

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОКСА И ОБОРУДОВАНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

А.В. Фролов

Непрерывное развитие научно-технического прогресса диктует все более жесткие требования к качеству конструкционного графита. Особые требования предъявляются к чистоте этого материала, это обусловлено спецификой его применения. Очищенный графит, благодаря своим уникальным свойствам, нашел применение в ядерной промышленности в качестве конструктивного оформления тепловыделяющих сборок, полупроводниковой технике для восстановления диоксида германия, вытягивания монокристаллов, получения эпитаксиальных структур, а также при выплавке интерметаллических соединений [1, 5]. Общее количество примесей в особо чистом графите зависит от класса чистоты: ОСЧ-7-2 не более $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %; ОСЧ-7-3 не более $6,2 \cdot 10^{-4}$ мас. %; ОСЧ-7-4 не более $7 \cdot 10^{-5}$ мас. % [5]. Для достижения высокой степени чистоты применяют газотермическое рафинирование при 2800 К в атмосфере фтора или хлора. В тех случаях, когда наличие фтора или хлора в заготовках нежелательно, используется метод, основанный на термодиффузии минеральных примесей, графитация при температурах превышающих 3100 К [3]. Более перспективным и экономичным способом получения особо чистого графита является применение сырьевых материалов, содержащих минимальное количество примесей, или материалов подвергшихся предварительной очистке [1, 9–11]. При использовании подобного рода материалов, ужесточаются требования к измельчающему оборудованию. На этапе измельчения в результате интенсивного взаимодействия материала с измельчающими механизмами происходит его загрязнение. Целью данной работы является исследовать влияние измельчающего оборудования на степень загрязнения исходного материала.

В отечественной практике для получения особо чистого графита используются полуфабрикаты на основе марок графита МГ, МГ-1, ГМЗ, ЗОПГ и т. д., изготавливаются они из пекового кокса. В зарубежной практике, для ядерного графита используют игольчатый кокс или гильсо-кокс, полученный коксованием угольных экстрактов [9–11]. Объектом исследования в данной работе выступает пековый кокс производства компании ООО «Мечел-Кокс», Японский игольчатый кокс фирмы «Ничимен», а также рядовой низко сернистый кокс Бакинского нефтеперерабатывающего завода. Качественные характеристики сырьевых материалов представлены в табл. 1.

По увеличению содержания Fe, Cr, Ti, Ni, Mn можно судить о степени загрязнения исходного сырья, именно эти элементы входят в состав конст-

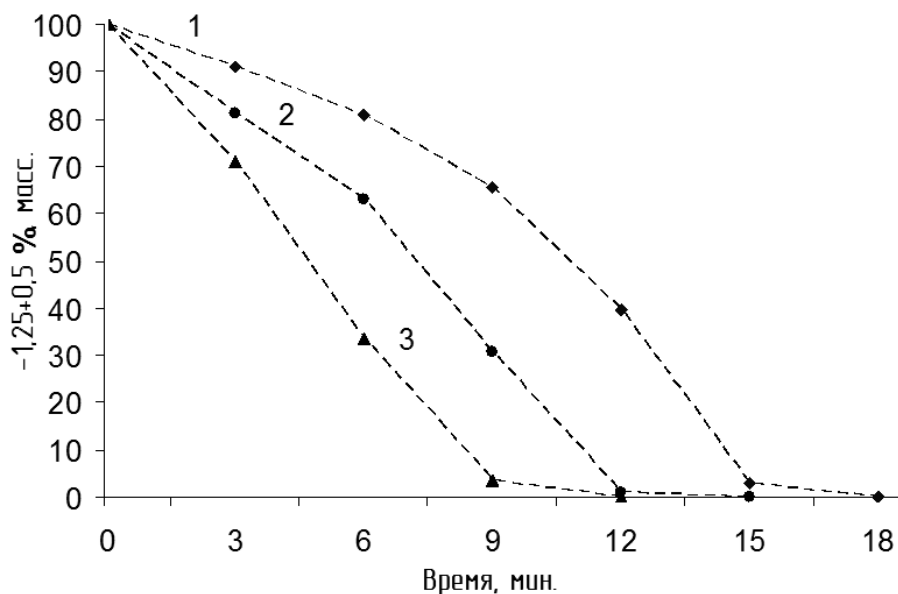
Характеристики исходного углеродного сырья

