4.

На смешивание брали 2,5 грамм ВПГ-4 (3 грамма для образца Т-12), 40% СТП по отношению к количеству ВПГ-4; 0%, 5% и 15% железа в виде гематита по отношению к количеству взятого СТП.

Графит ВПГ-4 перед смешиванием рассеивали на фракции 0,05-0,09 мм, 0,09-0,16 мм, 0,16-0,25 мм. СТП также рассеивали и использовали фракцию -0,16 мм.

После тщательного смешивания до однородной массы происходило прессование смеси давлением 2,5 тонны.

После прессования проводился обжиг заготовок. Параметры обжига: 10 часов при 500°C, 3 часа при 950°C. Обжиг проводился в лабораторной камерной печи в металлическом коробе с засыпкой из древесного угля.

У готовых экспериментальных образцов определяли прочность структуры как наиболее простую характеристику для определения технологии изготовления электродов.

У готовых контрольных образцов определяли прочность, пористость, размер пор, фазовый состав, размер частиц гематита, количество магнитных фаз, зольность сырья (количественный состав), зольность образцов (количественный состав).

3.2 Изготовление экспериментальных образцов и оформление технологии изготовления контрольных образцов

Было изготовлено 11 экспериментальных образцов. Рассмотрим составы экспериментальных образцов.

Образец № 1 (Т-1). Состав: ВПГ-4 – 3 гр., СТП 10% масс. от массы ВПГ-4 – 0,3 гр., 2 капли ксилола.

Образец № 2 (Т-2). Состав: ВПГ-4 – 3 гр., СТП 20% масс. от массы ВПГ-4 – 0,6 гр., 4 капли ксилола.

Образец № 3 (Т-3). ВПГ-4 – 3 гр., СТП 20% масс. от массы ВПГ-4 – 0,6 гр., элементное железо Fe 5% масс. от количества СТП – 0,043 гр. Fe₂O₃, 4 капли ксилола.

Т.к. после сушки смесей сырья для образцов Т-1, Т-2 и Т-3 в сушильном шкафу при 60°C в течении 40 минут смеси полностью осушались и становились неоднородными и комковатыми, то в них дополнительно вводилось несколько капель ксилола. Прессование происходило при давлении 5 тонн. Образцы рассыпались.

Без использования ксилола был изготовлен образец № 4 (Т-4) состава: ВПГ-4 – 3 гр., СТП 10% масс. от массы ВПГ-4 – 0,3 гр. Такая таблетка рассыпалась после прессования.

Последующие образцы изготавливались из пека определенной фракции.

Образцы № 5 (Т-5) состава 3 гр. ВПГ-4, 20% масс. СТП – 0,6 гр., № 6 (Т-6) состава 3 гр. ВПГ-4, 30% масс. СТП – 0,9 гр., № 7 (Т-7) состава 3 гр. ВПГ-4, 30% масс. СТП – 0,9 гр., 5% Fe – 0,064 гр. Fe₂O₃ после прессования подверглись обжигу при 500°C в течении 5 часов.

Образцы № 8 (Т-8) состава 3 гр. ВПГ-4, 40% масс. СТП – 1,2 гр., № 9 (Т-9) состава 3 гр. ВПГ-4, 40% масс. СТП – 1,2 гр., 5% масс. Fe – 0,086 гр. Fe₂O₃, № 10 (Т-10) состава 3 гр. ВПГ-4, 50% масс. СТП – 1,5 гр., № 11 (Т-11) состава 3 гр. ВПГ-4, 50% масс. СТП – 1,5 гр., 5% масс. Fe – 0,107 гр. Fe₂O₃ подвергались обжигу при 950°C в течении 5 часов.

В результате обжига заготовок определено, что:

Образцы Т-1 и Т-4 рассыпались, образцы Т-2, Т-3, Т-5, Т-6, Т-7 не обладали высокой прочностью, так как рассыпались от приложенных усилий рук.

Образцы Т-8, Т-9, Т-10, Т-11 имели хорошие показатели прочности структуры (выдерживали приложенные руками усилия), также имели необходимую структуру.

В итоге определен точный состав электродной массы и режимы изготовления изделий. Подробно разработанная технология включает все операции изготовления и обработки изделий.

Используем ВПГ-4 – 2,5 гр. фракций 0,05...0,09 мм, 0,09...0,16 мм, 0,16...0,25 мм, СТП фракции -0,16 мм в количестве 40% масс. от количества ВПГ-4, гематит Fe₂O₃ в количестве 0%, 5%, 15% масс. железа от количества СТП.

Используемая пресс-форма предварительно смазывается литолом и разогревается до 90°C в течении 15 мин, смесь в пресс-форме также разогревается до 90°C в течении 15 мин.

Горячая смесь прессуется прикладываемым усилием в 2 тонны.

Обжиг производится ступенчатый: 500°C за 10 часов и 950°C за 3 часа, нагрев со скоростью 90 °C/час и охлаждение с печью.

Отразим режим обжига заготовок на графике обжига (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – График режима обжига заготовок

Для предотвращения окисления при обжиге таблетки помещали в контейнер из нержавеющей стали и пересыпали порошком древесного угля. Стопка таблеток одного состава располагалась в очередности от 1 до 4 (или от 1 до 5 в случае образцов без добавки железа), считая их сверху вниз, пересыпая их слоем древесного угля около 1 мм между таблетками, и около 4 мм от нижней таблетки до дна стального контейнера. Нижние таблетки были нагреты до несколько более низкой температуры, чем верхние (предположительно на 5...15 °C) из-за вертикального градиента температуры в муфельной печи.

По разработанной технологии изготовлено 39 контрольных образцов с 9 различными компонентными составами для последующего изучения физико-механических свойств.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1 Изготовление контрольных образцов по определенной технологии

По разработанной на опытных образцах технологии были изготовлены контрольные образцы следующих составов:

Образец № 12 (Т-12) имеет состав 3 гр. ВПГ-4 фракции 0,16-0,25 мм, 40% масс. СТП – 1,2 гр. фракции -0,16 мм.

Образец № 13 (Т-13) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,16-0,25 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 5% Fe – 0,21 гр. Fe₂O₃.

Образец № 14 (Т-14) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,16-0,25 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 15% Fe – 0,625 гр. Fe₂O₃.

Образец № 15 (Т-15) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,09-0,16 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм.

Образец № 16 (Т-16) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,09-0,16 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 5% Fe – 0,21 гр. Fe₂O₃.

Образец № 17 (Т-17) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,09-0,16 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 15% Fe – 0,625 гр. Fe₂O₃.

Образец № 18 (Т-18) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,05-0,09 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм.

Образец № 19 (Т-19) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,05-0,09 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 5% Fe – 0,21 гр. Fe₂O₃.

Образец № 20 (Т-20) имеет состав 2,5 гр. ВПГ-4 фракции 0,05-0,09 мм, 40% масс. СТП – 1 гр. фракции -0,16 мм, 15% Fe – 0,625 гр. Fe₂O₃.

Представим в таблице 8 состав образцов и изготовленное количество.

Таблица 8 – Количество и состав контрольных образцов

Фракции ВПГ-4, мм	0,05...0,09	0,09...0,16	0,16...0,25	
Количество Fe, %				
0	Т-18 – 5 шт.	Т-15 – 5 шт.	Т-12 – 5 шт.	Количество контрольных образцов
5	Т-19 – 4 шт.	Т-16 – 4 шт.	Т-13 – 4 шт.	
15	Т-20 – 4 шт.	Т-17 – 4 шт.	Т-14 – 4 шт.	
	-0,16			Фракция СТП, мм

Для сравнения приготовлены образцы, состоящие из СТП и смеси СТП и гематита:

Образец № 1 (П-1) состава 1 гр. СТП, образец № 2 (П-2) состава 1 гр. СТП и 0,21 гр. гематита, образец № 3 (П-3) состава 1 гр. СТП и 0,625 гр. гематита.

Данные образцы подверглись обжигу. Полученные структуры необходимы для изучения структуры и состава образцов без ВПГ-4.

4.2 Геометрические, массовые и прочностные измерения образцов

4.2.1 Нахождение зависимости линейной усадки образца на обжиге от состава образца

Результаты геометрических измерений представлены в таблице 9.

Усадку примем как относительную величину и вычислим как отношение разности величин прессованного и обожженного образцов к прессованному образцу. Усадка считается положительной, если величина обожженного образца меньше соответствующей величины прессованного образца.

Таблица 9 – Результаты геометрических измерений

Образец	Диаметр прессованного образца, d_1 , мм	Толщина прессованного образца, h_1 , мм	Диаметр обожженного образца, d_2 , мм	Толщина обожженного образца, h_2 , мм	Усадка по диаметру, %	Усадка по толщине, %
T-12	25,4	5,9	26	6,1	-2,36	-3,39
T-13	25,4	5,2	25,5	5,1	-0,39	1,92
T-14	25,4	5,2	25,5	5,5	-0,39	-5,76
T-15	25,4	5,0	26	5,1	-2,36	-1,96
T-16	25,4	5,2	25,9	5,1	-1,96	1,92
T-17	25,4	5,2	26	5,2	-2,36	0
T-18	25,4	5,1	26	5,1	-2,36	0
T-19	25,4	5,2	25,2	5,6	0,79	-7,69
T-20	25,6	5,2	25,9	5,5	-1,17	-5,77

Как видно из данных таблицы, в большинстве случаев происходит отрицательная усадка, что связано с увеличением размеров образцов газами, выделяющимися при разложении пека. Образцы немного вспучиваются.

Найдем закономерности между составом таблеток и величинами линейной усадки.

Рассмотрим образцы с фракциями графита 0,16...0,25 мм, 0,16...0,09 мм, 0,09...0,05 мм.

Построим графики зависимостей усадки по диаметру и толщине от количества введенного железа.

Как видно из построенных графиков (рисунок 4.1), функциональной линейной зависимости линейной усадки по диаметру от количества введенного железа нет. Функция имеет низкую корреляцию. Отсутствие данной зависимости, вероятно, связано с более сложным характером зависимости. Вероятно, зависимость имеет более высокий порядок, отличный от линейного.

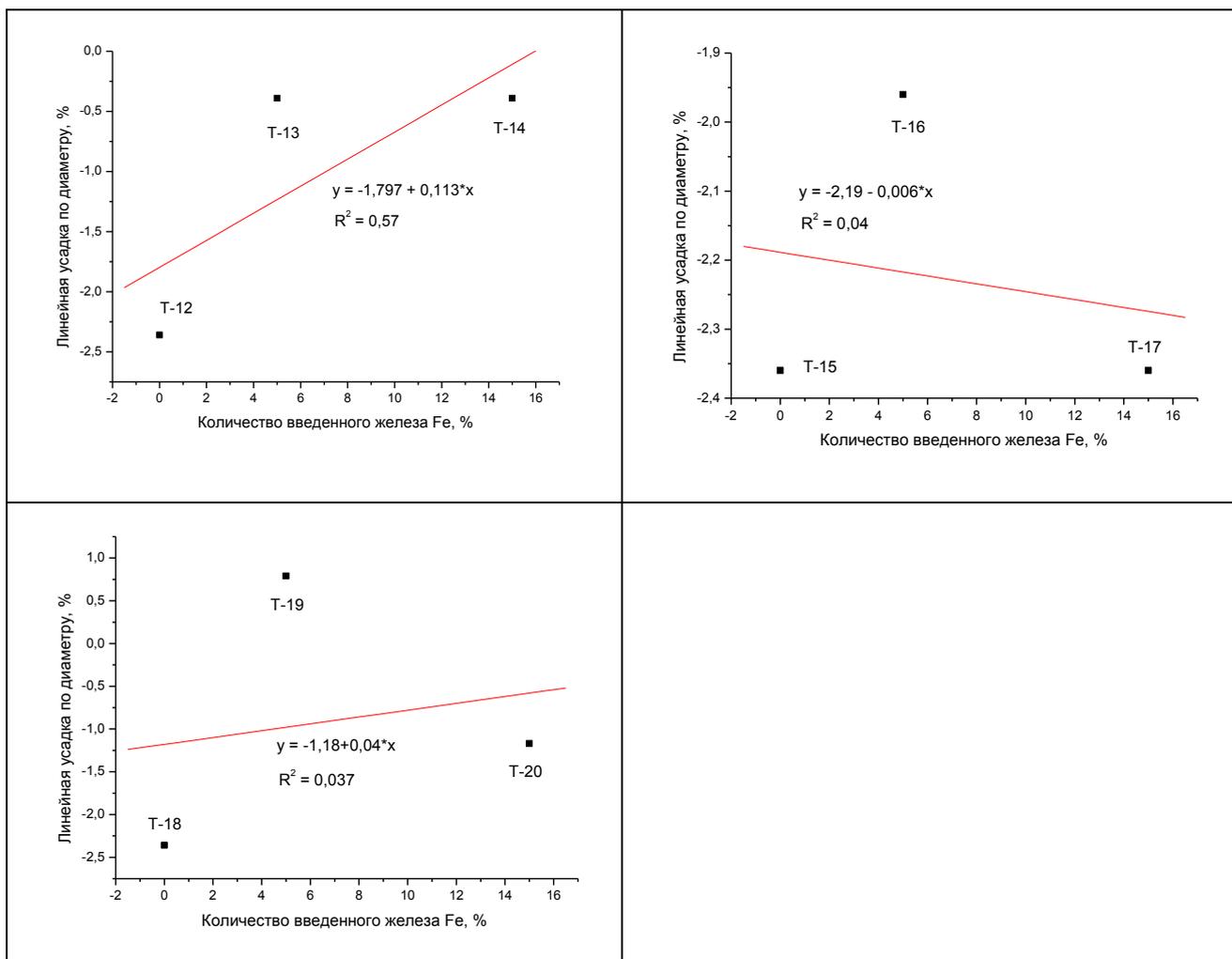


Рисунок 4.1 – Графики зависимости линейной усадки по диаметру от количества введенного железа

Связано это с тем, что в образцах при обжиге протекают одновременно сложные процессы восстановления гематита до элементного железа, коксование пека, нагревание зерен элементного железа и повышение скорости коксования, следовательно, усадки, при дополнительном нагреве пека и его пиролизе от нагретых зерен элементного железа.

Однако, прямая линейная зависимость линейной усадки по толщине от количества введенного железа наблюдается в образцах с размером зерна графита 160...250 мкм. Возможно это связано с тем, что совместно с зернами железа, зерна графита также участвуют в пиролизе пека. В данном случае

зерна графита имеют наибольший размер. В итоге это повлияло на потерю массы образцов при обжиге и на усадку.

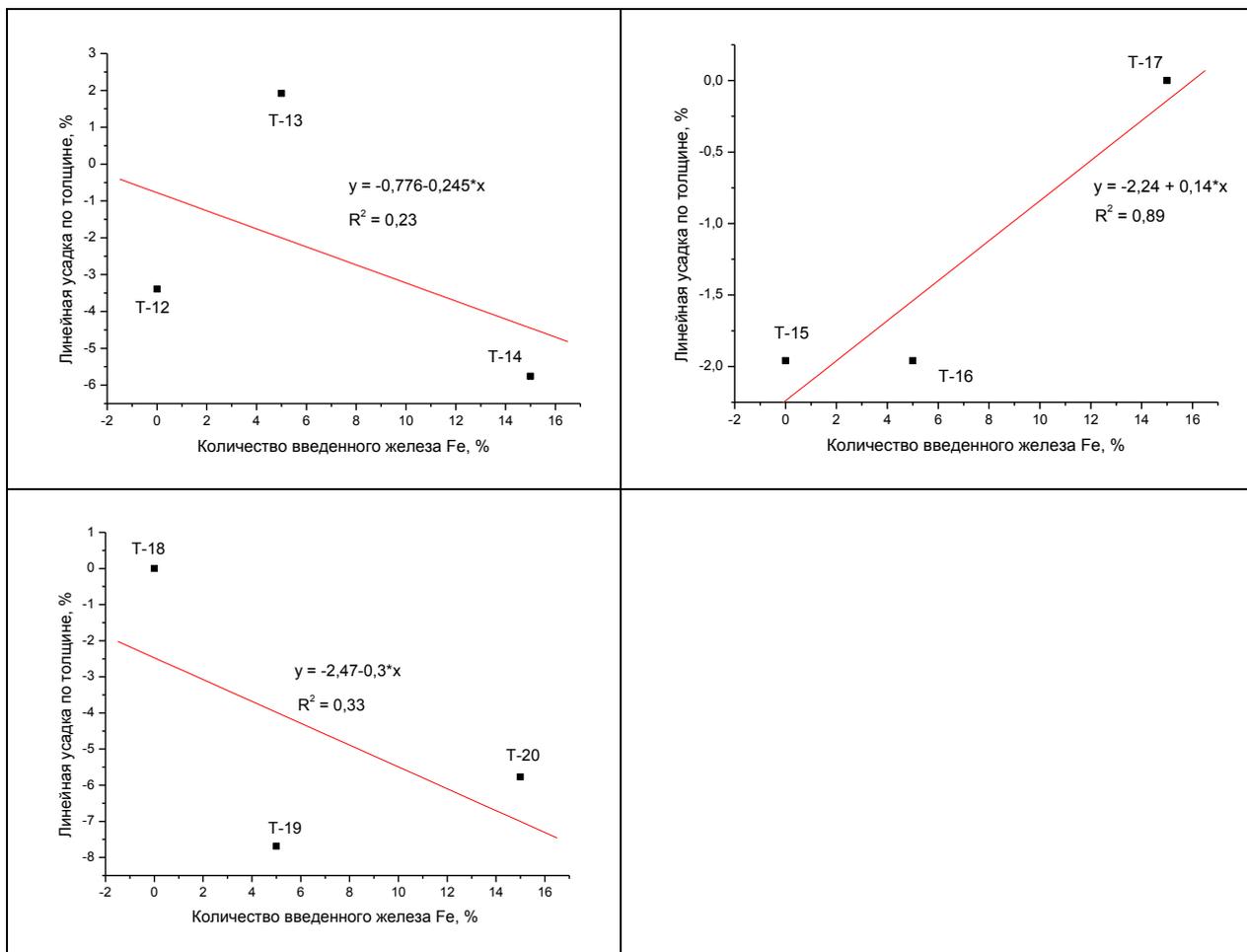


Рисунок 4.2 – Графики зависимости линейной усадки по толщине от количества введенного железа

Как видно из построенных графиков, функциональной линейной зависимости линейной усадки по толщине от количества введенного железа нет в случаях отсутствия железа в образце и его максимальном содержании в образце. Функция имеет низкую корреляцию. Отсутствие данной зависимости, вероятно, связано с более сложным характером зависимости. Вероятно, зависимость имеет более высокий порядок, отличный от линейного. Связано это с тем, что в образцах при обжиге протекают одновременно сложные процессы восстановления гематита до элементарного железа, коксование пека, нагревание зерен элементарного железа и повышение

скорости коксования, следовательно, усадки, при дополнительном нагреве пека и его пиролизе от нагретых зерен элементного железа.

Однако, прямая линейная зависимость линейной усадки по толщине от количества введенного железа наблюдается в образцах с размером зерна графита 90...160 мкм. Возможно это связано с одинаковым размером зерен графита, гематита и частиц пека в данных образцах.

4.2.2 Нахождение зависимости потери массы образца на обжиге от состава образца

Сравним массовые характеристики образцов до обжига и после обжига (таблица 10).

Таблица 10 – Массовые характеристики образцов до обжига и после обжига

Образец	Масса образца до обжига, гр	Масса образца после обжига, гр	Потеря массы на обжиге, гр
T-12	4,2	3,34	0,86
T-13	3,71	3,03	0,68
T-14	4,125	3,47	0,655
T-15	3,5	2,8	0,70
T-16	3,71	2,92	0,79
T-17	4,125	3,4	0,725
T-18	3,5	2,81	0,69
T-19	3,71	3,28	0,43
T-20	4,125	3,58	0,545

Как видно из данных таблицы, значения потери массы имеют один порядок. Найдем закономерности между составом таблеток и величинами потери массы на обжиге.

Рассмотрим образцы с фракциями графита 0,16-0,25 мм, 0,16-0,09 мм, 0,09-0,05 мм.

Построим графики зависимости потери массы на обжиге от количества введенного железа.