Характеристики	Пековый кокс	Рядовой кокс	Игольчатый кокс
Плотность, г/см ³	2,05	2,10	2,14
Бальная оценка микроструктуры, балл	2,20	4,40	5,70
Общая зольность, % масс.	0,32	0,45	0,20
Fe, % 10 ⁻³ масс.	12,00	45,00	7,00
Mn, % 10 ⁻³ масс.	0,54	0,10	0,41
Cr, % 10 ⁻³ масс.	0,10	0,33	0,05
Ti, % 10 ⁻³ масс.	0,62	0,35	0,70
Ni, % 10 ⁻³ масс.	0,09	1,50	0,11

рукционной стали, из которой изготавливаются механизмы оборудования измельчения. На первом этапе исследования определим влияние исходного кокса на уровень износа оборудования и распределим их по степени абразивности. Исследуемый кокс в количестве 100 грамм, фракция $-1,25+0,5$, измельчалась в конусном виброизмельчителе. Степень абразивности определяли по уровню загрязнения исходного материала и времени потраченного на измельчение навески кокса до размера кусков проходящих через ячейку 50 мкм. На рисунке показан график уменьшения массы исходной навески от времени измельчения.

Прослеживается следующая закономерность: зерна пекового кокса обладают наибольшей прочностью, потребовалось максимальное количество времени, что бы измельчить этот материал до фракции менее 50 мкм, промежуточным значением прочности зерен обладает рядовой кокс, а наименьшим игольчатый кокс. Разрушение материала происходит по областям спайности, границам кристаллов, а также внутренним дефектам и трещинам. Игольчатый кокс обладает более совершенной структурой кристаллитов, о чем свидетельствует его плотность и высокая оценка бальной микроструктуры, но волокнистая структура игольчатого кокса сильно ориентирована вдоль определенной плоскости, что облегчает прохождение разрушающих трещин и снижает механическую прочность зерна. При уменьшении оценки бальной микроструктуры, ориентация и размеры ориентированных волокнистых областей снижается, что затрудняет прохождение разрушающих трещин, прочность зерна увеличивается, вместе с тем увеличивается абразивность материала.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6460 LV проведен энергодисперсионный анализ элементного состава.



Изменение содержания исходной фракции кокса от времени измельчения:
1 – пековый кокс; 2 – рядовой кокс; 3 – игольчатый кокс

Наиболее абразивным материалом оказался пековый кокс, общая зольность материала увеличилась на 13 %, содержание хрома и никеля возросло на несколько порядков (табл. 2), менее абразивный материал игольчатый кокс, промежуточное значение занимает рядовой кокс.

Таблица 2

Увеличение содержание элементов в исходном материале

Характеристики	Пековый кокс		Рядовой кокс		Игольчатый кокс	
	Исх.	Изм.	Исх.	Изм.	Исх.	Изм.
Зольность, масс. %	0,32	0,36	0,45	0,45	0,20	0,20
Fe, масс. %, $\times 10^{-3}$	12,00	40,00	45,00	52,00	7,00	9,38
Cr, масс. % $\times 10^{-3}$	0,10	7,20	0,33	0,51	0,05	0,65
Ni, масс. % $\times 10^{-3}$	0,09	4,00	1,50	1,14	0,11	0,31

При разработке технологии получения особо чистого графита необходимо учитывать характеристики исходного материала, чтобы достичь приемлемого уровня содержания примесей на первоначальном этапе, для абразивного материала необходимо предусмотреть конструкции аппаратов, минимально взаимодействующих с исходным материалом.