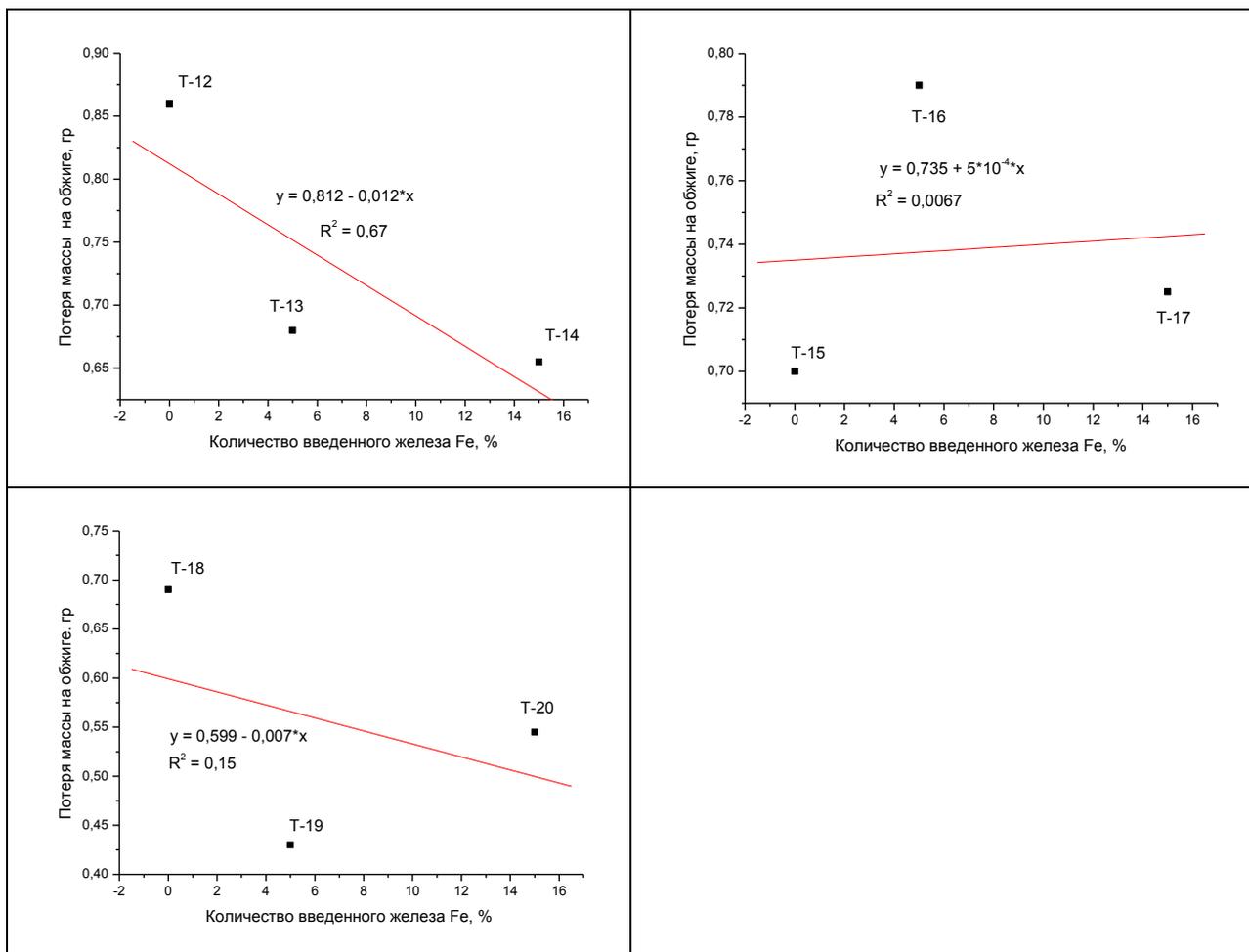


Рисунок 4.3 – Графики зависимости потери массы на обжиге от количества введенного железа

Как видно из построенных графиков, функциональной линейной зависимости потери массы при обжиге от количества введенного железа нет в случаях присутствия железа в образцах. Функция имеет низкую корреляцию. Вероятно, зависимость имеет более высокий порядок, отличный от линейного. Связано это с тем, что в образцах при обжиге протекают одновременно сложные процессы восстановления гематита до элементного железа, коксование пека, нагревание зерен элементного железа и повышение скорости коксования, следовательно, усадки, при дополнительном нагреве пека и его пиролизе от нагретых зерен элементного железа.

Однако в образцах с наибольшим размером зерен графита зависимость наблюдается. Зависимость линейная и обратная. Т.е. с увеличением

содержания железа в образцах потеря массы снижается. Вероятно, это связано с тем, что крупные зерна имеют меньшую поверхность контакта с пеком, в отличие от зерен меньших размеров. Соответственно, крупные зерна накапливают в себе теплоту обжига. Иными словами, тепло, которое должно было пойти на нагрев и пиролиз пека, частично аккумулируется в крупных зернах графита. Вероятно, потом оно выделяется с поверхности образца при передаче тепла от крупного зерна графита к зерну элементного железа.

Для построения зависимостей потери массы на обжиге от гранулометрического состава образцов по графиту примем среднее значение гранулометрического состава из интервала. Так, $0,05 \dots 0,09 = 0,07$; $0,09 \dots 0,16 = 0,125$; $0,16 \dots 0,25 = 0,205$.

Построим графики зависимостей потери массы на обжиге от гранулометрического состава образцов по графиту.

Как видно из построенных графиков (рисунок 4.4), функциональной линейной зависимости потери массы при обжиге от количества введенного железа нет в случаях присутствия железа в образцах. Функция имеет низкую корреляцию. Вероятно, зависимость имеет более высокий порядок, отличный от линейного. Связано это с тем, что в образцах при обжиге протекают одновременно сложные процессы восстановления гематита до элементного железа, коксование пека, нагревание зерен элементного железа и повышение скорости коксования, следовательно, усадки, при дополнительном нагреве пека и его пиролизе от нагретых зерен элементного железа.

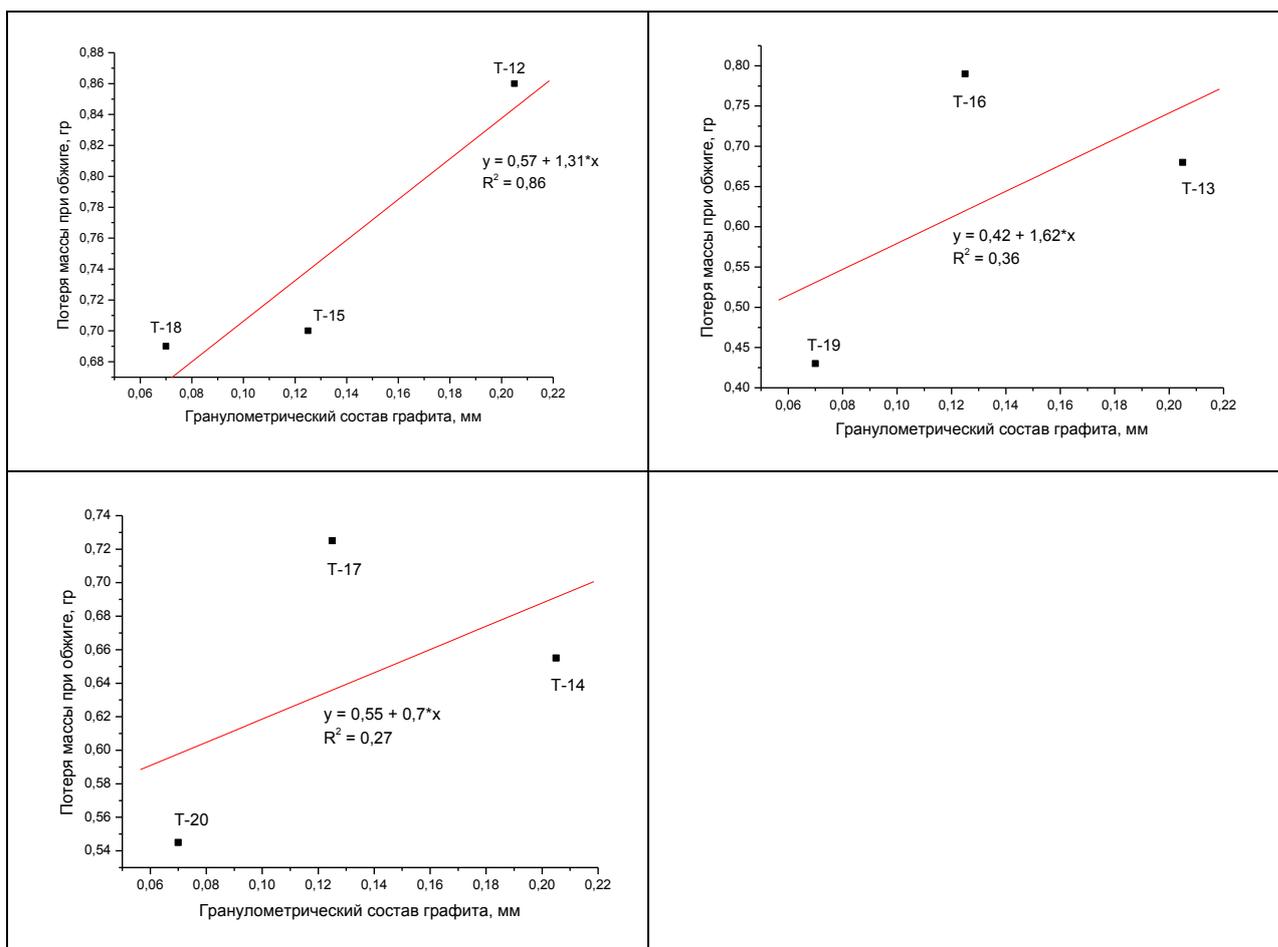


Рисунок 4.4 – Графики зависимости потери массы на обжиге от гранулометрического состава графита

Однако в образцах с отсутствием железа зависимость наблюдается. Зависимость линейная и прямая. Т.е. с увеличением размера зерна графита в образцах потеря массы возрастает. Вероятно, это связано с тем, что крупные зерна имеют меньшую поверхность контакта с пеком, в отличие от зерен меньших размеров. Соответственно, крупные зерна накапливают в себе теплоту обжига. Иными словами, тепло, которое должно было пойти на нагрев и пиролиз пека, частично аккумулируется в крупных зернах графита. Вероятно, потом оно выделяется с зерен графита и способствует дальнейшему пиролизу пека. Видно, что с увеличением размера зерна графита его теплоаккумулирующая способность возрастает.

4.2.3 Нахождение зависимости прочности обожженных образцов от составов образцов

Прочность – одна из основных характеристик контрольных образцов. Измерим прочностные характеристики обожженных контрольных образцов на разрывной машине. Измерения прочность на изгиб происходили на трехточечной машине. Результаты измерений представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты прочностных измерений образцов

Образец на разрыв	Образец контрольный	Предел прочности на изгибе, Мпа	Изгибающая нагрузка, Н
1	T-12	4,24	93,6
2	T-13	2,35	72,2
3	T-14	6,08	145,6
4	T-15	2,89	64,7
5	T-16	4,61	115,8
6	T-17	3,28	58,7
7	T-18	3,53	80,2
8	T-19	6,00	154,6
9	T-20	5,09	128,5

Результаты измерений прочности представлены на графиках «удлинение-нагрузка» (рисунок 4.5).

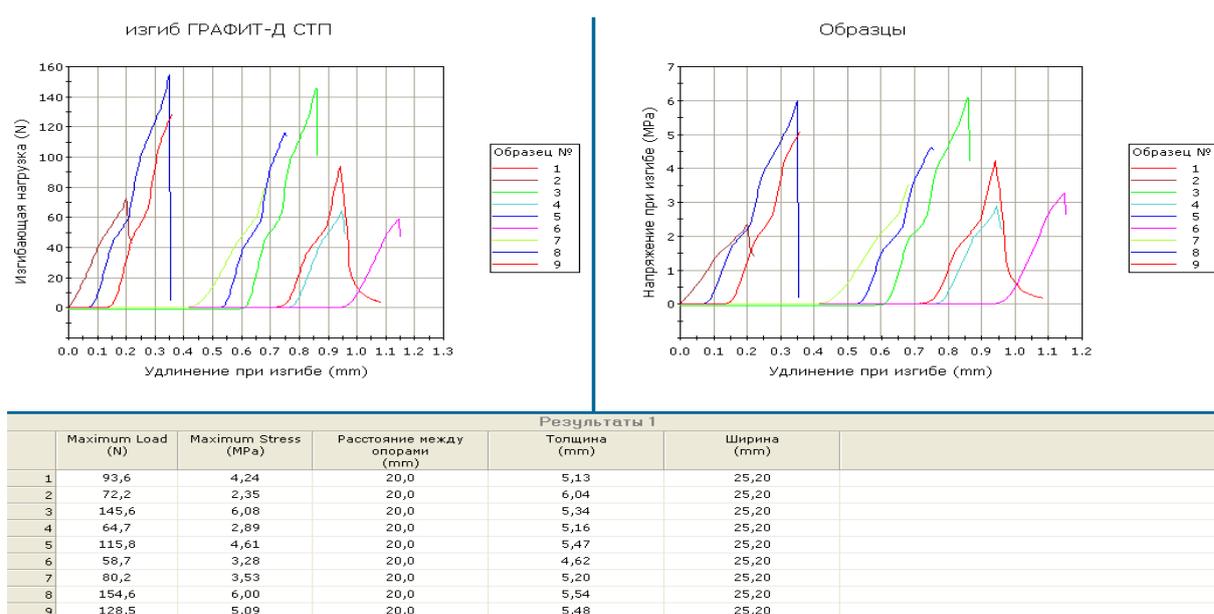


Рисунок 4.5 – Графики «удлинение-нагрузка» для контрольных образцов

Построим графики зависимостей напряжения на изгибе от количества введенного железа и от гранулометрического состава графита ВПГ-4.

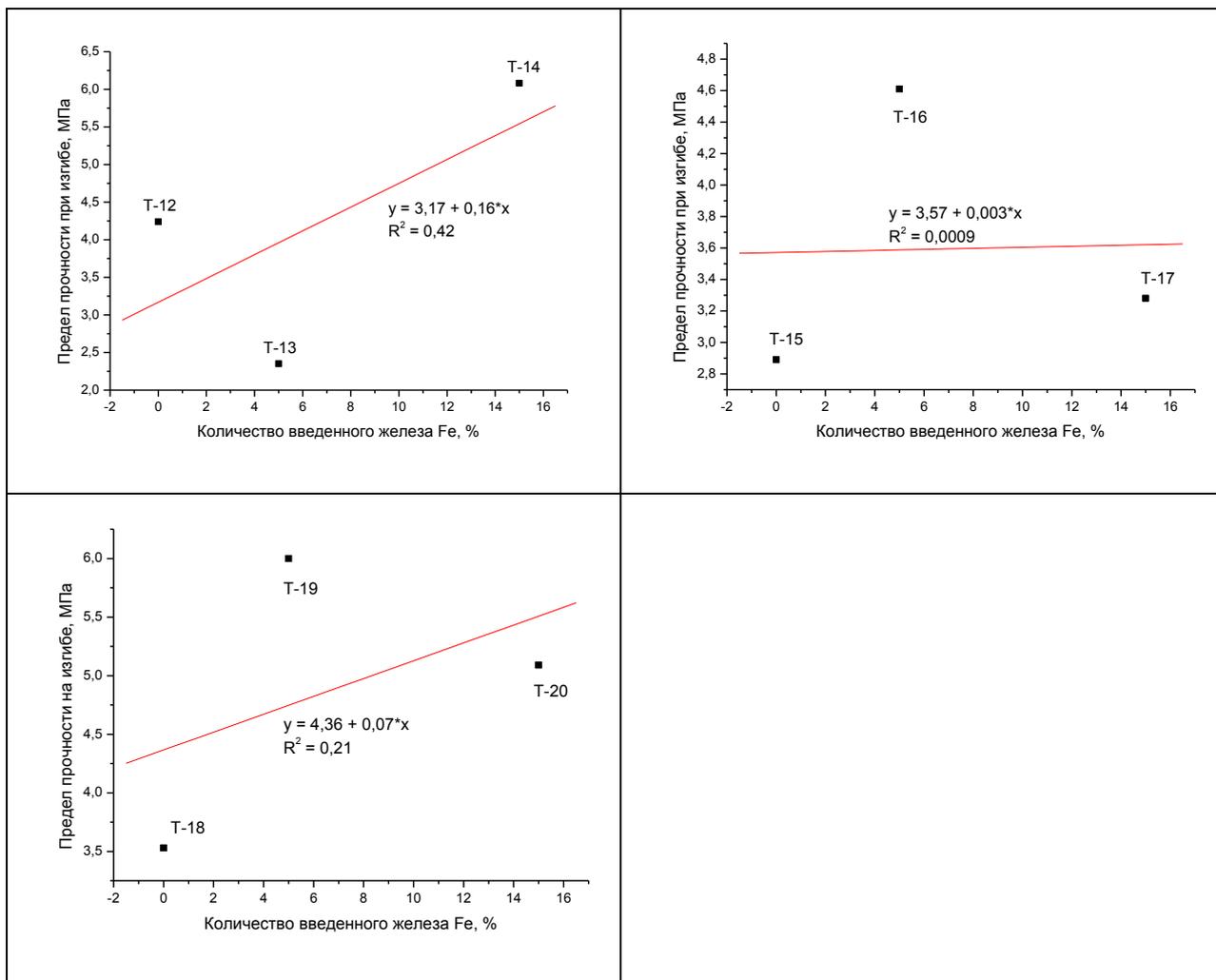


Рисунок 4.6 – Графики зависимости предела прочности образцов от количества введенного железа

Как видно из графиков (рисунок 4.6), функциональной линейной зависимости предела прочности при изгибе от количества введенного железа нет. Коэффициент корреляции низкий. Это говорит о более сложном характере зависимости и более высоком порядке функции зависимости. Так как в образцах присутствует элементное железо, то его зерна для структуры образца являются дефектами, снижающими прочность.

Для построения зависимостей предела прочности при изгибе от гранулометрического состава образцов по графиту примем среднее значение гранулометрического состава из интервала. Так, $0,05-0,09 = 0,07$; $0,09-0,16 = 0,125$; $0,16-0,25 = 0,205$.

Построим графики зависимостей предела прочности при изгибе от гранулометрического состава образцов по графиту.

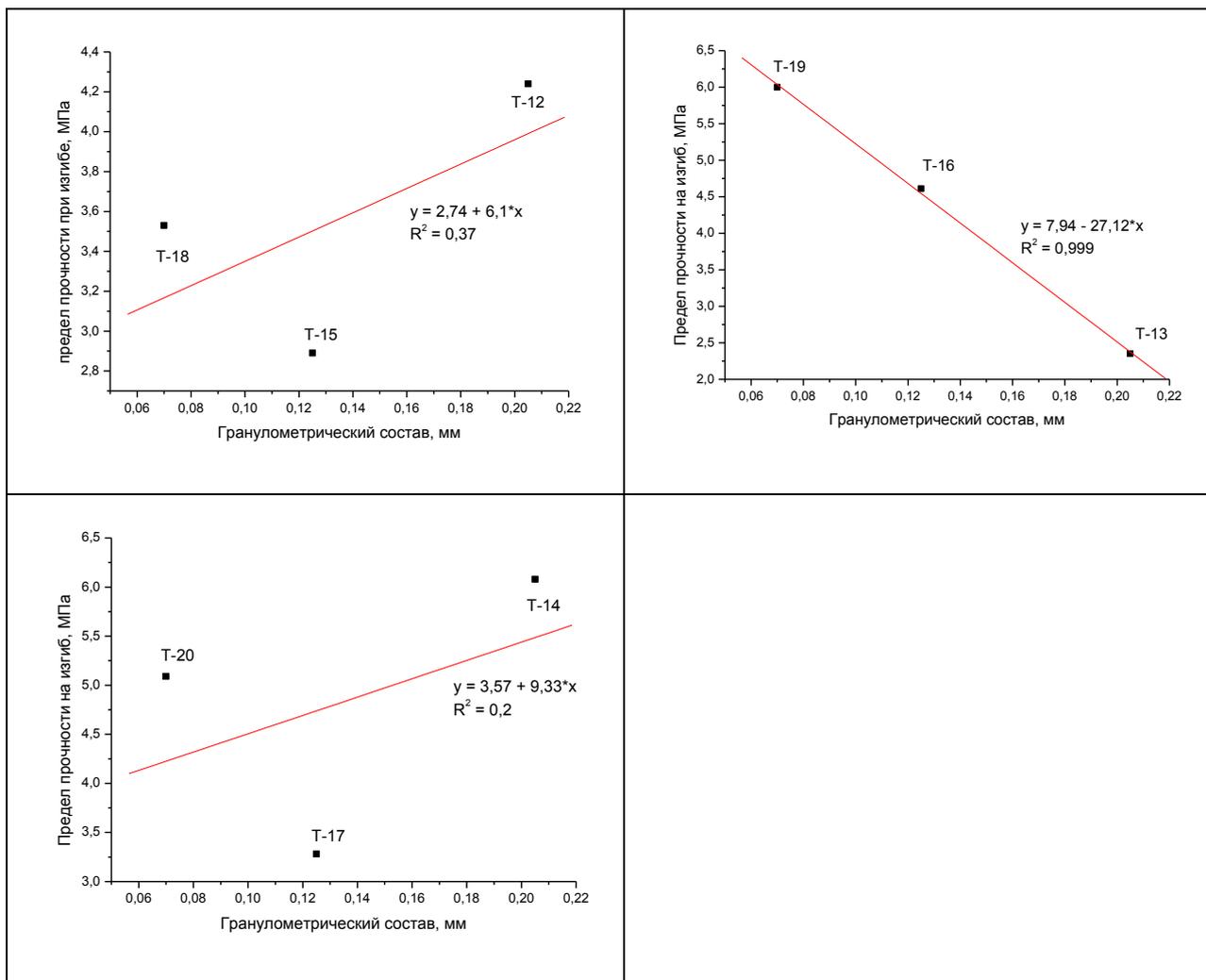


Рисунок 4.7 – Графики зависимости предела прочности образцов от гранулометрического состава графита

По результатам построения графиков (рисунок 4.7) можно заключить, что функциональной линейной зависимости предела прочности на изгибе от гранулометрического состава графита для образцов, не содержащих железа,

и образцов с наибольшим количеством железа нет. Коэффициент корреляции низкий. Отсутствие зависимости связано с более сложным характером зависимости и более высоким порядком функции зависимости.

Известно, что прочность изделий возрастает с уменьшением размеров зерен. Это связано со снижением количества дефектов кристаллической решетки зерен и, следовательно, большим количеством связей между атомами в кристаллической решетке и большей прочностью связей.

Для образцов с количеством введенного железа 5% функциональная зависимость предела прочности от гранулометрического состава графита есть. Коэффициент корреляции высокий. Зависимость обратная линейная.

Согласно функциональной зависимости, с возрастанием размера зерна графита предел прочности при изгибе снижается. Как было сказано выше, это связано со снижением количества дефектов кристаллической решетки в зернах малого размера. Видимо, малое количество железа в структуре упрочняет структуру изделия.

Вывод по геометрическим, массовым и прочностным измерениям: в результате проведения геометрических, массовых и прочностных измерений характеристик образцов и отыскания зависимостей от количества введенного железа и размера зерна введенного графита можно сказать, что функциональной линейной зависимостей для образцов с отсутствием железа и наибольшим количеством железа нет. Однако для образцов с промежуточным количеством железа в структуре такие зависимости найдены. Такие зависимости линейные, с высоким коэффициентом корреляции.

4.3 Измерения пористости образцов и построение зависимостей плотности и пористости образцов от составов образцов

Пористость – одна из основных характеристик для контрольных образцов. Пористость электрода обеспечивает полноту протекания электрохимических реакций разложения органических веществ (электролиз).

Пористость рассчитаем теоретически по данным плотности компонентов и экспериментально измерим спиртовым методом. В данном случае теоретическая пористость – полная, экспериментальная пористость – открытая - эффективная, отношение экспериментальной пористости к теоретической – теоретическая оценка эффективности работы электрода и полноты электролиза органических веществ. Данные указаны в таблице 12.

Таблица 12 – Плотность и пористость контрольных образцов

Образец	Плотность истинная, г/см ³	Плотность геометрическая, г/см ³	Пористость расчетная (теоретическая)	Пористость измеренная (экспериментальная)	Отношение пористостей
T-12	2,1	1,0304	0,51	0,2448	0,48
T-13	2,24	1,1633	0,47	0,1983	0,40
T-14	2,42	1,2353	0,49	0,1274	0,26
T-15	2,1	1,034	0,51	0,1833	0,35
T-16	2,21	1,0867	0,51	0,1812	0,35
T-17	2,42	1,2315	0,49	0,1537	0,31
T-18	2,1	1,0377	0,50	0,2423	0,48
T-19	2,24	1,1743	0,48	0,1537	0,31
T-20	2,37	1,2354	0,48	0,1325	0,27

Рассчитаем значения теоретически пористость образцов, зная значения их плотности.

Пусть пористость – e , плотность истинная (табличная) - $d_{и}$, плотность насыпная (геометрическая) - $d_{г}$. Тогда $e = (d_{и} - d_{г}) / d_{и}$.

Плотность истинная образца будет рассчитана как аддитивная величина, в зависимости от содержащихся компонентов. Плотность геометрическая будет рассчитана как отношение массы образца к его объему.

Найдем зависимости истинной плотности и расчетной пористости от количества введенного железа и размера зерна графита.

Построим графики зависимости истинной плотности изделия от количества введенного железа.

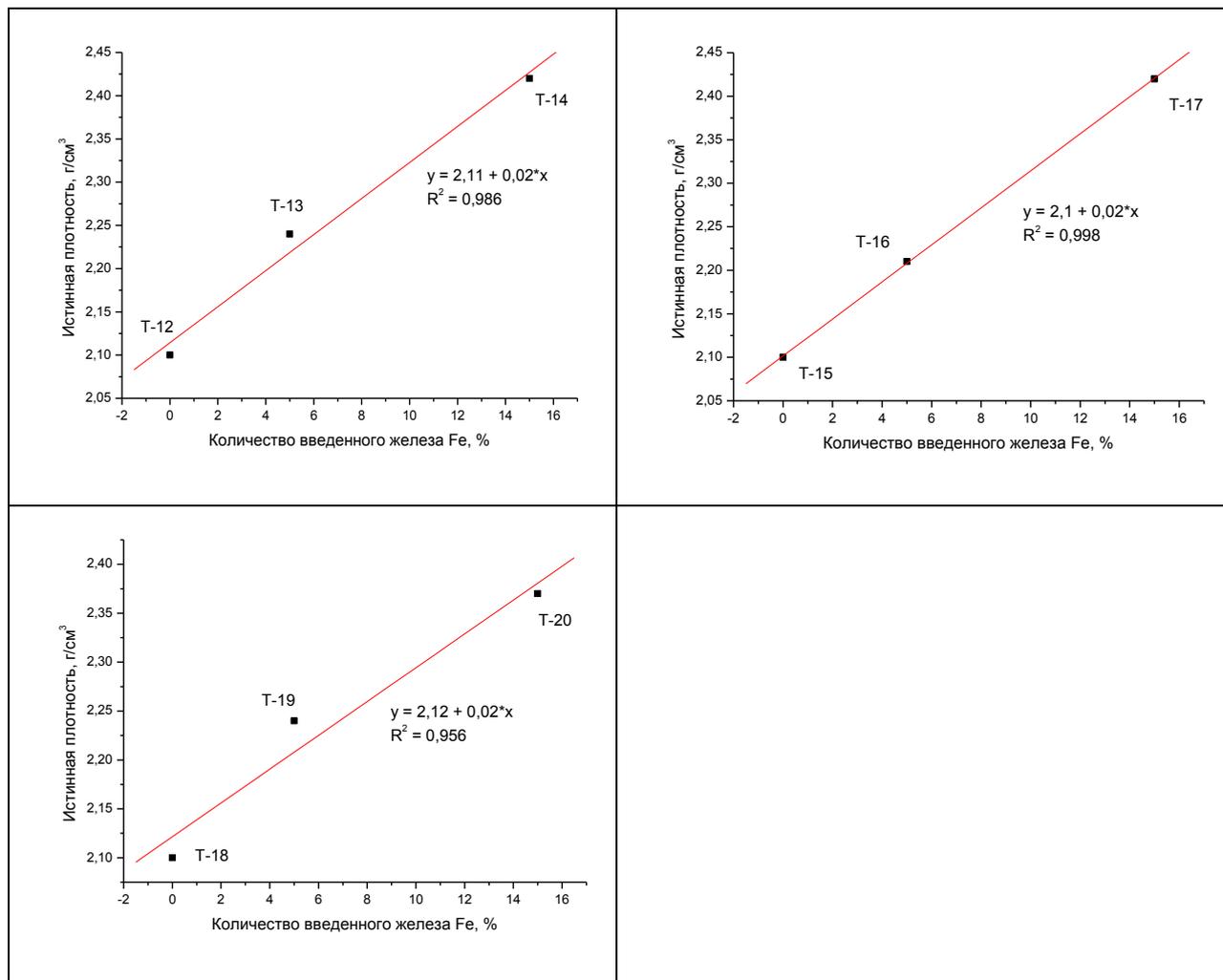


Рисунок 4.8 – Графики зависимости истинной плотности от количества введенного железа

В результате построения (рисунок 4.8) зависимостей найдена линейная зависимость истинной плотности изделий от количества введенного железа. В общем виде зависимость $y = a + b \cdot x$, где y – истинная плотность, г/см³, x – количество введенного в смесь железа Fe, %. Коэффициент наклона прямой во всех графиках одинаков, $b = 0,02$. Свободные коэффициенты a во всех

уравнениях имеют близкие значения. Сведем в таблицу 13 значения коэффициента a и гранулометрический состав графита.

Таблица 13 – Значения коэффициента a и гранулометрический состав графита

Гранулометрический состав графита, мкм	Среднее значение размера зерна графита, мкм	Значение свободного коэффициента a в уравнении
0,05...0,09	0,070	2,12
0,09...0,16	0,125	2,10
0,16...0,25	0,205	2,11

Построим график зависимости значения свободного коэффициента a от значения среднего размера зерна графита.

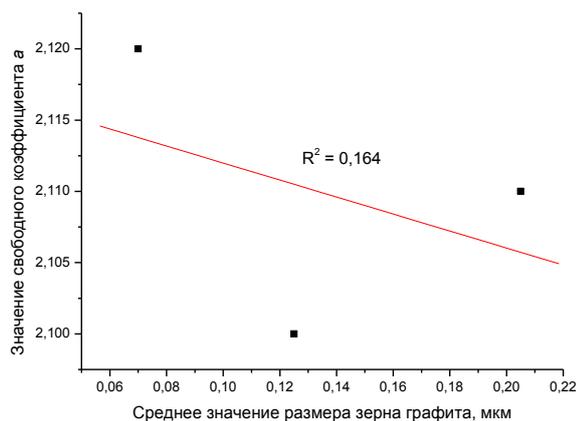


Рисунок 4.9 – График зависимости свободного коэффициента от гранулометрического состава графита

Исходя из графика линейной зависимости (рисунок 4.9) значения свободного коэффициента от гранулометрического состава графита не наблюдается, что может означать о более сложном характере зависимости. Т.е. линейной коэффициента a от гранулометрического состава графита не наблюдается.

Поэтому можем объединить вышеизложенные зависимости в одну:

$y = a + 0,02 \cdot x$, где y – истинная плотность, г/см^3 , x – количество введенного в смесь железа Fe, %.

Линейной зависимостью истинной плотности изделия от гранулометрического состава графита отсутствует. Это означает, что зависимость имеет более сложный характер с функцией более высокого порядка.

Построим графики зависимости расчетной пористости изделия от количества введенного железа и гранулометрического состава графита.

Рассмотрим графики зависимости расчетной пористости образца от количества введенного железа.

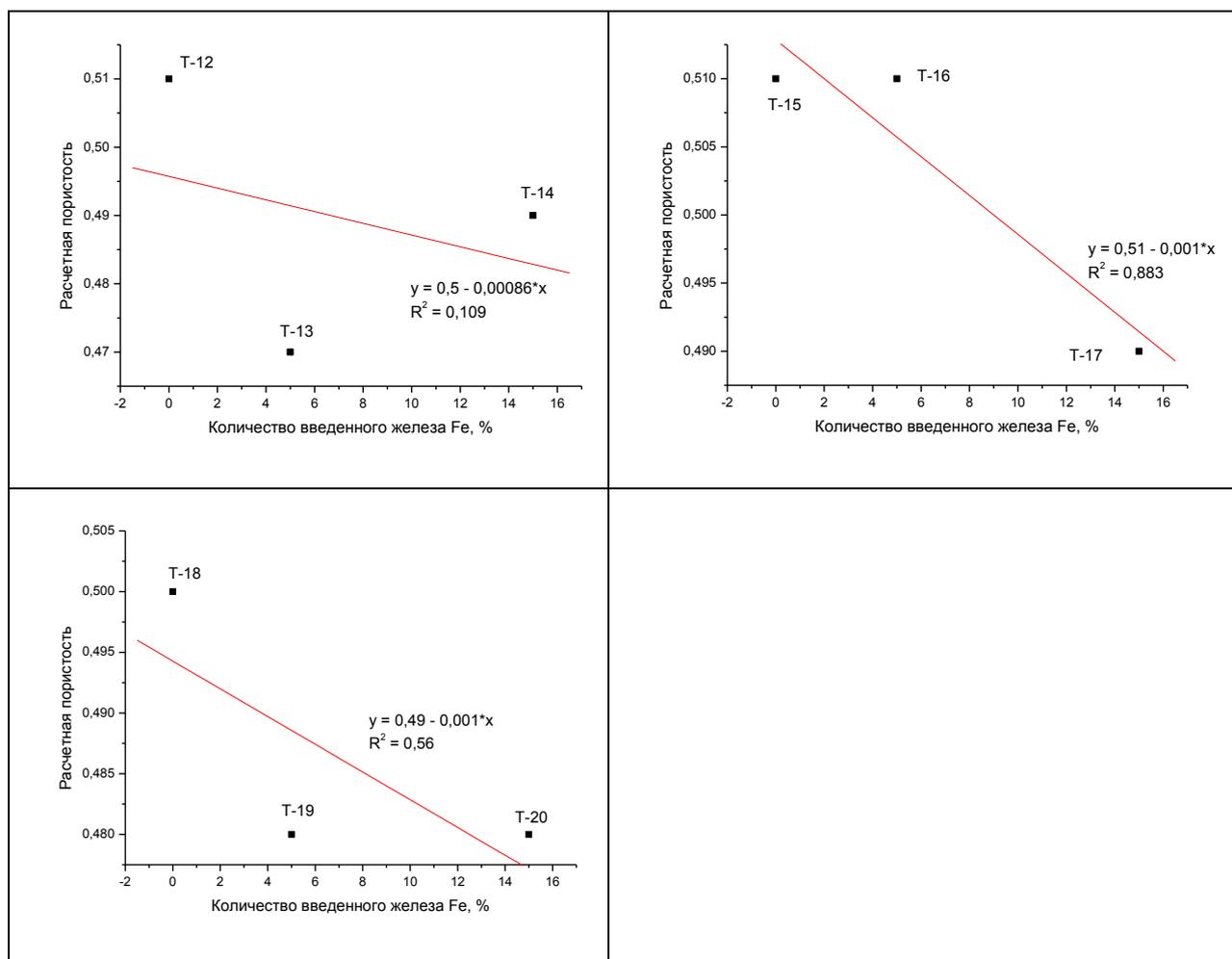


Рисунок 4.10 – График зависимости расчетной пористости от количества введенного железа

Исходя из графика зависимости (рисунок 4.10) можно сказать, что функциональная зависимость расчетной, т. е. общей, пористости от количества введенного железа есть для изделий с размером зерна графита 50...90 мкм и 90...160 мкм. Функция линейная, обратная, с высокой корреляцией. Т.е. с возрастанием количества введенного железа снижается общая пористость изделия. Это связано с тем, что зерна элементного железа расположены в порах.

Такой функциональной линейной зависимости для образцов из графита с размером зерна 160...250 мкм нет. Видимо на общую пористость кроме размеров зерен графита и элементного железа влияют другие факторы.

Рассмотрим графики зависимости расчетной пористости образца от гранулометрического состава графита.

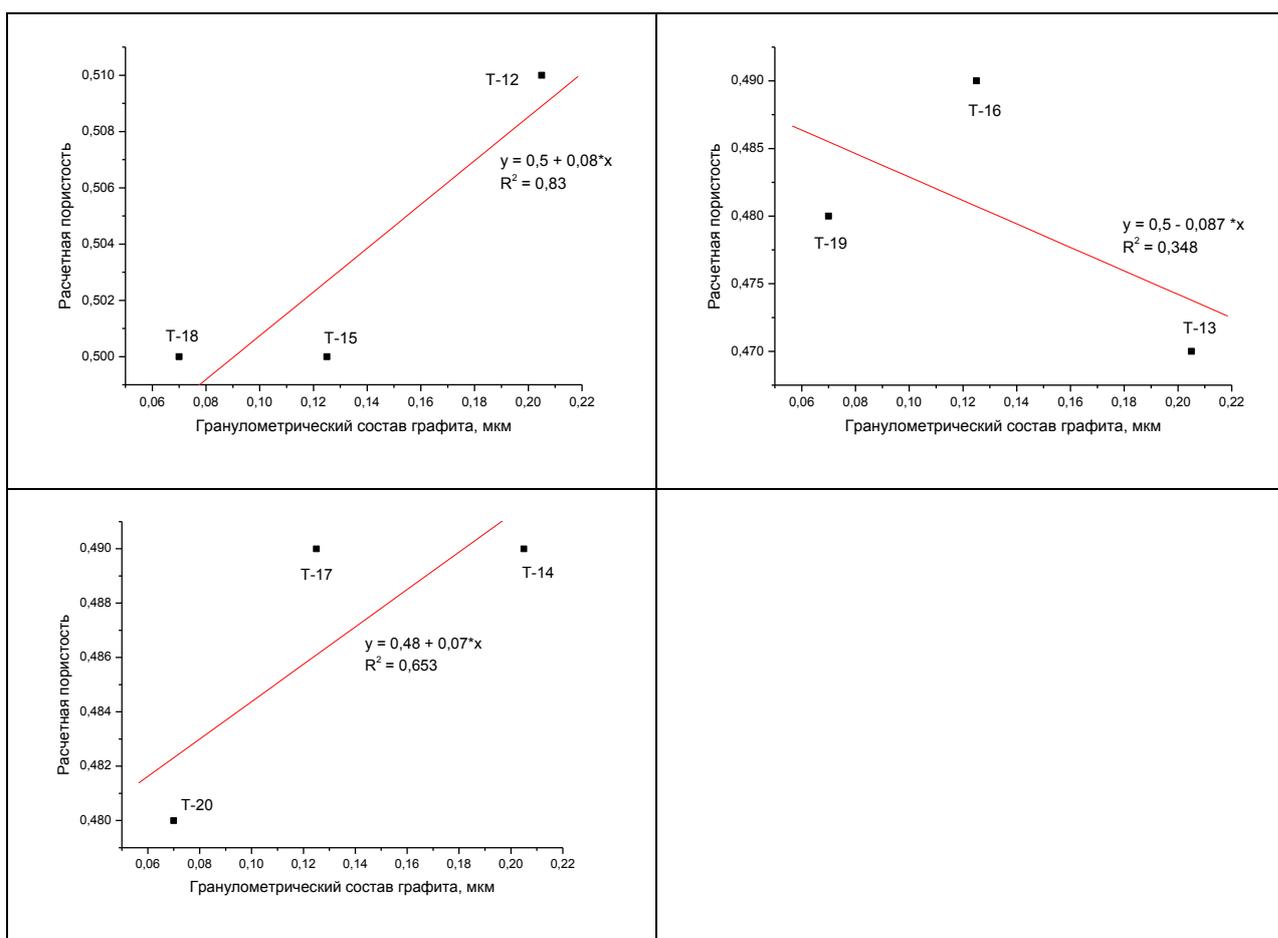


Рисунок 4.11 – Графики зависимости расчетной пористости от гранулометрического состава графита

Исходя из графика зависимости (рисунок 4.11) можно сказать, что функциональная зависимость расчетной, т. е. общей, пористости от гранулометрического состава графита есть для изделий с размером зерна графита 160...250 мкм и 50...90 мкм. Функция линейная, обратная, с высокой корреляцией. Т.е. с возрастанием количества введенного железа снижается общая пористость изделия. Это связано с тем, что зерна элементного железа расположены в порах.

Отсутствие функциональной линейной зависимости общей пористости от гранулометрического состава графита в изделиях с размером зерна графита 90...160 мкм объясняется более сложным характером зависимости.

Рассмотрим зависимости экспериментальной пористости и отношения пористостей от количества введенного железа и гранулометрического состава графита.

Построим графики зависимости экспериментальной пористости от количества введенного железа.

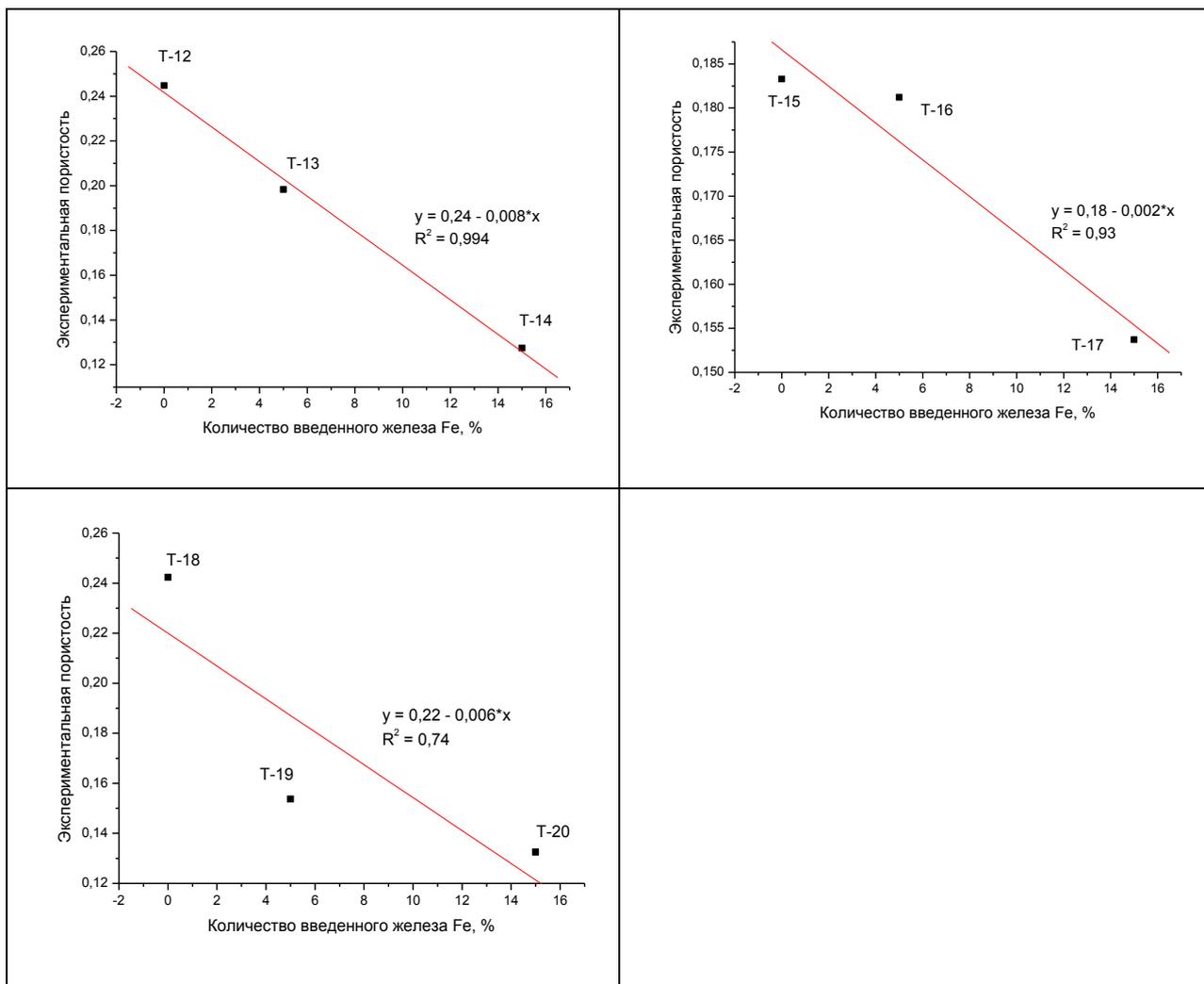


Рисунок 4.12 – Графики зависимости экспериментальной пористости от количества введенного железа

Исходя из графика зависимости (рисунок 4.12) можно сказать, что функциональная зависимость экспериментальной, т. е. открытой, пористости от количества введенного железа есть. Функция линейная, обратная, с высокой корреляцией. Т.е. с возрастанием количества введенного железа снижается открытая пористость изделия. Это связано с тем, что зерна элементного железа расположены в порах.

Построим графики зависимости экспериментальной пористости от гранулометрического состава графита.

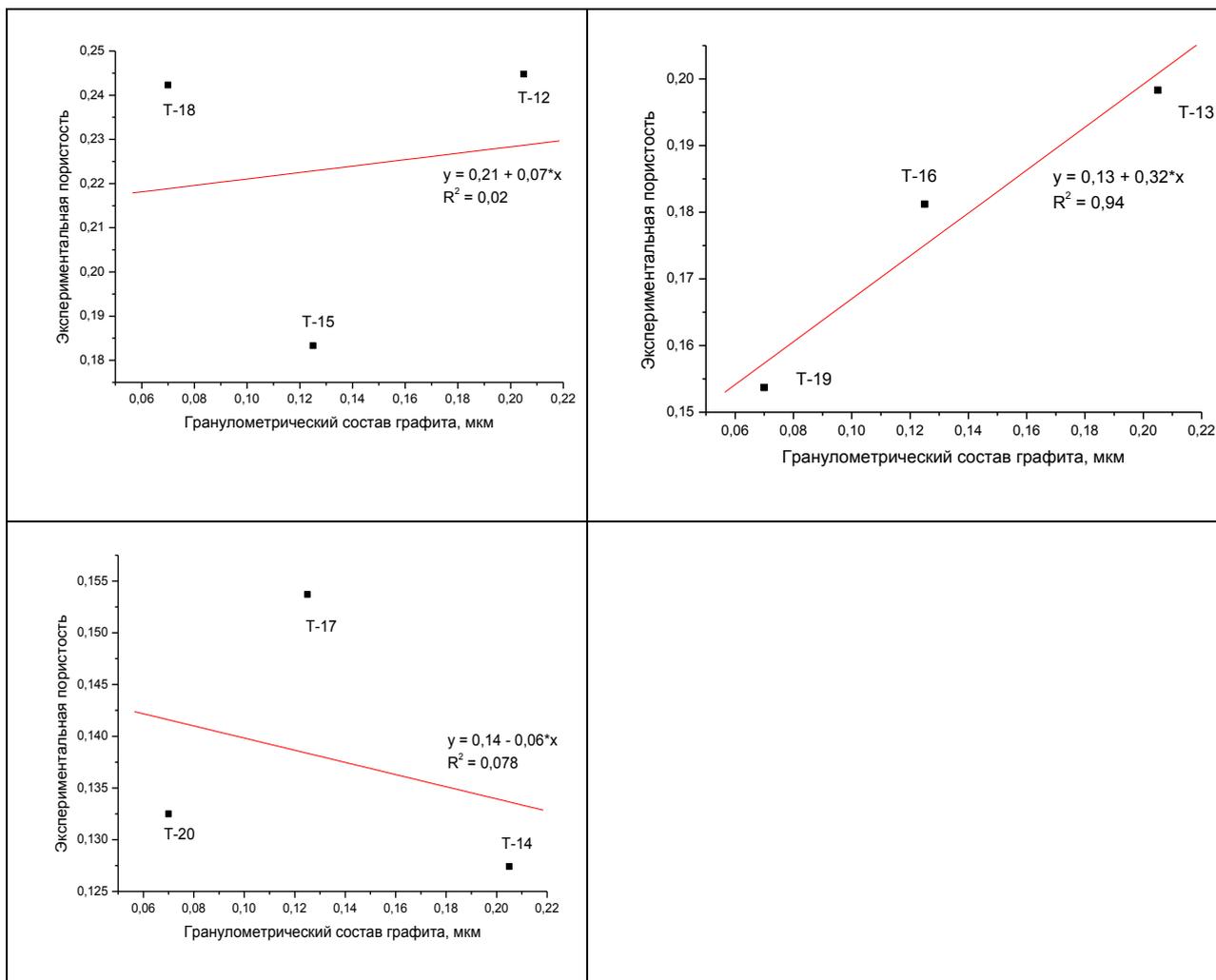


Рисунок 4.13 – Графики зависимости экспериментальной пористости от гранулометрического состава графита

Исходя из графика зависимости (рисунок 4.13) экспериментальной пористости от гранулометрического состава графита видно, что зависимость проявляется для образцов с содержанием железа 5%. В этом случае зависимость прямая линейная, с высокой корреляцией. Т.е. с увеличением размера зерна графита возрастает открытая пористость.

Для образцов, не содержащих железо, и содержащих наибольшее количество железа, зависимости не наблюдается. Вероятно, это связано с более сложным характером зависимости.

Построены графики зависимости отношения пористостей от количества введенного железа.

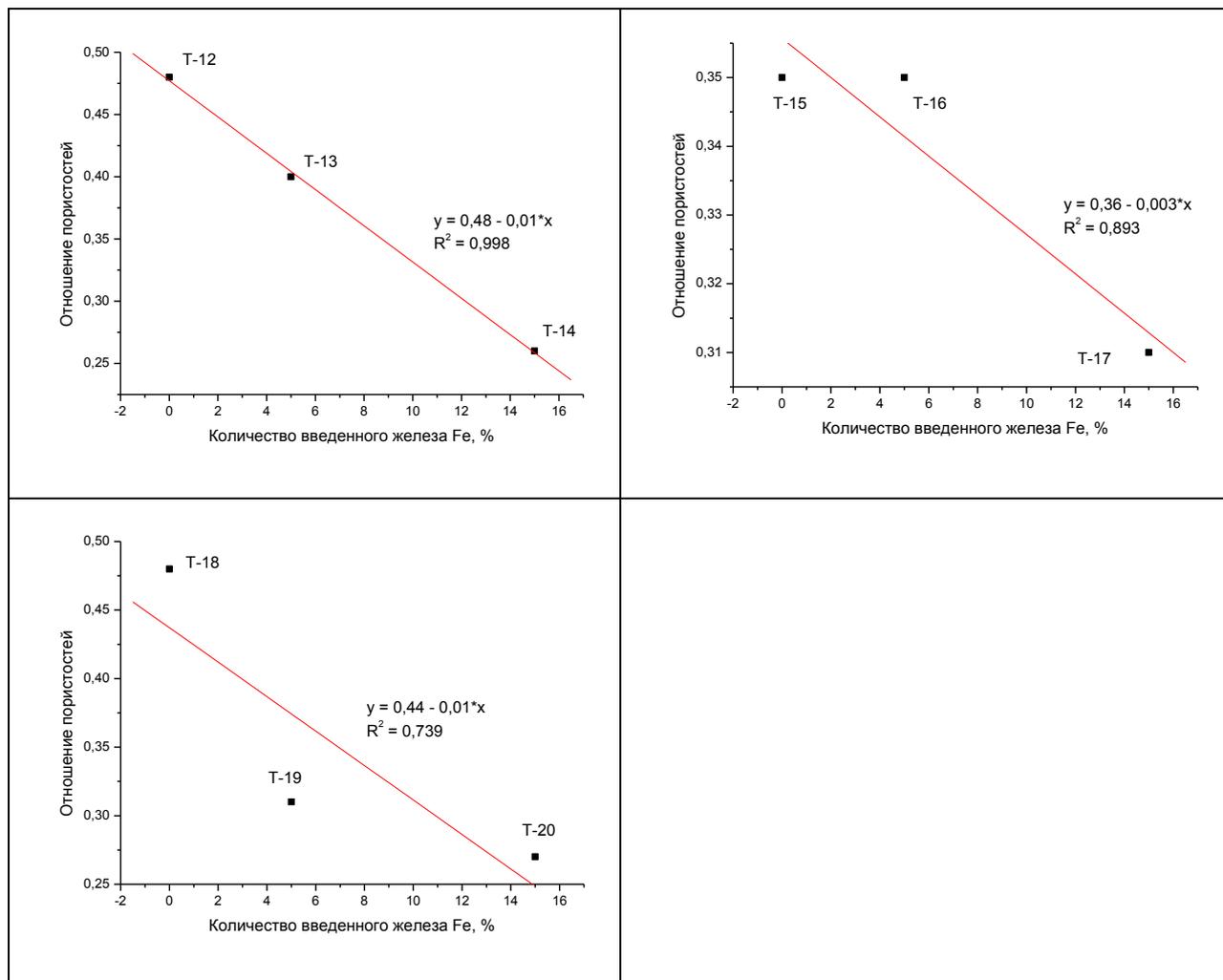


Рисунок 4.14 – Графики зависимости отношения пористостей от количества введенного железа

Исходя из графика зависимости (рисунок 4.14) можно сказать, что зависимость отношения пористостей от количества введенного железа есть. Эта зависимость линейная, обратная, с высокой корреляцией. Т.е. с возрастанием количества введенного железа снижается эффективная работа электрода в водной среде при электролизе. Связано это с тем, что введенное железо, равномерно распределяясь при смешивании и восстанавливаясь до элементного, заполняет поры. Соответственно, часть электролита обтекает

электрод, а не протекает через него. Соответственно, эта часть электролита не участвует в электролизе.

Построены зависимости отношения пористостей от гранулометрического состава графита.

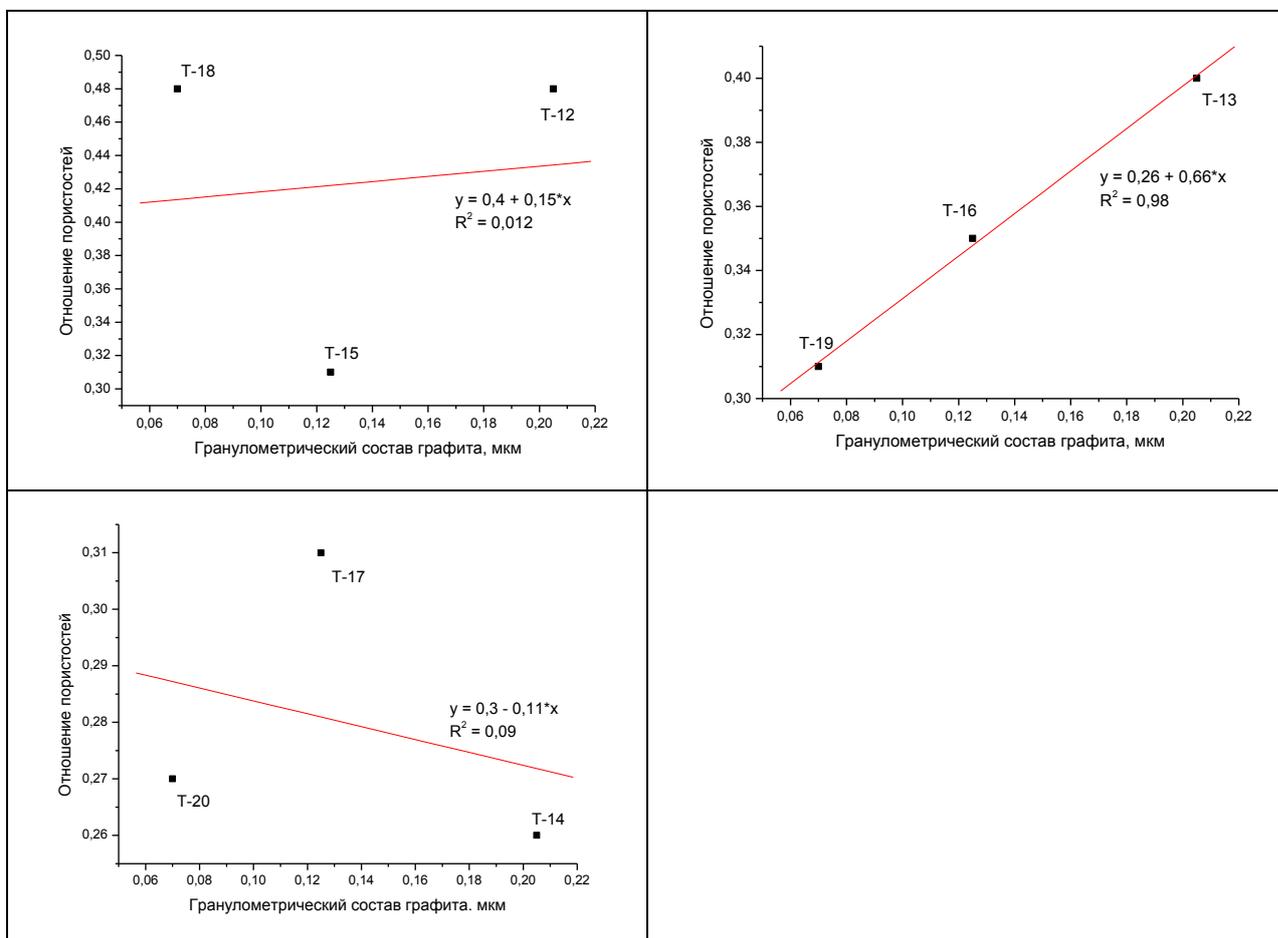


Рисунок 4.15 – Графики зависимости отношения пористостей от гранулометрического состава графита

В итоге по результатам построения графиков зависимостей (рисунок 4.15) отношения пористостей от гранулометрического состава графита зависимость проявляется для образцов с содержанием железа 5%. Т.е. с увеличением размера зерна графита возрастает отношение пористостей. Другими словами, возрастает эффективная работа электрода. Это связано с тем, что с увеличением размера зерна возрастает пористость изделия.

Для изделий без введенного железа и наибольшего количества железа линейных зависимостей не найдено. Коэффициент корреляции низкий. Вероятно, это связано с более сложным характером зависимостей.

Вывод по измерениям пористости: в результате измерения открытой пористости и расчета общей пористости были построены зависимости пористости и эффективной работы изделий от их состава. Были найдены и объяснены зависимости. Однако особый интерес представляют образцы с содержанием железа 5%. Эти образцы отличались от других по характеру зависимостей, что говорит о особом поведении и взаимодействии компонентов между собой.

4.4 Нахождение зависимостей между прочностью и пористостью образцов

Прочность и пористость являются взаимоисключающими характеристиками. Одновременное их обеспечение в изделии является сложным процессом. Увеличение прочности предполагает снижение пористости, и наоборот. Найдем зависимость прочности от пористости. Зависимости будут иметь линейный характер.

Внесем в таблицу 14 значения прочности и пористости образцов.

Таблица 14 – Значения прочности и пористости контрольных образцов

Образец	Прочность, МПа	Пористость расчетная (общая)	Пористость измеренная (открытая)
T-12	4,24	0,51	0,2448
T-13	2,35	0,47	0,1983
T-14	6,08	0,49	0,1274
T-15	2,89	0,51	0,1833
T-16	4,61	0,51	0,1812
T-17	3,28	0,49	0,1537
T-18	3,53	0,50	0,2423
T-19	6,00	0,48	0,1537
T-20	5,09	0,48	0,1325

Зависимости прочности от пористости будем искать в зависимости от состава образцов.

Поиски зависимости прочности структуры образцов от общей пористости образцов при одинаковом количестве введенного железа.

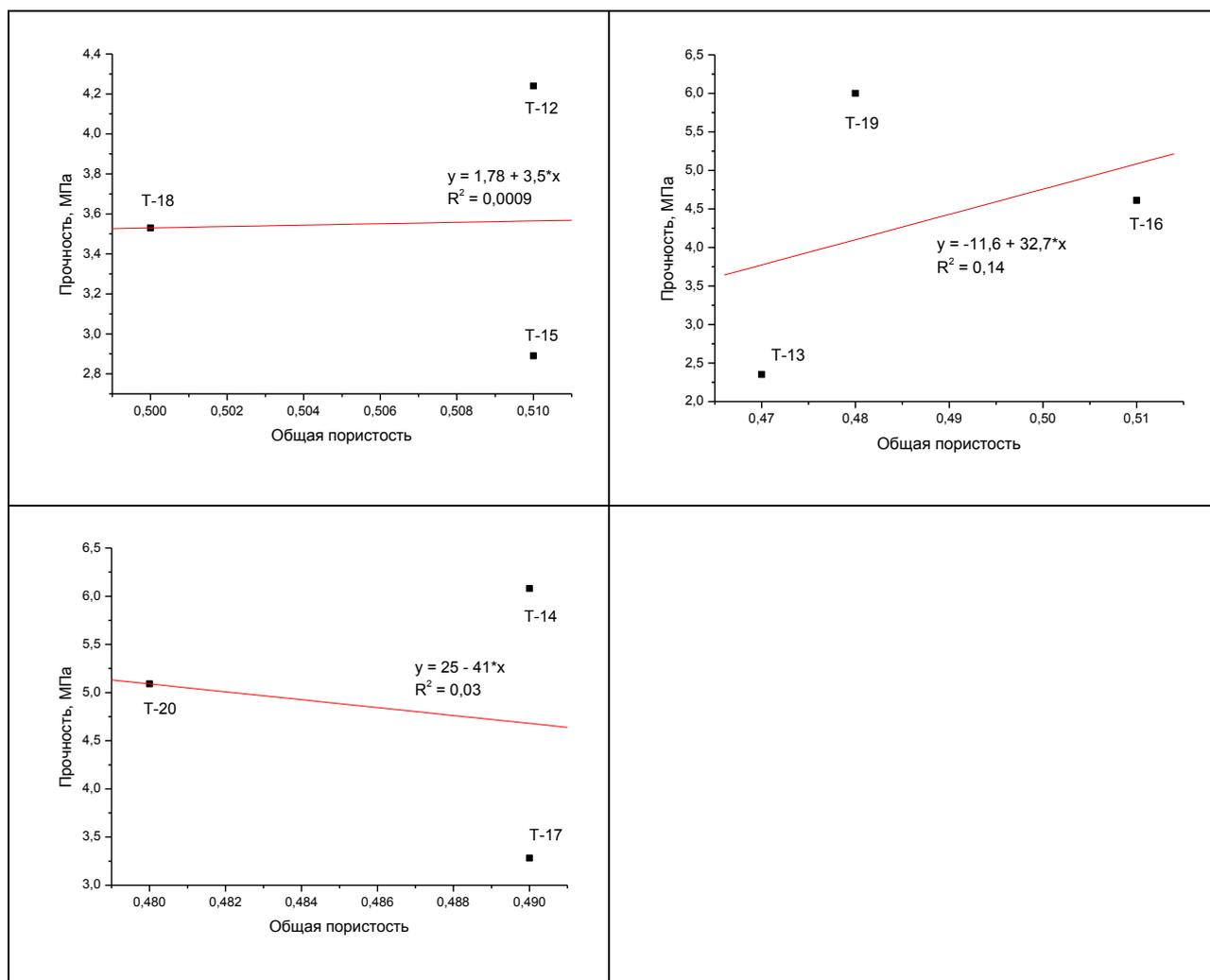


Рисунок 4.16 – Графики зависимости прочности образца на изгиб от общей пористости при увеличении размера зерна графита и постоянном количестве железа

В итоге по результатам построения графиков зависимостей (рисунок 4.16) видно, что функциональной линейной зависимости прочности изделий

от общей пористости при одинаковом количестве железа нет. Коэффициент корреляции низкий. Это говорит о более сложном характере зависимости.

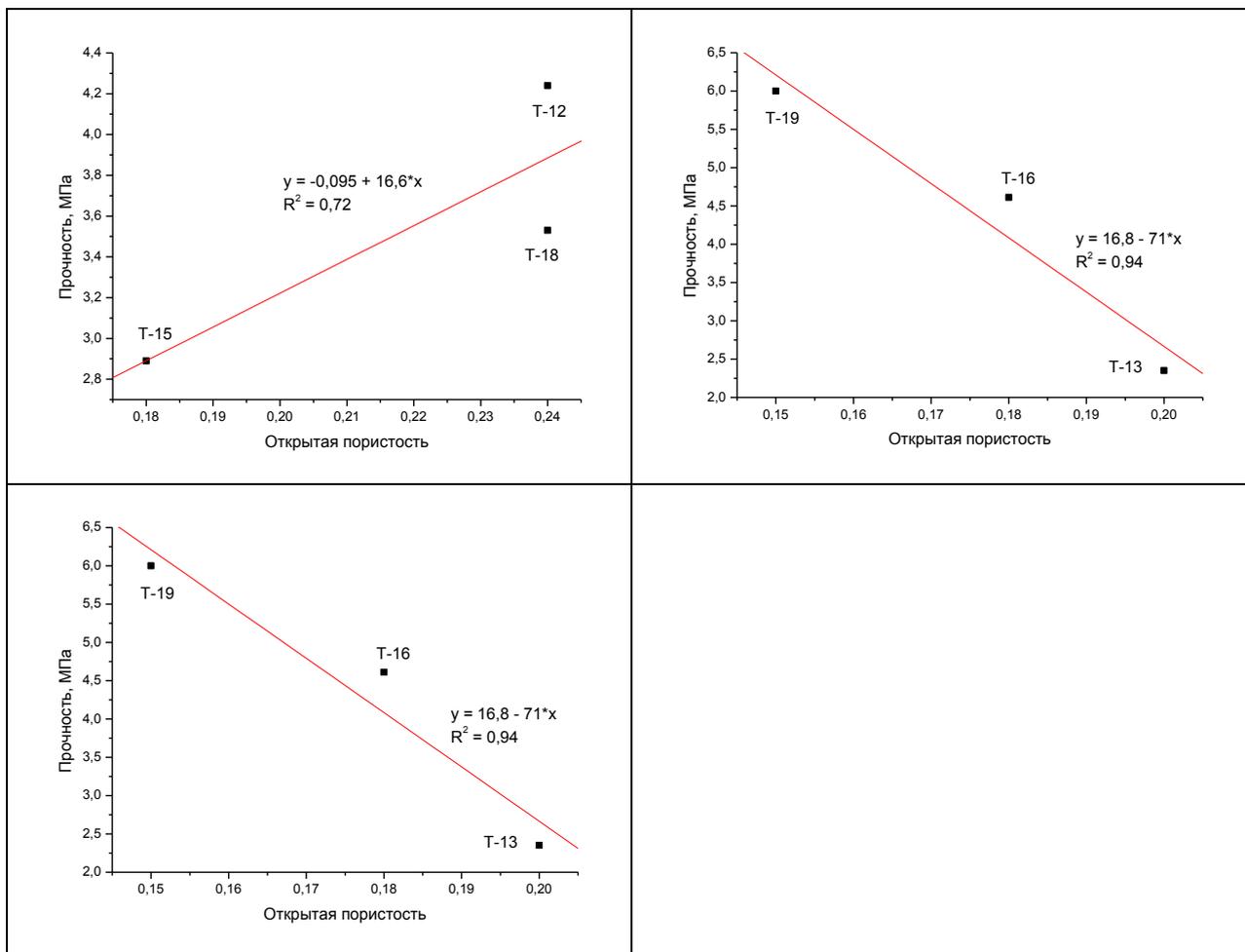


Рисунок 4.17 – Графики зависимости прочности структуры от открытой пористости при увеличении размера зерна графита и постоянном количестве железа

В итоге по построению графиков зависимости (рисунок 4.17) видно, что зависимость прочности от открытой пористости есть. Функция линейная, с высокой корреляцией. Для образцов с наличием железа функция обратная. Т.е. с увеличением открытой пористости прочность уменьшается. Это говорит о том, что введенное в структуру железо снижает пористость за счет того, что зерна железа являются дефектами для структуры углеграфитовых изделий.

Однако для изделий, в которых не содержится железа, зависимость линейная прямая. Это говорит о том, что с повышением пористости прочность изделий повышается. Это объясняется тем, что поры, являясь в данном случае для структуры дефектами, повышают ее пористость. Поры являются подобием пустот, образованных дислокациями.

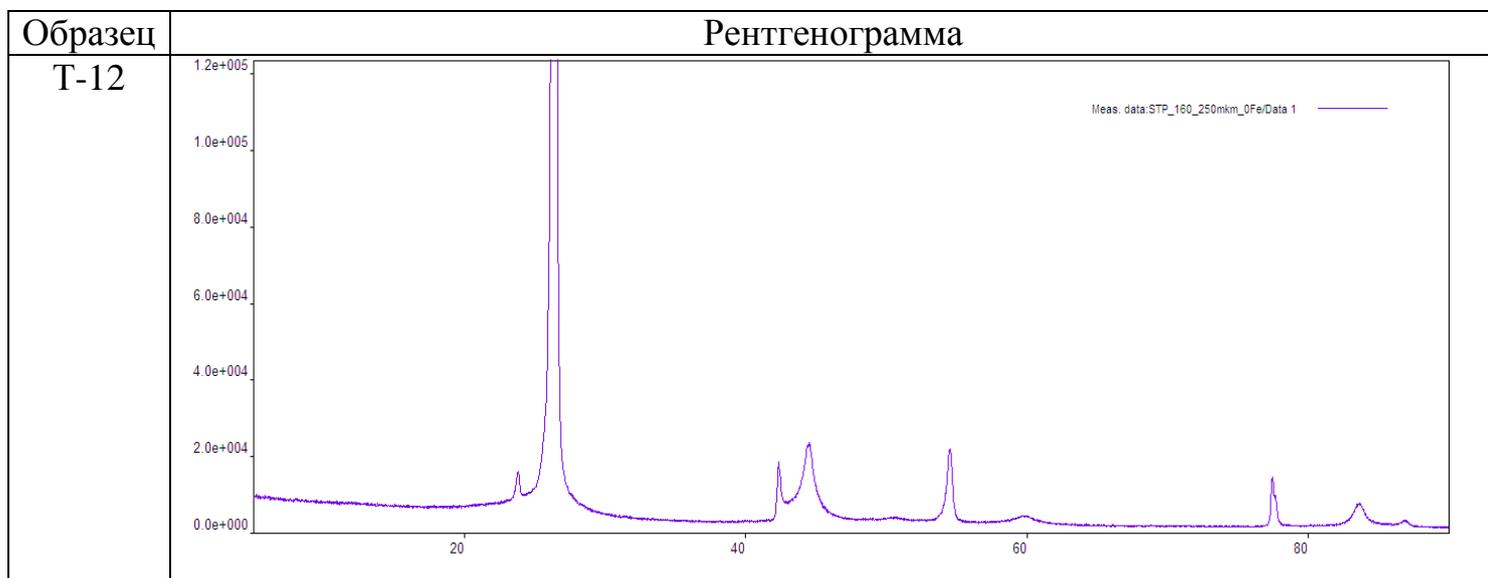
4.5 Рентгенофазовый анализ

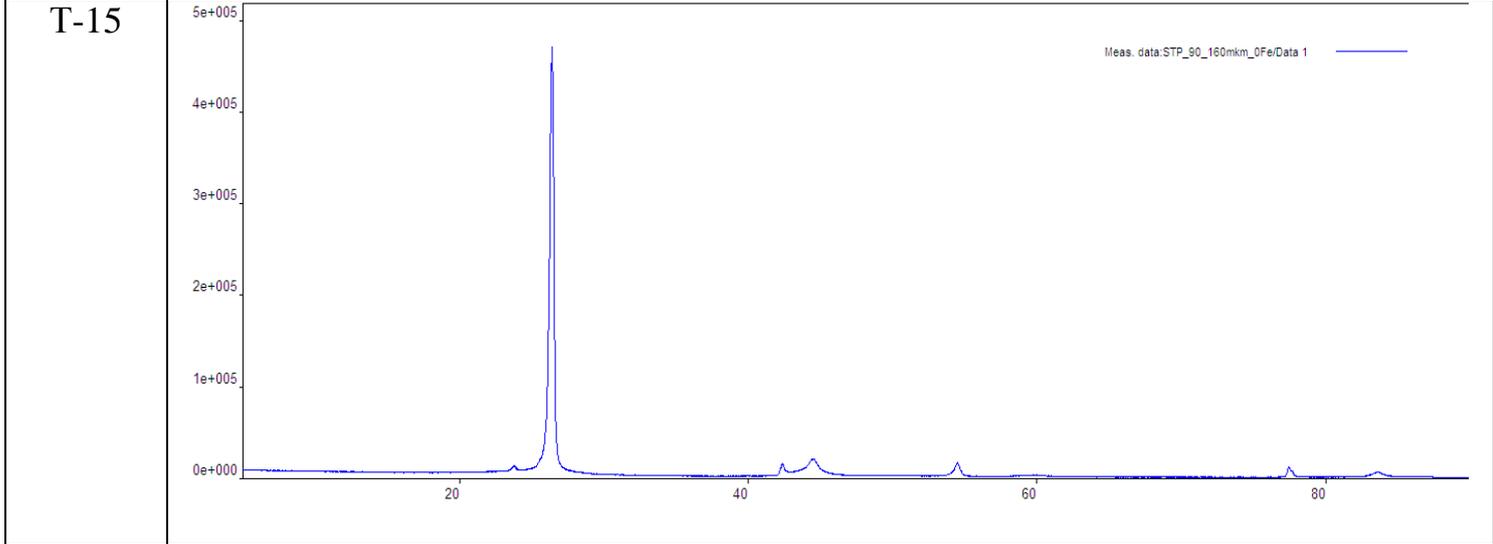
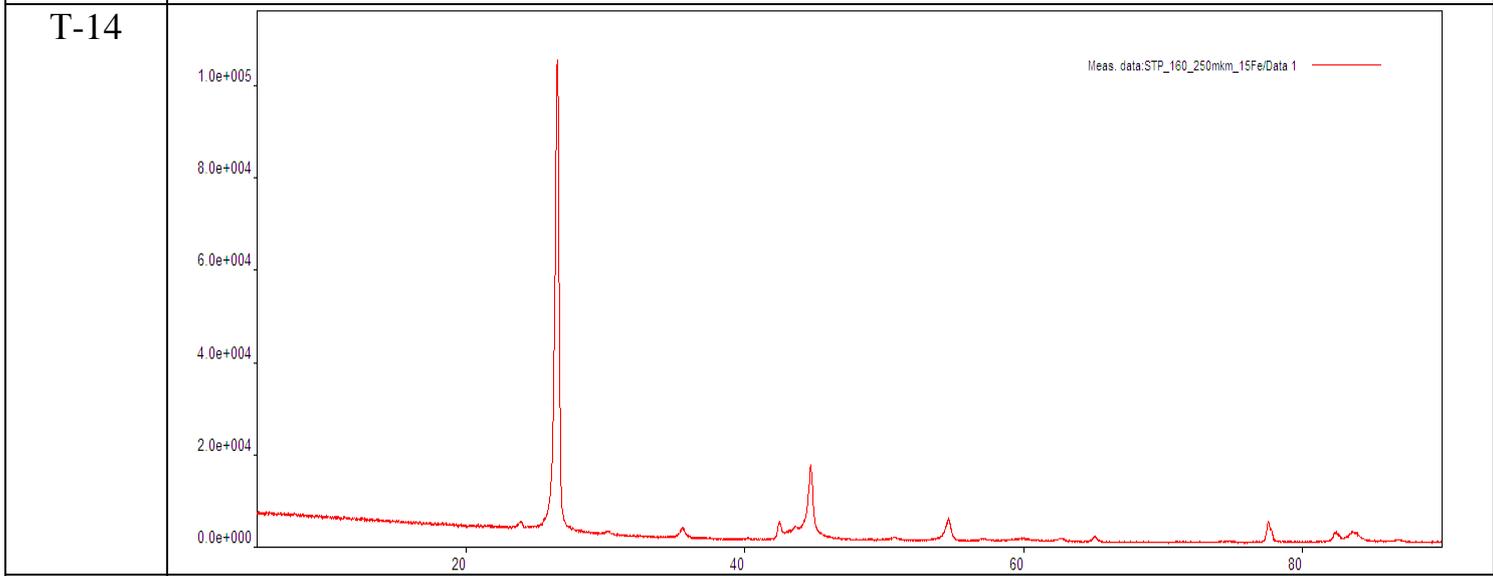
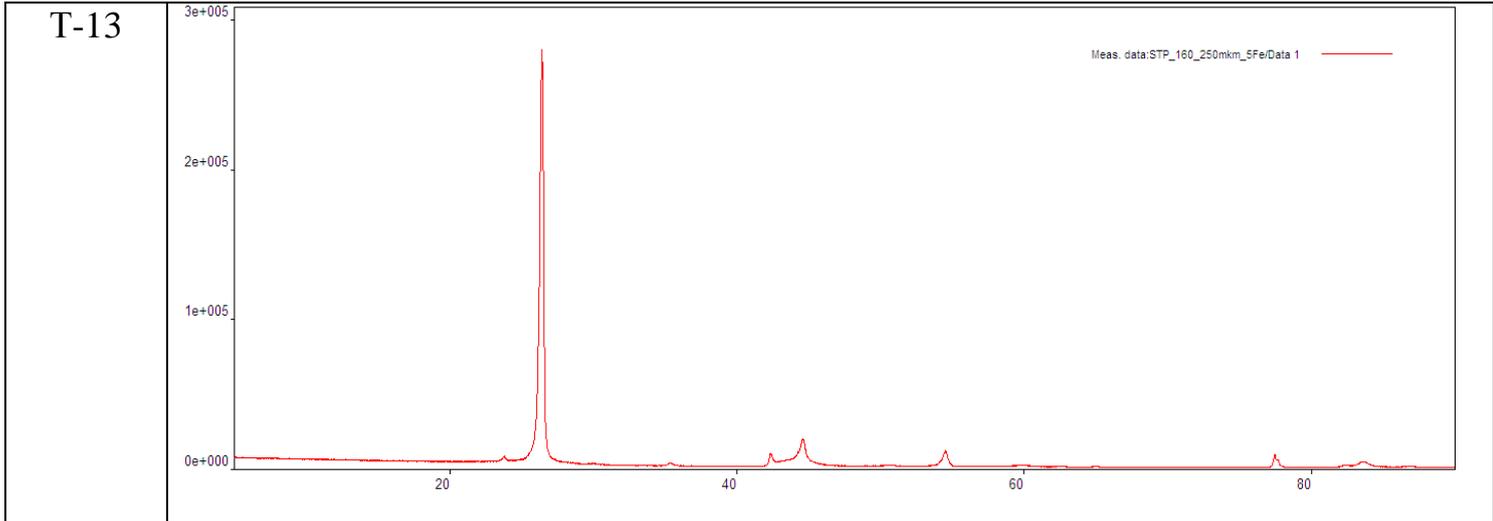
При проведении рентгенофазового анализа контрольных образцов на дифрактометре были определены основные фазы. К таким фазам относятся углерод, смешанный оксид железа Fe_3O_4 , α -Fe, γ -Fe.

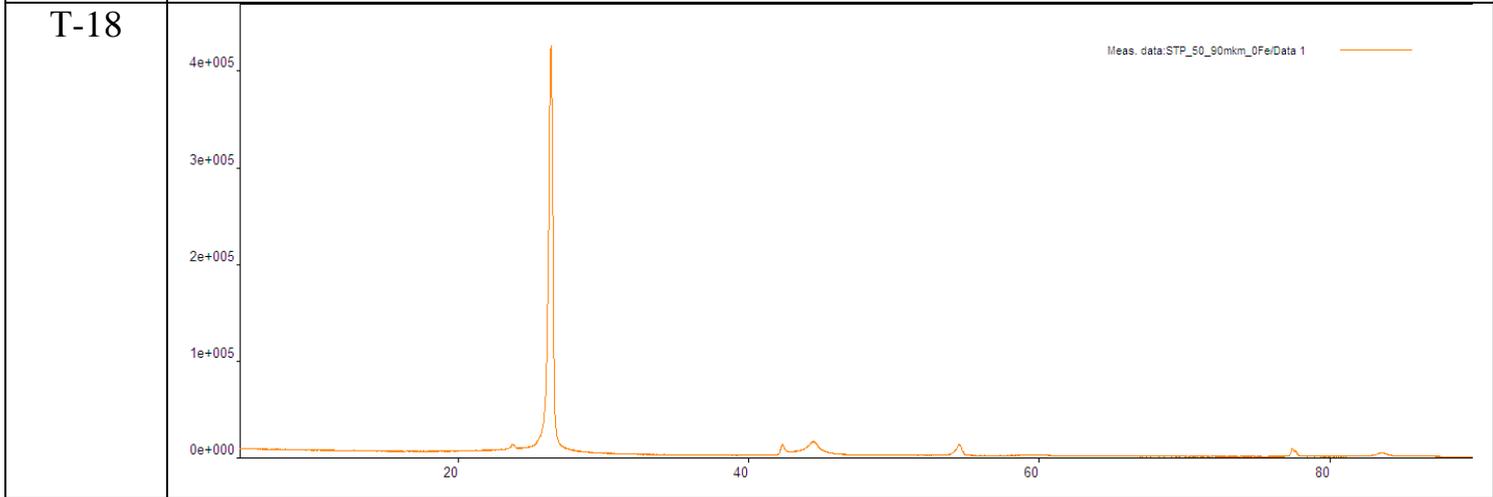
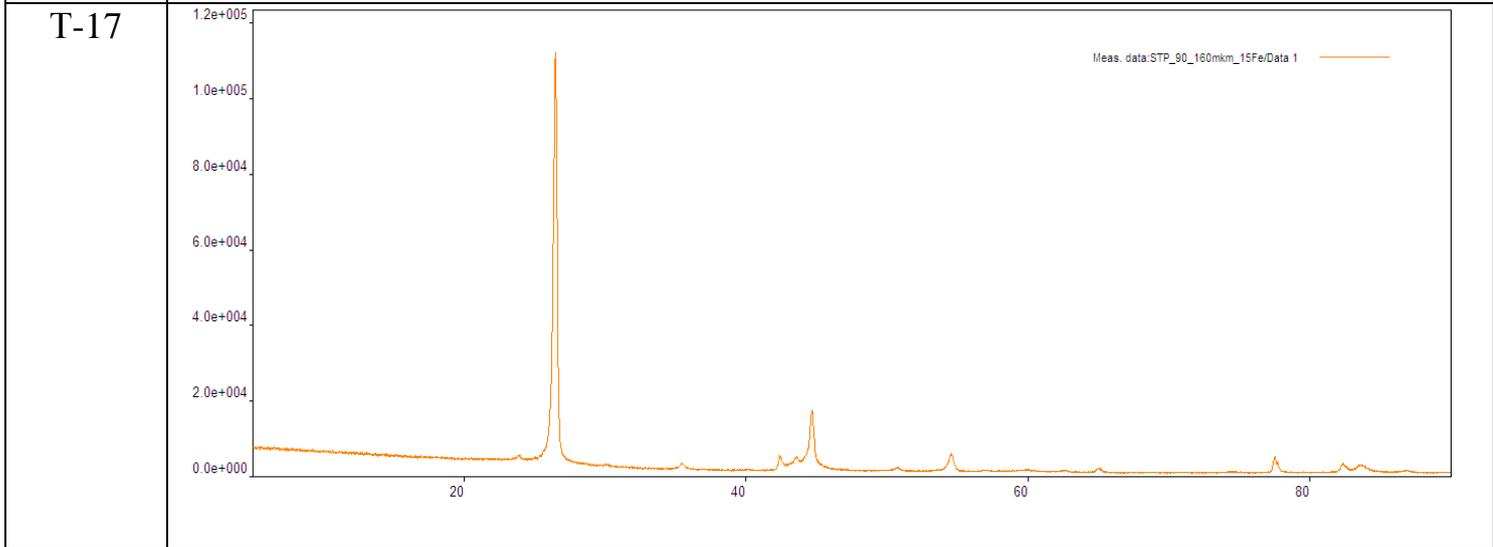
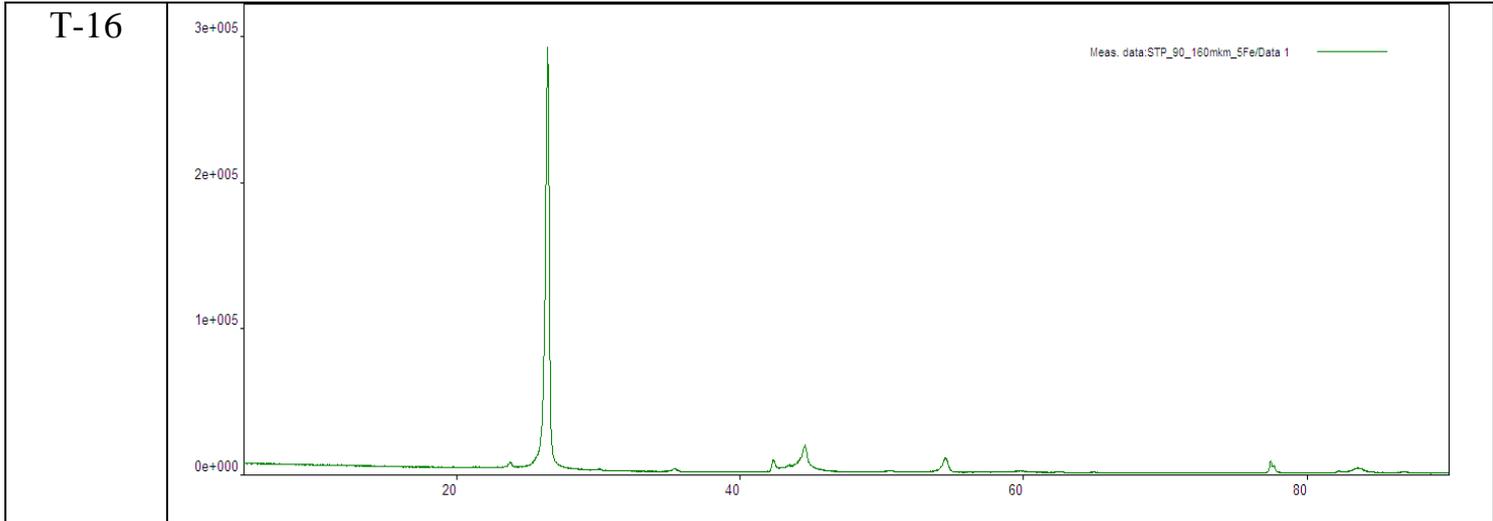
Съемка образцов производилась со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ с 5° до 90° .

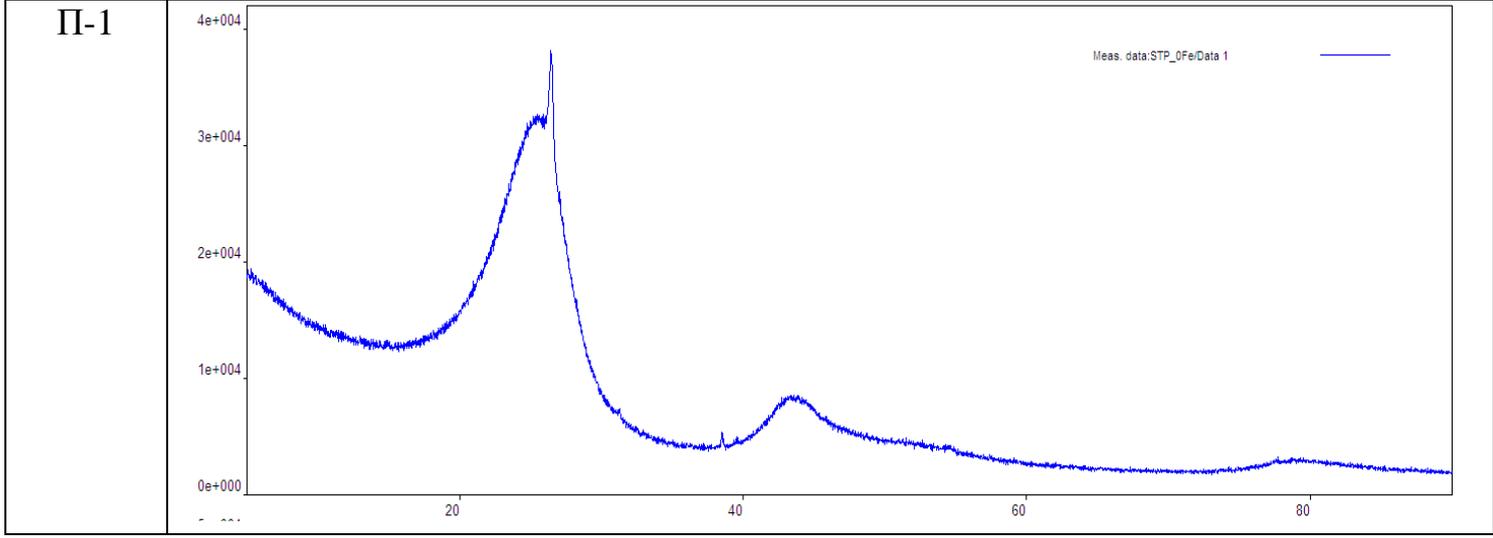
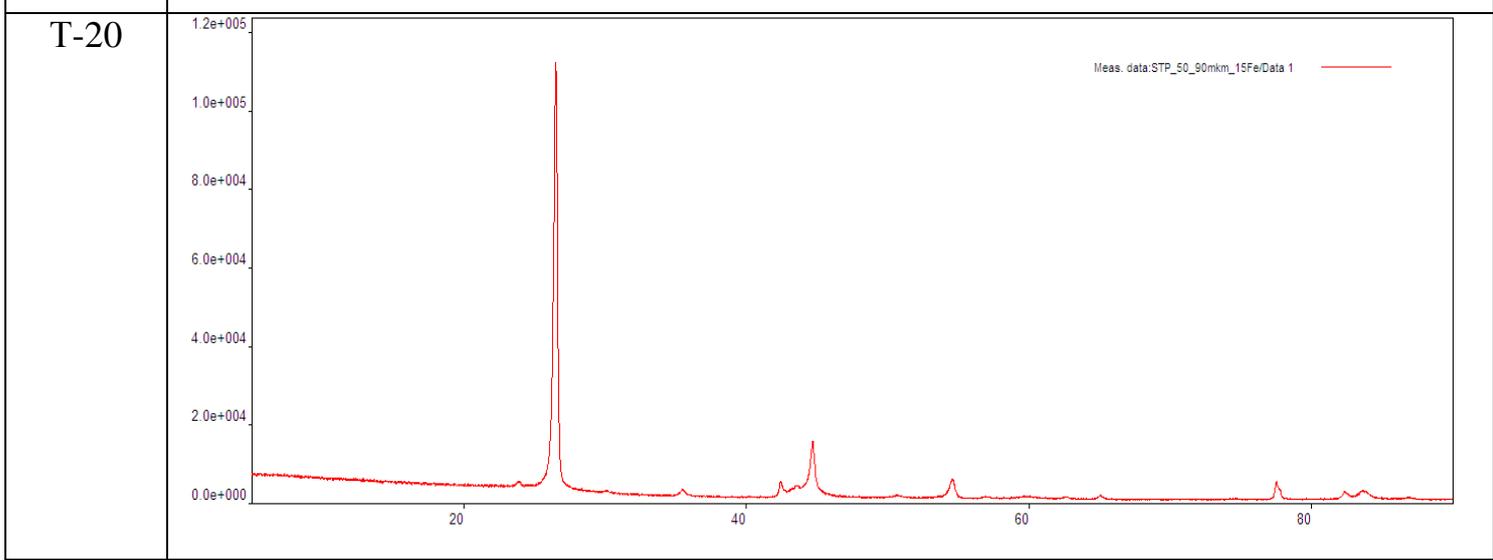
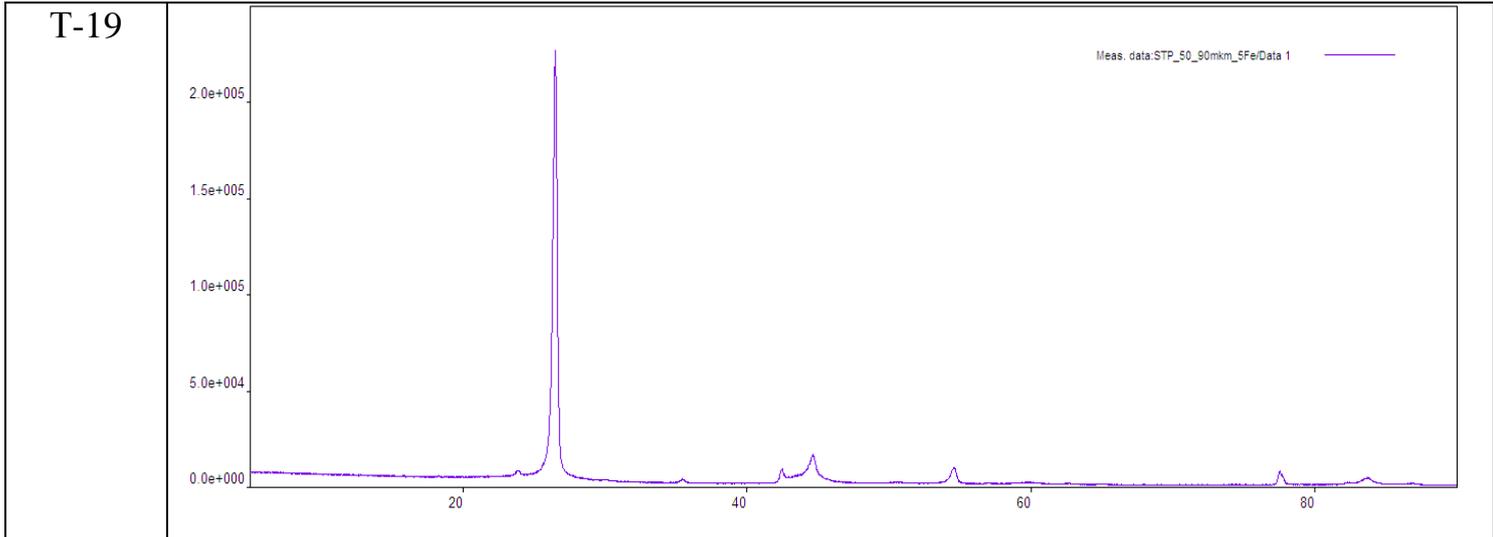
Представим рентгенограммы образцов в таблице 15.

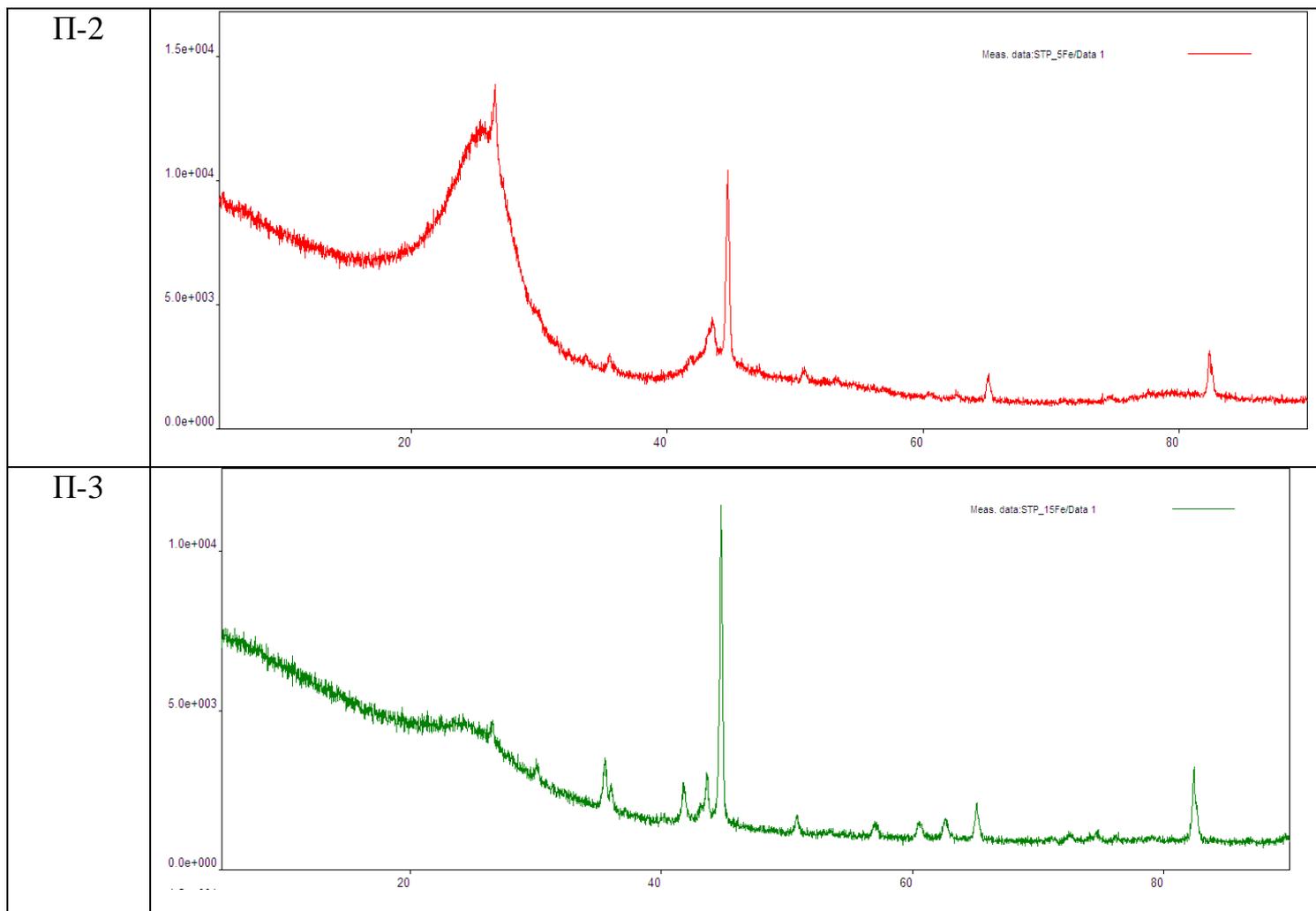
Таблица 15 – Рентгенограммы структур образцов











Как видно из таблицы, рентгенограммы образцов имеют одинаковые пики на одних и тех же углах съемки. Поэтому совмести все рентгенограммы на одной рентгенограмме (рисунок 4.18).

Исходя из данных расшифровки рентгенограмм известно, что пики фаз углерода проявляется на $26,6^\circ$, магнетита – на $35,5^\circ$, γ -железа – на $50,8^\circ$, α -железа – на $82,4^\circ$.

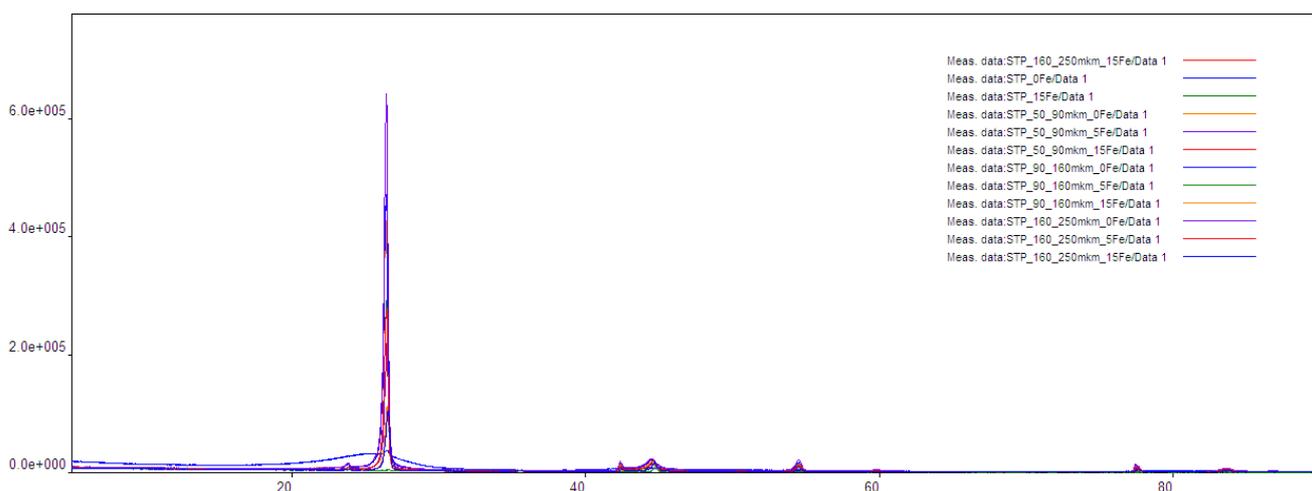


Рисунок 4.18 – Общая рентгенограмма образцов

Из совмещенной рентгенограммы рисунка 4.18 видно, что пики всех фаз совпадают. Это означает, что все образцы состоят из одинаковых фаз.

В таблицу 16 занесем углы съемки фаз и ширину пиков фаз.

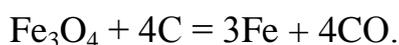
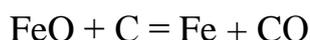
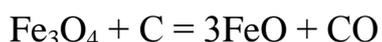
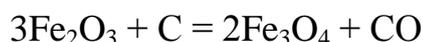
Таблица 16 – Углы съемки и ширина пиков фаз образцов

Углерод	Fe ₃ O ₄	γ-Fe	α-Fe	Угол θ
26,6°	35,5°	50,8°	82,4°	Угол θ
28682	910	431	809	T-14
29358	788	411	626	T-20
29448	750	393	970	T-17
64525	587	280	319	T-19
71653	843	626	797	T-13
72440	909	532	394	T-16
-	286	260	528	П-2
-	426	114	676	П-3
Ширина пика				

Как видно из представленных рентгенограмм (таблица 15), высокое содержание углерода представлено в каждом образце. Также наблюдается наличие гематита и железа двух модификаций.

Углеродная фаза образовалась из внесенного графита и при обжиге изделия. Железные и магнетитовые фазы образуются из гематита при его восстановлении углеродом по реакциям акад. Байкова.

Рассмотрим эти реакции. При 500 °С происходят превращения по следующей схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, при 950 °С происходит превращение по следующей схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. Возьмем, что восстановление железа было прямое:



Непрямое восстановление железа происходит за счет выделяющихся CO , H_2 , газообразных углеводородов, ВСГ.

Как видно из данных рентгенофазового анализа, структура вюстита в образцах полностью восстановилась до элементного железа.

Образующееся железо науглероживается с образованием твердых растворов внедрения.

Большой интерес представляет наличие в образцах двух модификаций железа. Согласно режима обжига, одна из ступеней обжига находится на 950°С. При температуре 727°С образовавшееся α -железо превращается в γ -железо. Обе фазы науглероживаются. Образуются ферритная и аустенитная фазы. При охлаждении образцов в печи по режиму охлаждения с печью аустенит распадается с образованием феррита.

Процесс фазового перехода железных структур отражается на диаграмме состояния железо-углерод (рисунок 4.19 [24]).

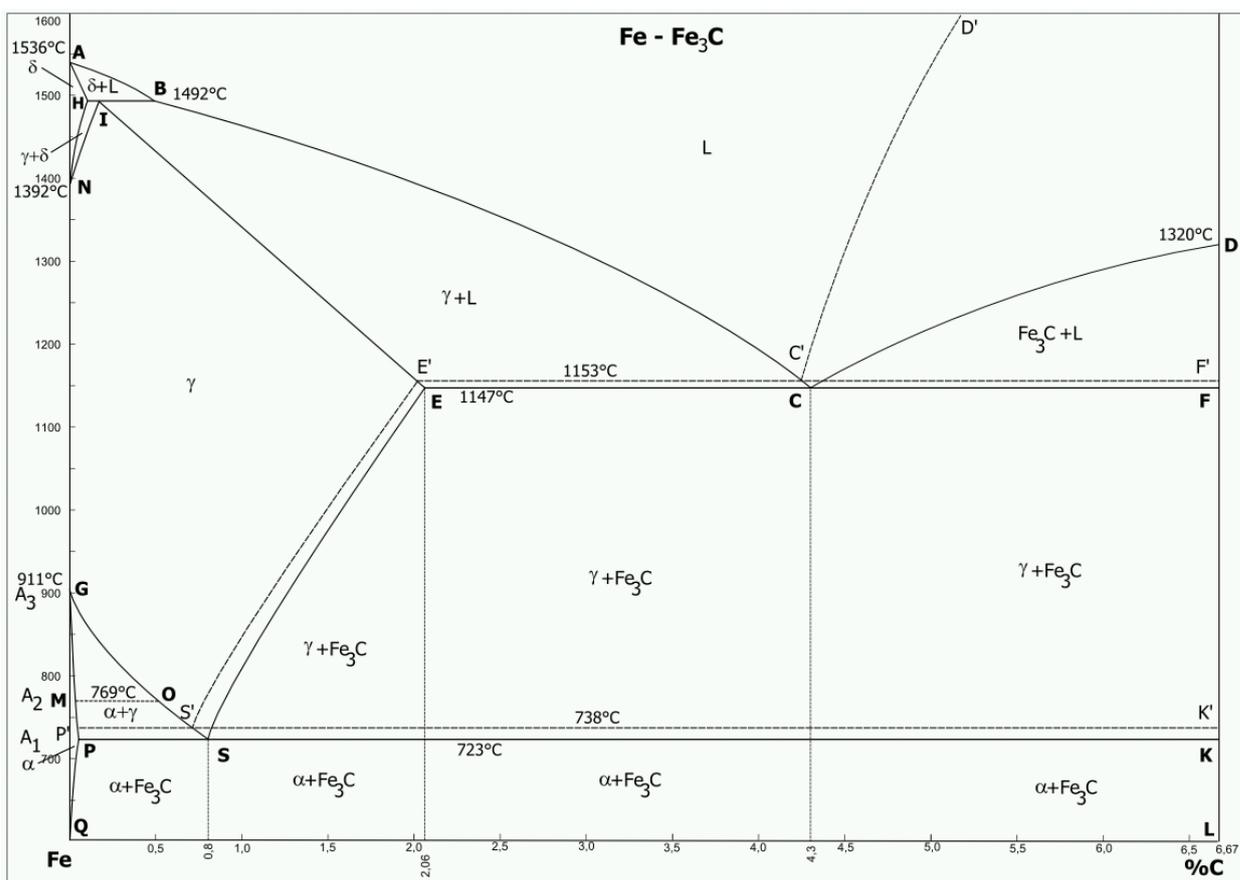


Рисунок 4.19 – Диаграмма состояния железо - углерод

По аналогии с процессами термической обработки металлов можно предположить, что наличие в образцах одновременно двух модификаций железа связано с тем, что аустенит распадается не полностью, а частично. Т.е. в образцах содержится остаточный аустенит.

Видимо, остаточный аустенит стабилизируется в присутствие избытка углерода.

Согласно проведенных исследований [25], железо, восстанавливаясь, образует карбиды. Это происходит в избытке углерода. Из карбидов железа наиболее вероятно образуется цементит Fe₃C. При охлаждении карбидной структуры в интервале температур 1147...1153 °С цементит, термодинамически неустойчивый, метастабильный, распадается с образованием элементного железа и графита.

Исходя из соотношения ширины пиков можно рассчитать количества фаз, составляющих образцы. Представим составы образцов в таблице 17.

Таблица 17 – Содержание фаз в контрольных образцах

Образец	Содержание фаз			
	Углерод	α -Fe	γ -Fe	Fe ₃ O ₄
T-12	1	-	-	-
T-13	0,9693	0,0108	0,0085	0,0114
T-14	0,9302	0,0262	0,014	0,0295
T-15	1	-	-	-
T-16	0,9753	0,0053	0,0072	0,0122
T-17	0,933	0,0307	0,0124	0,0237
T-18	1	-	-	-
T-19	0,9693	0,0108	0,0085	0,0114
T-20	0,9415	0,02	0,0132	0,0253
П-1	1	-	-	-
П-2	-	0,4916	0,1061	0,2663
П-3	-	0,556	0,094	0,3503

Как видно из таблицы, углеродной фазы в контрольных образцах содержится от 93%, α -железа – от 0,5%, γ -железа – от 0,72%, магнетита – от 1%. Однако в образцах-смесях (образцы сравнения) пека с гематитом углеродной фазы нет, что связано с отсутствием образовавшегося кокса. Т.е. весь пек, введенный в смесь, при пиролизе разлагается до летучих.

Однако такого не происходит в контрольных образцах, т.к. образованная структура получилась прочной. Т.е. графит в смеси при пиролизе пека тормозит полное разложение пека и способствует образованию кокса.

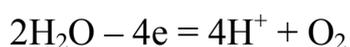
Вывод по рентгенофазовому анализу: в результате анализа образцов на содержание фаз можно заметить, что кроме углерода в образцах содержатся фазы магнетита, α -железа и γ -железа. Объяснены процессы образования фаз и наблюдаемые явления.

4.6 Измерение зольности образцов

Взятые сырьевые материалы содержат примеси в виде золы. Зола, как известно, отрицательно влияет на электропроводность электродных изделий. С увеличением содержания золы в образцах электропроводность снижается, значит снижается эффективность работы электрода.

К тому же, при проведении анодных процессов окисления на углеграфитовых электродах, графитовая структура разрушается, т.к. выделяющийся атомарный кислород разрушает связи между атомами углерода в структуре электродов.

Кислород выделяется по уравнению анодного процесса:



Количество золы в сырье и образцах определяем прокаливанием пробы. Прокаливание происходило в течении 20 часов при 600 °С. После прокаливании углеродсодержащие компоненты улетучиваются. Остаются тугоплавкие соединения, являющиеся компонентами золы. Внесем результаты прокаливании образцов в таблицу 18.

Масса образца – масса пробы до прокаливании, масса золы – масса пробы после прокаливании.

Таблица 18 – Количества золы в сырье и образцах

Образец	Масса образца, г	Масса золы, г	Массовая доля золы, %
ВПГ-4	0,1000	0,01948	19,48
СТП	0,1035	0,03509	18,48
Гематит	-	-	15,42
П-2	0,1168	0,02159	33,90
П-3	0,1302	0,07167	55,05
Т-12	0,1277	0,00003	0,023
Т-13	0,1128	0,01751	15,52
Т-14	0,1160	0,02986	25,47
Т-15	0,0998	0,00004	0,040

T-16	0,0962	0,00818	8,503
T-17	0,1376	0,03854	28,01
T-18	0,1011	0,00010	0,100
T-19	0,1116	0,00630	5,640
T-20	0,1103	0,03148	3,150

Как видно из результатов измерений, наибольшее количество золы из сырьевых материалов содержится в графите ВПГ-4. Видно, что зола содержится во всех сырьевых материалах.

Исходя из показаний измерений, зола содержится во всех образцах, причем в разном количестве.

Еще одним источником золы является пересыпка в контейнере на обжиге.

Для электрохимических исследований были выбраны средние таблетки из стопки, поскольку они в меньшей степени контактировали с засыпкой, содержащей незначительные количества золы (в том числе Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2).

Исследуем данную золу на элементный состав. Результаты измерений внесем в таблицу 19. Содержание золы пересчитано на количество золы в сырье.

Таблица 19 – Содержание элементов в золе с графита марки ВПГ-4 и СТП

Сырье	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
ВПГ-4	8,28	0,01	0,77	0,61	2,91	0,07	0	0	0	2,43	0,49	2,1	1,9	0
СТП	9,63	2,09	0,01	0,51	4,95	0,33	0,28	0,29	0,002	0,04	0,01	0,03	0,06	0,23

Как видно из результатов элементного анализа, в графите и пека содержатся с одинаковым порядком элементы кислород O, алюминий Al, кремний Si. Это означает, что зола содержит силикаты, алюминаты,

алюмосиликаты. Эти структуры являются комплексными соединениями, у которых внешней сферой являются атомы металлов.

Вывод по измерению зольности образцов: в результате элементного анализа было выявлено содержание золы в сырьевых материалах, образцах сравнения, контрольных образцах. Было выяснено, что основными компонентами золы являются алюминаты, силикаты, алюмосиликаты, т.е. комплексные соединения. Атомы металла, входящие в состав золы, входят в состав соединений во внешнюю сферу.

4.7 Гравимагнитный анализ образцов

Для определения содержания магнитных фаз был опробован новый гравимагнитный метод анализа образцов. Его суть изложена в пункте 2.3.4.

Гравимагнитным анализом определим содержание магнитных фаз в образцах. Измеряемый образец находится на определенной постоянной для всех образцов высоте над магнитом. Содержание магнитных фаз определяется по калибровочной кривой.

Были измерены гравимагнитным методом контрольные образцы. Результаты измерений представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Количество магнитных фаз в контрольных образцах

Образец	Масса образцов вне магнитного поля, г	Масса образцов в магнитном поле, г
T-12	3,389	3,427
T-13	3,067	25,557
T-14	3,559	55,455
T-15	2,819	2,905
T-16	3,024	22,632
T-17	3,486	56,307
T-18	2,831	2,893
T-19	3,112	22,011
T-20	3,609	59,169

Как видно по результатам измерений, чем выше содержание введенного железа в образец, тем выше привес образца на весах в магнитном поле.

Вывод по гравимагнитному анализу образцов: в результате исследования образцов гравимагнитным анализом было найдено, что с увеличением содержания введенного железа возрастает привес массы образца в магнитном поле. Таким образом был опробован новый качественный метод анализа образцов. Для количественного определения железа необходимо построение калибровочной кривой.

5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

5.1 Техника безопасности

Все работы и мероприятия, проводимые в лаборатории должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.113 – 82 (2003) ССБТ «Работы учебные лабораторные. Общие требования» о проведении работ учебных лабораторных.

Все проводимые в учебной лаборатории работы должны быть организованы так, чтобы полностью исключить образование взрывоопасных концентраций газо-, паро- и пылевоздушных смесей в объеме всего помещения и в отдельных рабочих зонах.

Преподавательский состав, проводящий лабораторные работы, и учебно-вспомогательный персонал, обслуживающий оборудование в лабораториях, должны проходить обучение, инструктаж и проверку знаний правил безопасного выполнения лабораторных работ.

В учебной лаборатории должны быть утвержденные инструкции по технике безопасности и пожарной безопасности, а также журналы инструктажа.

Студенты допускаются к выполнению лабораторных работ только после прохождения инструктажа по безопасности труда и пожарной безопасности в лаборатории в целом и на каждом рабочем месте.

При проведении учебных лабораторных работ должно быть устранено или доведено до безопасных значений величин действие опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003-74.

5.2 Безопасность веществ и материалов

Загрязнение воздушной среды практически всегда сопутствует работе в лаборатории. Атмосферный воздух в помещении, с течением времени может изменять свой состав, загрязняясь примесями вредных веществ: газов,

паров, пыли, образующихся в процессе проведения лабораторной работы. Попадая в организм человека при дыхании, а также через кожу или пищевод, эти вещества могут оказывать вредное воздействие. Ухудшение здоровья человека, может проявляться возникновением большого набора острых и хронических симптомов, а также в форме множества специфических заболеваний (слезоточивость, заложенный нос, нехватка воздуха, головная боль, сонливость, концентрация внимания и другие).

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) и подлежать систематическому контролю. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны является обязательным гигиеническим условием обеспечения безопасности труда.

Согласно ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» существуют общие требования, предъявляемые к контролю содержания вредных веществ.

В помещении идентифицируются вещества, которые могут выделяться в воздух рабочей зоны. При наличии в воздухе нескольких вредных веществ контроль воздушной среды допускается проводить по наиболее опасным и характерным веществам, устанавливаемым органами государственного санитарного надзора. Источниками вредных веществ, в нашей работе являлся каменноугольный пек (ПАУ, нафталин, высокомолекулярные фенолы, и др). Также источниками вредных веществ являлись процесс коксования (1,2-бензопирен, оксиды азота, оксид серы, угарный газ и др.) и обработка кокса (коксовая пыль).

Контроль содержания вредных веществ в воздухе проводится в наиболее характерных рабочих местах. При наличии идентичного оборудования или выполнения одинаковых операций контроль проводится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и на периферии помещения.

Отбор проб должен проводиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях. Зона дыхания – пространство в радиусе 50 см от лица работающего. Отбор проб воздуха на содержание в нем вредных газовых или пылевых примесей проводится несколькими способами: аспирационным, весовым, фильтровальным, способом поглощения.

Периодичность контроля устанавливается в зависимости от класса опасности вредного вещества.

Вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые как в процессе, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» по степени воздействия на организм человека вредные вещества делят на четыре класса:

- 1) Чрезвычайноопасные
- 2) Высокоопасные
- 3) Умеренноопасные
- 4) Малоопасные

При наличии в воздушной среде одновременно нескольких веществ однонаправленного действия их концентрации должны быть ниже их ПДК. Наиболее характерные токсические вещества, присутствующие в воздухе лаборатории указаны в таблице 21.

В данной лаборатории для удаления вредных выделений непосредственно от источника выделения (на рабочем месте) используется местная вытяжная вентиляция (вытяжной шкаф).

Таблица 21 – ПДК токсических веществ

Код	Наименование загрязняющих веществ	Класс опасности	ПДК м.р. мг/м ³	ПДК с.с. мг/м ³
0703	Бенз(а)пирен	1	-	1,0*10 ⁻⁹
0602	Бензол	2	1,5	0,1
0301	Диоксид азота	2	0,085	0,04
0333	Сероводород	2	0,008	-
0328	Сажа	3	4,0	2,0
0377	Оксид углерода	4	5,0	3,0
2754	Углеводороды предельные	4	1,0	-

Работы, в ходе которых выделялись ядовитые соединения: сероводород, оксид углерода, оксид азота, бензол, каменноугольный пек, проводились в вытяжном шкафу. Применение химических соединений, характеризующихся определенными токсическими свойствами, требует соответствующей техники безопасности их использования. Предусмотрены следующие мероприятия по обеспечению безопасности:

- соблюдение мер личной гигиены;
- система вентиляционных сооружений;
- применение средств индивидуальной защиты (респираторы, резиновые перчатки, спецодежда);
- ежедневная влажная уборка пыли.

При нарушении условий безопасного их применения и возможного отравления токсическими веществами необходимо принимать экстренные меры восстановительной терапии и последующей реабилитации организма человека до полного восстановления функциональных систем и отдельных органов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность человеческого организма.

При проведении лабораторных работ химические вещества и их

соединения используются в малых количествах, поэтому выделение вредных веществ в воздух рабочей зоны в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, не происходит.

Хранение химических веществ, используемых при проведении лабораторных работ, должно обеспечиваться с учетом их физических и химических свойств и требований пожарной безопасности.

Особо опасными используемыми веществами являются растворители. Почти все органические растворители горючи и взрывоопасны. Во многих случаях опасность их воспламенения увеличивается из-за высокой летучести растворителей. Пары легколетучих горючих растворителей образуют взрывоопасные смеси с воздухом часто при комнатной температуре либо когда жидкость используется при температуре выше температуры вспышки.

Вредные факторы. Большинство органических растворителей - наркотики. Практически все органические растворители - яды различной степени токсичности, которые при попадании в организм могут сначала выявляться слабо, однако в дальнейшем приводить к серьезным последствиям. Токсическое действие объясняется прежде всего высокой растворяющей и проникающей способностью органических растворителей, проявляющейся по отношению к жировым тканям, клетчатке, крови и лимфе. Реакция организма на тот или иной растворитель определяется степенью токсичности растворителя и продолжительностью его воздействия. Это воздействие происходит чаще всего через вдыхаемый воздух, загрязненный парами растворителя, но возможно, как уже говорилось, проникновение и через неповрежденную кожу. Многие растворители (например, бензин, хлорированные углеводороды, толуол, ксилол) могут поглощаться кожей, проникать в ток крови и поражать внутренние органы. Печень и почки часто поражаются в наибольшей степени.

Так, ксилол относится к III классу опасности, ацетон – к IV классу.

5.3 Правила безопасности при работе с пеками, полукоксами и коксами

Перед выполнением работы, студенты обязаны пройти инструктаж по охране труда на рабочем месте и подробно изучить инструкцию, касающуюся выполнения данной работы.

Все операции по подготовке пека, полукокса и кокса к термической обработке производятся только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

Необходимо соблюдать все правила техники безопасности при работе с электронагревательными приборами.

При анализах пека, полукокса и кокса применяются электронагревательные приборы: тигельные печи и электродуговые печи, с исправным нагревательным элементом

При работе с вышперечисленными веществами необходимо соблюдать все правила пожарной безопасности; в помещении должны быть средства пожаротушения: песок, асбестовое полотно, огнетушители.

При всех анализах операции наливания или выливания пека, выгрузки и загрузки материалов из печи производить осторожно в рукавицах и защитных очках.

5.4 Пожаробезопасность

В технологических процессах, проводимых во время НИР, применялись и образовывались горючие и взрывоопасные вещества (коксовая пыль, пары пека, коксовый газ). При их взаимодействии с воздухом возникала опасность образования горючей смеси, что влекло за собой возможность пожара, как внутри аппаратуры, так и за ее пределами. Причинами пожара могло быть нарушение правил эксплуатации

электронагревательных приборов, короткое замыкание и нарушения правил обращения с легковоспламеняющимися веществами.

Для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-95 «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-96 «ССБТ. Взрывоопасность» в научно – исследовательской лаборатории были приняты следующие меры предосторожности:

- поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, приточно-вытяжной вентиляции;
- пожарный инвентарь (ящики с просеянным песком, порошковые огнетушители ОП-5, лопаты, ведра, асбестовое полотно).
- пожарная сигнализация.

При работе с электрооборудованием соблюдались следующие правила. Монтаж и эксплуатацию электроустановок и электротехнических изделий осуществлялась в соответствии с требованиями нормативных документов по пожарной безопасности.

Электроустановки и другие электроприборы в помещениях, в которых по окончании рабочего времени отсутствовал дежурный персонал, были обесточены. Под напряжением оставались установки пожаротушения и противопожарного водоснабжения, дежурное освещение, пожарная и охранно-пожарная сигнализация. Другие электроустановки и электротехнические изделия оставались под напряжением, если это обусловлено их функциональным назначением и предусмотрено требованиями инструкции по эксплуатации.

При использовании действующих электроустановок запрещалось:

- использование приемников электрической энергии в условиях, несоответствующих требованиям инструкций предприятий, имеющие неисправности, которые в соответствии с инструкцией по эксплуатации могут привести к пожару, а также эксплуатировать электропровода и кабели с поврежденной или потерявшей защитные свойства изоляцией;

- обертывать электролампы и светильники бумагой, тканью и другими горючими материалами, а также эксплуатировать светильники со снятыми колпаками, предусмотренными конструкцией светильника;
- пользоваться поврежденными розетками, рубильниками, другими электроустановочными изделиями;
- размещать у электрощитов, электродвигателей и пусковой аппаратуры горючие вещества и материалы.
- применять нестандартные электронагревательные приборы, использовать некалиброванные плавкие вставки или другие самодельные аппараты защиты от перегрузки и короткого замыкания.

При эксплуатации электрических сетей зданий и сооружений с периодичностью не реже одного раза в три года проводится замер сопротивления изоляции токоведущих частей силового и осветительного оборудования, результаты замера оформляются соответствующим актом.

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «А» в соответствии СНиП 21-01-97 (1999, с изм. № 2 2002) «Пожарная безопасность зданий и сооружений». Категория «А» характеризуется наличием взрывоопасных технологических процессов, связанных с получением, хранением, применением горючих газов и паров, имеющих нижний концентрационный предел ниже 10 %, с температурой воспламенения меньше 28 °С, к таким веществам, используемым в работе, относят бензол (входит в состав коксового газа).

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 (1999) ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-76 (1999) ССБТ «Взрывоопасность». Вероятность пожара в течение года не должна превышать 10^{-6} на человека.

5.5 Электробезопасность

Используемое электрооборудование является электроопасным, поэтому химическая лаборатория подпадает под класс помещений с повышенной опасностью.

Источниками такой опасности в лаборатории могут быть: аналитические и технические весы; сушильный шкаф; муфельная печь и электрическая печи, лампа вспомогательного местного освещения. Устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны соответствовать требованиям действующих правил устройства электроустановок, правил технической эксплуатации и техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителями

Мероприятия по защите от поражения электрическим током проводятся в соответствии с положениями нормативной литературы: ГОСТ 12.1.019-79 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты; ГОСТ 12.1.030-81 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление»; ГОСТ 12.1.038-82 (2001) ССБТ «Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов» и достигается выполнением следующих требований:

- перед включением приборов необходимо проверить исправность, целостность изоляции проводов, заземления корпусов приборов состояние и исправность розеток, вилок. Обо всех замеченных неисправностях сообщить руководителю и до их устранения к работе не приступать;
- при работе с легковоспламеняющимися веществами, пеками и смолами, пользоваться только плитками и печами с закрытой спиралью;
- во время работы оборудования необходимо следить за работой приборов теплового контроля нагревательных приборов, не допускать перегрева приборов свыше заданной температуры;

- использование изоляции, которая обеспечивает защиту от поражения электрическим током в случае прикосновения;
- питание электроприборов лаборатории осуществлялась от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство. Корпуса сушильного шкафа, печи, весов, ситовых анализаторов были заземлены. Перед электрооборудованием лежали резиновые коврики.
- щиты управления электропечей должны быть закрытого типа. На щитах электропечей должны быть установлены лампы, сигнализирующие о включении напряжения на нагревательные элементы и исправности блокировочных устройств.
- лаборатории была оснащена оборудованием промышленного производства. Все электрооборудование, электроинструменты при напряжении свыше 42 В, а также оборудование и механизмы, которые могли оказаться под напряжением, были занулены.
- в электроустановках напряжением от 110 до 750 кВ выполнено защитное заземление. Заземляющие устройства выполнены по нормам на напряжение прикосновения или по нормам на их сопротивление.
- питающая разводка, проходящая к оборудованию, была закрыта.
- при работе с действующими электроустановками запрещалась пользоваться поврежденными розетками, рубильниками, другими электроустановочными изделиями.

5.6 Правила безопасной работы в рентгеновской лаборатории

Рентгеновская лаборатория предназначена для работы по рентгеноструктурному анализу с использованием мягких рентгеновских лучей.

Учитывая физиологическую вредность мягкого рентгеновского излучения, наличие высокого напряжения и особые условия эксперимента, от

персонала лаборатории и студентов, проходящих практику по рентгенофазовому анализу, категорически требуется точное выполнение нижеизложенных правил техники безопасности.

1. При работе необходимо соблюдать правила радиационной безопасности НРБ-99 и ОСП-72.87. Нормы радиационной безопасности НРБ-99 применяются для обеспечения безопасности человека во всех условиях воздействия на него ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения.
2. Эксплуатация рентгеновских установок разрешается только при наличии санитарного паспорта на право работы с источником ионизирующего излучения в данном помещении.
3. Любое включение рентгеновских аппаратов должно фиксироваться в специальном журнале, где записывается цель включения, режим работы рентгеновской трубки, время пребывания сотрудников в лаборатории. В нерабочем состоянии все установки должны быть обесточены.
4. К месту работы и приборам посторонние лица не допускаются. На двери должен быть знак «Радиационная опасность».
5. К непосредственной работе на рентгеновских установках допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющих медицинских противопоказаний. Женщины в момент установления беременности и на период грудного вскармливания ребенка освобождаются от работы.
6. Все лица, в том числе временно привлекаемые к работе с источником ионизирующего излучения, допускаются к работе после обучения, инструктажа и проверки знаний правил безопасности работ. Проверка знаний правил безопасности проводится до начала работ и периодически, не реже одного раза в год, а инструктаж – не менее 2 раз в год. Результаты регистрируются в журнале или карточке инструктажа.

7. Включение и эксплуатация аппаратов производится согласно их технических описаний и инструкции по эксплуатации.
8. При работе на рентгеновских установках в лаборатории должно быть не менее двух человек, знакомых с настоящей инструкцией, один из них должен иметь квалификационную группу не ниже А.
9. При включенном аппарате запрещается отсоединять высоковольтные кабели, разбирать защитные колодки и открывать кожухи пульта управления.
10. В случае поражения высоким напряжением все установки должны быть немедленно обесточены выключением рубильников на силовом щите, и ему должна быть оказана первая медицинская помощь в соответствии с общими правилами техники безопасности в лабораториях ЮУрГУ.
11. Помещение лаборатории должно быть сухим и отапливаемым, пол в аппаратной должен быть выполнен из изолирующего материала (дерево, линолеум). Запрещается работать с установками, если на полу комнаты имеется вода.
12. Запрещается дотрагиваться до частей установки мокрыми руками.
13. При включенном высоком напряжении на трубке запрещается подставлять руки и глаза под прямой пучок!
14. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должны производиться только при полностью отключенном аппарате.
15. Юстировочные работы следует производить при минимально возможных режимах с одновременным дозиметрическим контролем.
16. При юстировочных работах, смене образца необходимо пользоваться экраном из свинцового стекла (ТФ-5).
17. Защита от рентгеновского излучения обеспечивается специальными приспособлениями, как входящими в состав установок, так и сконструированными в лаборатории, а также путем применения специальных защитных ширм и экранов из просвинцованного

материала. При закрытых шторках выходных окон рентгеновской трубки аппараты являются радиационнобезопасными для обслуживающего персонала.

18. Чтобы уменьшить возможность вредного воздействия рентгеновских лучей на организм человека, пребывание в аппаратной должно быть сведено к минимуму.

19. При непрерывной работе на рентгеновских установках продолжительность рабочего дня персонала не должна превышать 5 часов.

20. Во время работы установок в лаборатории должна быть включена приточно-вытяжная вентиляция.

21. Все работы, связанные с пробоподготовкой проводятся в специальном помещении.

22. При отсутствии в лаборатории лиц, непосредственно связанных с рентгеноструктурным анализом, дверь аппаратной должна быть запертой.

При работе рентгеновского дифрактометра существуют две группы факторов, на которые необходимо обращать внимание.

1. Рентгеновский дифрактометр, как и любой рентгеновский аппарат, – это аппарат с высоким электрическим напряжением. Полностью собранный рентгеновский дифрактометр является электрически безопасным, так как все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения. Для обеспечения безопасности от поражения электрическим током необходимо следить, чтобы были закрыты все стенки высоковольтного блока, чтобы не было дефектов в кабеле, питающем рентгеновскую трубку. Запрещено выполнять какие-либо ремонтные работы при включенной электрической цепи.

2. Все рентгеновские аппараты, в том числе и рентгеновские дифрактометры, являются источниками ионизирующего излучения. При закрытых шторках окон рентгеновской трубки дифрактометр является радиационно-безопасным для обслуживающего персонала. Рентгеновский дифрактометр снабжен поглощающим рентгеновское излучение экраном из стекла, содержащего соли свинца. Радиационная защита должна обеспечиваться дополнительными экранами так, чтобы при любом положении сотрудника между ним и выходным окном трубки, а также образцом обязательно был защитный экран. Особое внимание на требования техники радиационной безопасности надо обращать при юстировке гониометра.

5.7 Правила безопасной работы с электронным микроскопом

1.1 К работе с микроскопами допускаются лица, прошедшие вводный инструктаж, первичный инструктаж на рабочем месте, ознакомленные с руководствами по эксплуатации микроскопов.

1.2 При эксплуатации микроскопов на работника могут оказывать действия следующие опасные и вредные производственные факторы:

- статические физические перегрузки;
- перенапряжение зрительных анализаторов;
- поражение электрическим током, поступающим в штатив микроскопов.

1.3 Микроскопы по степени защиты от поражения электрическим током относятся к классу II по ГОСТ 12.2.007.0. Микроскопы включаются в сеть переменного тока с помощью сетевого шнура, который обеспечивает одновременно с подключением питающей сети заземление корпуса

микроскопов. Конструкция микроскопов исключает возможность случайного проникновения к токоведущим частям, находящимся под напряжением. При работе с микроскопами следует соблюдать меры безопасности, соответствующие мерам, принимаемым при эксплуатации электроустановок с напряжением до 1000 В, согласно Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителями, утвержденных приказом Министерства энергетики РФ от 13 января 2003 г. № 6.

1.4 Работник обязан:

1.4.1 Содержать микроскопы в чистоте, предохраняя от повреждений.

1.4.2 Соблюдать режим труда и отдыха (непрерывная работа с микроскопом не более 1 часа подряд).

1.4.3 Соблюдать меры пожарной безопасности.

1.5 Оконные проемы в помещениях, где используются микроскопы, должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, внешних козырьков и др.

1.6 Рабочая мебель для пользователей микроскопами должна отвечать следующим требованиям:

- высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680 ... 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее не менее 650 мм.

5.8 Правила безопасной работы с лабораторными термическими муфельными печами

1.1. К самостоятельной работе с муфельной электропечью допускаются лица в возрасте не моложе 18 лет, прошедшие соответствующую под. готовку, инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья.

К работе с муфельной электропечью учащиеся не допускаются.

1.2. Работающие должны соблюдать правила внутреннего трудового распорядка, установленные режимы труда и отдыха.

1.3. При работе с муфельной электропечью возможно воздействие на работающих следующих опасных и вредных производственных факторов:

ожоги тела и глаз расплавленным металлом или шлаком; отравление токсичными газами при отсутствии вентиляции; поражение электрическим током при отсутствии заземления корпуса муфельной электропечи.

1.4. При работе с муфельной электропечью должна использоваться следующая спецодежда и средства индивидуальной защиты: халат хлопчатобумажный или фартук с наруканниками, берет, рукавицы брезентовые, защитные очки.

1.5. В помещении для работы с муфельной электропечью должна быть медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

1.6. Работающие обязаны соблюдать правила пожарной безопасности, знать места расположения первичных средств пожаротушения. Помещение для работы с муфельной электропечью должно быть обеспечено

пер-вичными средствами пожаротушения: огнетушителем, ящиком с песком, емкостью с водой.

1.7. При несчастном случае пострадавший или очевидец несчастного случая обязан немедленно сообщить администрации учреждения. При не-исправности оборудования прекратить работу и сообщить об этом адми-нистрации учреждения.

1.8. В процессе работы соблюдать правила ношения спецодежды-пользования средствами индивидуальной и коллективной защиты, соблю-дать правила личной гигиены, содержать в чистоте рабочее место.

1.9. Лица, допустившие невыполнение или нарушение инструкции по охране труда, привлекаются к дисциплинарной ответственности в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и, при необходимости, подвергаются внеочередной проверке знаний норм и правил охраны труда.

5.9 Микроклимат помещения

Параметры микроклимата нормируются согласно ГОСТ 12.1.005-88 (2001) ССБТ «Общие санитарно – гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Показателями, характеризующими микроклимат, являются:

- температура воздуха;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового излучения.

Микроклимат определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности, скорости движения воздуха и теплового облучения. Если сочетание этих параметров не является оптимальным для организма человека, может быть нарушено функциональное и тепловое состояние человека, причем это будет

сопровождаться напряжением реакции терморегуляции, ухудшением самочувствия.

При обеспечении допустимых показателей микроклимата температура внутренних поверхностей, ограждающих рабочую зону (стен, пола, потолка и других), или устройств не должна выходить за пределы допустимых величин температуры воздуха, установленных в таблице 22.

Источником теплового излучения являются нагретые поверхности муфельной и электродуговой печи, сушильного шкафа.

Из-за длительного воздействия теплового излучения на человека может возникнуть быстрое утомление, снижение работоспособности, тепловой удар, общее ухудшение самочувствия. В целях профилактики тепловых травм температура наружных поверхностей технологического оборудования или его ограждающих устройств не должна превышать 45 °С. Температура наружной поверхности стенки муфельной печи составляет 40 °С, электродуговой печи 44 °С, сушильного шкафа 35 °С, что соответствует требованиям ГОСТ 12.1.005-88 (2001).

Из-за малых величин скорости движения воздуха в помещении, измерения проводились термоэлектронанемометром, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с. Влажность помещения и температура на время выполнения работы составляли соответственно 55% и 21 °С, что соответствует оптимальным условиям.

Таблица 22 – Оптимальные и допустимые нормы температуры

Период года	Категория работ	Температура				Относительная влажность,		Скорость движения, м/с		
		Оптимальная	Допустимая				Оптимальная	Допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных	Оптимальная, не более	Допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных, не более
			Верхняя граница		Нижняя граница					
			На рабочих							
Постоянных	Непостоянных	Постоянных	Непостоянных							
Холодный	Средней тяжести – I б	21–23	24	25	20	17	40–60	75	0,1	н/б 0,2
Теплый	Средней тяжести – I б	22–24	28	30	21	19	40–60	60	0,2	0,1–0,3

Научно исследовательская работа, проводимая в лаборатории относится к категории I б. К этой категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121...150 ккал/ч (140...174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

5.10 Производственное освещение

Существует несколько типов освещения: естественное, искусственное и совмещенное. Естественное и искусственное освещение в помещениях

должны удовлетворять требованиям СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

Работа, выполняемая в лаборатории, относится к IV разряду зрительных работ, где наименьший размер объекта составляет 0,5 мм.

Естественное освещение в лаборатории осуществляется через оконные проемы. Расчет освещенности проведён в соответствии с нормами СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

В светлое время суток на рабочем месте КЕО должен составлять 1,5 % полученный КЕО 1,7% удовлетворяет требуемым условиям. Нормальное искусственное освещение должно превышать 300 лк, в лаборатории этот параметр составлял 310 лк, что является удовлетворительным показателем.

Вывод по разделу четыре: рассмотрены источники опасности и вредные производственные факторы при работе в лаборатории и даны нормы по безопасной работе. Изложены требования безопасности при работе с рентгеновскими аппаратами, электронным микроскопом, термической печью. Изложены требования безопасности при работе с вредными веществами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы была рассмотрена технология производства углеграфитовых электродных изделий. Была рассмотрена сырьевая база производства, технологические переделы и основное оборудование.

Была рассмотрена роль железооксидных добавок в углеграфитовых электродных изделиях и высокотемпературные физико-химические процессы, происходящие в изделиях при обжиге. Были показаны полиморфные превращения железа и образования новых соединений железа.

Были рассмотрены основные требования к качеству применяемого сырья и методы изучения полученных образцов.

Была изложена методика изготовления образцов. В ходе экспериментов с составом смеси для образцов были изготовлены опытные образцы. На основе изготовления и обработки опытных образцов была разработана технология производства углеграфитовых электродных изделий из графита марки ВПГ-4, пека СТП марки Б1 и гематита квалификации «чистый» для дальнейшего их использования в ходе электролитических реакций разложения низкомолекулярных органических веществ.

Полученные контрольные образцы были исследованы на прочность, пористость, геометрические и массовые характеристики, фазовый состав, зольность.

В ходе изучения полученных образцов были построены зависимости линейной усадки образца по толщине и диаметру, потери массы образца при обжиге, прочности и пористости от состава образца. Были измерены открытая пористость и рассчитаны теоретическая плотность и общая пористость образцов и построены зависимости между пористостью и прочностью. В итоге зависимости были построены, причем часть зависимостей проявляется при определенном составе образцов. Данные явления были объяснены.

Был изучен фазовый состав образцов и найдено содержание всех фаз в образце. Стало известно, что в электродных изделиях находится железо в обеих полиморфных формах. Были даны попытки объяснить этот факт.

Для изучения магнитного состава был разработан гравимагнитный метод анализа. Было показано, что метод на качественном уровне позволяет находить ферромагнитные фазы, однако метод недоработан, поэтому найти количество ферромагнитных фаз не удалось.

В ходе работы в лаборатории с вредными веществами, рентгеновскими аппаратами, электронным микроскопом, термическими печами были показаны вредные и опасные факторы. Были изложены правила техники безопасности при работе с данным оборудованием и основные требования безопасной работы в лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Фотографии структуры контрольных образцов с электронного микроскопа

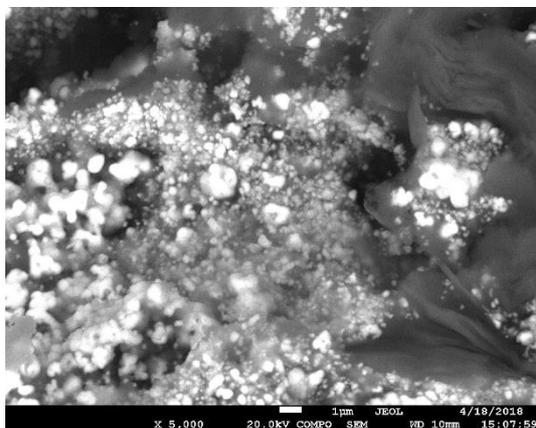


Рисунок 5.1 – Общая структура образцов

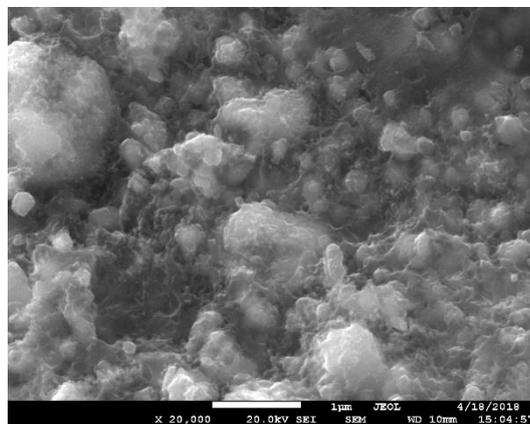


Рисунок 5.2 – Пористость поверхности образца

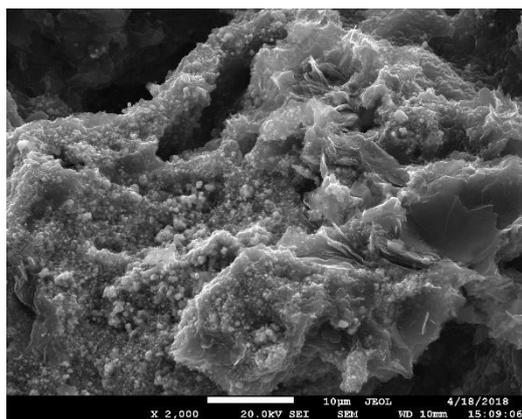


Рисунок 5.3 – Разнообразие форм фазовых структур

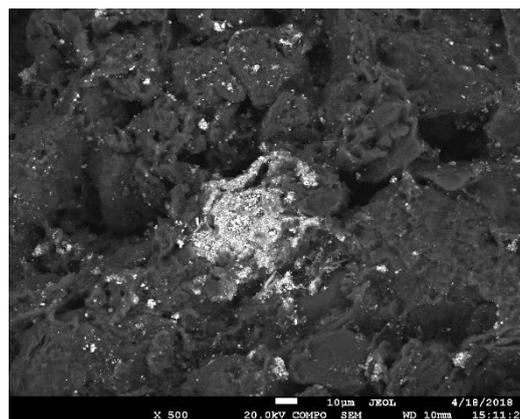


Рисунок 5.4 – Форма зерна элементного железа

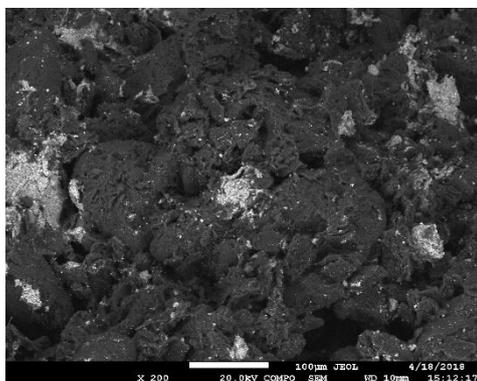


Рисунок 5.5 – Расположение зерен элементного железа

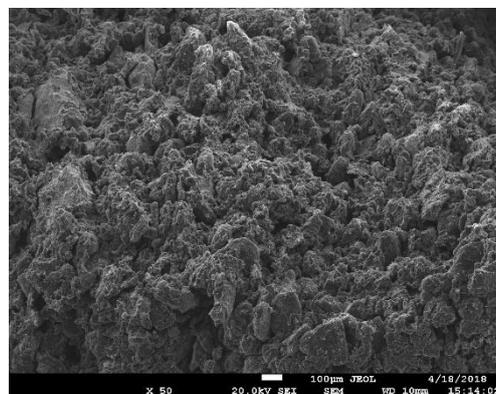


Рисунок 5.6 – Излом структуры образца

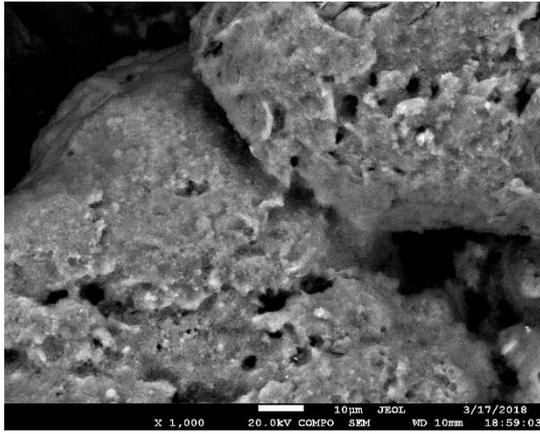


Рисунок 5.7 – Формы зерен и микропористость структуры образцов

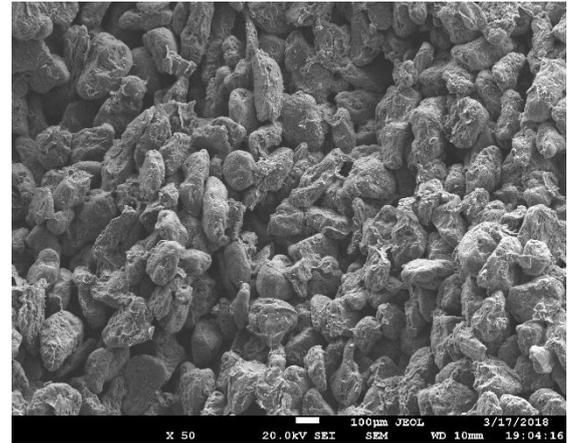


Рисунок 5.8 – Зерна фаз, входящих в состав образцов

Приложение Б. Фотографии структуры образцов сравнения

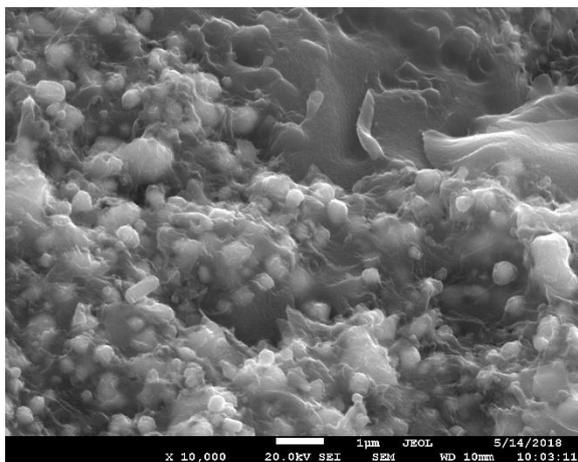


Рисунок 6.1 – Расположение и форма зерен элементного железа

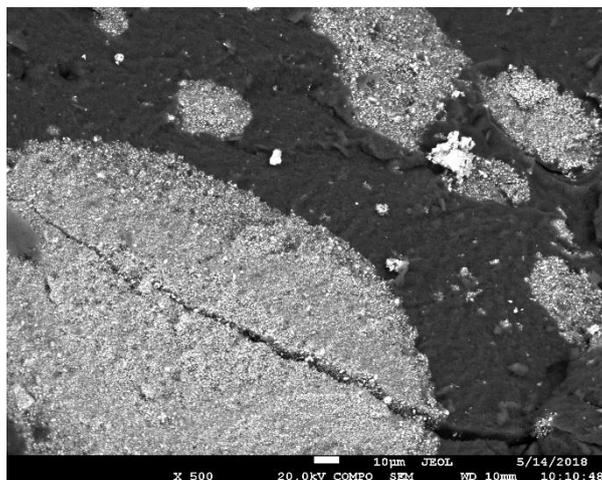


Рисунок 6.2 – Расположение включений элементного железа

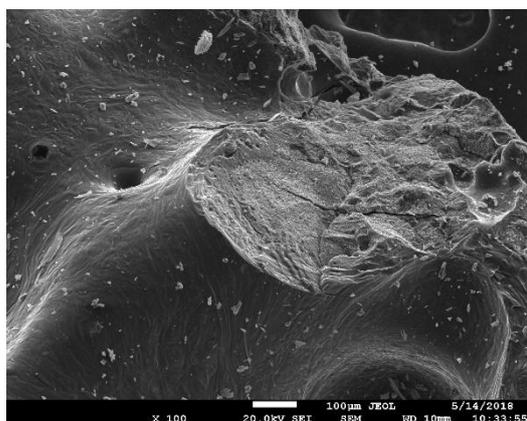


Рисунок 6.3 – Расположение включений элементного железа

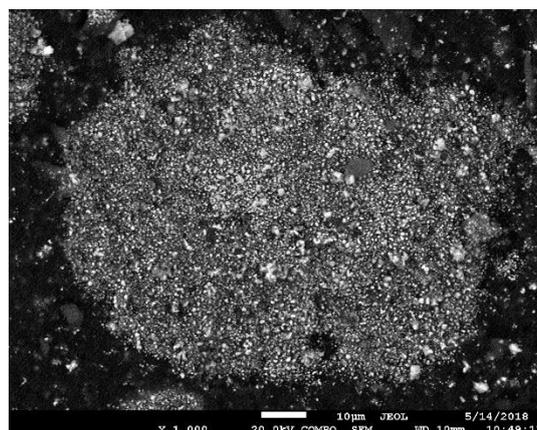


Рисунок 6.4 – Восстановленное элементное железо

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Коляндр, Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л. Я. Коляндр. – М.: ГНТИЛЦЧМ, 1953. – 418 с.
- 2 Яковлев, С.В. Очистка производственных сточных вод / Яковлев С. В. - М.: Стройиздат, 1988. - 512 с.
- 3 Гасик, М. И. Электроды рудовостановительных печей / М. И. Гасик. – М.: Metallurgy, 1984. – 248 с.
- 4 Чалых, Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е. Ф. Чалых. – М.: Metallurgy, 1972. – 432 с.
- 5 Санников, А.К. Производство электродной продукции / А.К.Санников. – М.: Metallurgy, 1985. – 129 с.
- 6 Галевский, Г.В. Технология производства электродных масс для алюминиевых электролизеров / Г.В. Галевский, В.М. Жураковский, Н. М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 294 с.
- 7 Рогожина, Т.В. Повышение термостойкости самообжигающихся электродов / Т.В. Рогожина, Н.П. Шихалева // Производство электродной продукции. – Челябинск, – 1984. – С. 73–78.
- 8 Солдатов, А. И. Современная технология электродных масс / А. И. Солдатов, Т. В. Рогожина. – Челябинск: Фрегат, 1997. – 156 с.
- 9 Селезнев, А. Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А. Н. Селезнев. – М.: профиздат, 2000. – 256 с.
- 10 Фиалков, А. С. Формулирование структуры и свойства углеграфитовых материалов/А.С. Фиалков. – М.: Metallurgy, 1965. – 228 с.
- 11 Фиалков, А. С. Углеграфитовые материалы /А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.

- 12 Шулепов, С. В. Физика углеграфитовых материалов/ С. В. Шулепов. – М.: Металлургия, 1972 – 256 с.
- 13 Горбачев, В. А. О механизме низкотемпературного восстановления гематита / В. А. Горбачев, С. В. Шаврин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1983. – № 2. – С. 3–5.
- 14 Аверин, В. В. Твердофазное восстановление углеродом электропечных шламов / В. В. Аверин, В. П. Корнеев, В. Г. Дюбанов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2010. - № 9. С. 10–13.
- 15 Острик, П. Н. Особенности восстановления окислов железа ачесоновским графитом и древесным углем / П. Н. Острик, С. С. Кудиевский, Г. П. Жук, Л. И. Пospelова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1978. – № 5. – С. 12–16.
- 16 Рыжонков, Д. И. Углелетермическое восстановление смесей MnO_2 и Fe_2O_3 / Д. И. Рыжонков, Н. Н. Дроздов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1984. – № 11. – С. 4–8.
- 17 Born, M. Amalgamators of intensive mixture «Eirich» series DE22/ M. Born // Chemische Technik. – 1983. – Н. 3. – Р. 123 – 126.
- 18 Fasbender, K. Mixture of electrode weight and formation of electrodes by vibroconsolidations / K. Fasbender // Manufacture graphite of electrodes: Talanta. – 1972. – Vol. 19, № 4. – Р. 489 – 495.
- 19 Привалов, В. Е. Каменноугольный пек / Привалов В. Е., Степаненко М. А. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
- 20 Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Грег С., Синг К. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- 21 Прикладная химия твердого топлива: учебное пособие / М.В. Гофтман. – М.: Металлургиздат, 1963. – 597 с.
- 22 Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1977. – 718 с.

23 Электронный микроскоп Jeol JEM 2100. – <http://www.itou.susu.ac.ru/index.php/-qq/2011-05-16-08-30-06/56-jeol-jem-2100>.

24 Смирнов М.А. и др. Основы термической обработки стали. Учебное пособие / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. – М.: Наука и технология, 2002. – 519 с.

25 Производство электродной продукции / Сборник научных трудов. – М.: НИИГрафит, 1984. – 156 с.

26 Полисар, Э.Л. Методы подбора содержания связующего в пресс-массах / Э.Л. Полисар, К.П. Виноградова // Конструкционные материалы на основе углерода: сб. науч. трудов. – М.: Metallurgy, 1977. С.11-15.

27 Nan, S. A new method for the mix design of medium strength flowing concrete with low cement content / S. Nan, M. Vuquan // Cement and Concrete Composites. -2003.-V.25.-P. 215-222.

28 Muthukumar, M. Studies on polymer concretes based on optimized aggregate mix proportion / M. Muthukumar, D. Mohan // European Polymer Journal. 2004. – V. 40. –P. 2167-2177.

29 Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat <http://www.dissercat.com/content/osobennosti-tekhnologii-konstruktsionnogo-grafita-na-osnove-ultradispersnykh-uglerodnykh-mat#ixzz48cq8qyv>.

30 Новиков, И. И. Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1983. – 232 с.