Современный парк оборудования измельчения включает в свой состав разнообразные агрегаты, основанные на различных принципах работы. Диспергирование материала на сегодняшний день является сложной задачей, как правило, для тонкого измельчения твердых и хрупких материалов лучше всего подходит принцип удара. Этот принцип реализован в большом количестве агрегатов, наиболее распространенный – шаровые бара-

банные мельницы. Широкое распространение этот вид мельниц получил из-за высокой эксплуатационной надежности, производительности, возможности измельчения материалов с большой крупностью исходного куска. В последние годы в мировой практике возрастает интерес к струйным мельницам, этот интерес обусловлен конструктивной простотой этих мельниц, малой металлоемкостью, большой удельной производительностью и сравнительно низкими удельными энергозатратами на измельчение. В работе [2] отмечается, что ударный способ более экономичный, чем разрушение сжатием. Тем не менее, в электродной промышленности доказана эффективность [4, 8] использования среднеходовых валковых мельниц. Преимущество данного вида мельниц заключается в том, что в зоне измельчения создаются высокие нагрузки, достигающие десятков и даже сотен тонн, вследствие чего наблюдается снижение удельного расхода энергии на 20–30 % [7].

На первом этапе исследования нам удалось определить наиболее абразивный материал, теперь же нам необходимо установить влияние вида размольного оборудования на увеличение содержания примесей в исходном сырье. Объектом нашего исследования выступают: шаровая барабанная мельница, валковая мельница, струйная мельница с отбойной плитой.

Материал для измельчения – пековый кокс, фракция размером частиц - 1,25+0,5. Пековый кокс измельчается в мельницах до размера частиц менее 71 мкм. Элементный состав определили с помощью энергодисперсионного анализатора на растровом микроскопе Jeol JSM-6460 LV.

По результатам, представленным в табл. 3, шаровая барабанная мельница существенно загрязняет исходный материал, содержание Cr увеличилось в 144 раза, Ni – в 80 раз, по нашим приблизительным подсчетам расход конструкционной стали на одну тонну измельченного кокса составляет 400–600 грамм. Значительно меньше загрязняет исходный материал валковая мельница, содержание нежелательных элементов по сравнению с барабанной мельницей уменьшилось в 10 раз, расход конструк-

Таблица 3

Содержание элементов после измельчения

Характеристики	Исходное значение	ШБМ	Валковая мельница	Струйная мельница
Зольность, масс. %	0,32	0,40	0,32	0,32
Fe, масс. %, $\times 10^{-3}$	12,00	68,00	17,01	14,00
Cr, масс. % $\times 10^{-3}$	0,09	14,00	2,59	0,15
Ni, масс. % $\times 10^{-3}$	0,10	7,2	0,91	0,08
Ti, масс. % $\times 10^{-3}$	0,62	0,80	0,60	0,58
Mn, масс. % $\times 10^{-3}$	0,54	0,79	0,55	0,54

ционной стали приблизительно составляет 40–60 грамм на тонну измельченного материала. Относительно струйной мельницы можно сделать выводы, что этот аппарат минимально воздействует на исходный наполнитель и может быть рекомендован, как аппарат для измельчения особо чистых материалов.

Применение материалов, содержащих минимальное количество примесей, эффективный путь снижения экономических затрат в производстве особо чистых материалов. В последнее десятилетие широкое применение в отечественной практике для производства конструкционных марок графита нашел пековый кокс. Минимальное количество примесей, зольность не более 0,3 % (мас.) делает этот вид кокса незаменимым сырьем. Однако использование технологического оборудования может негативно сказаться на этих показателях. Применение шаровых барабанных мельниц существенно уменьшает чистоту исходных материалов, общая зольность увеличивается на 25 %, содержание некоторых элементов увеличивается на несколько порядков. По представлениям специалистов [4, 8], перспективным видом измельчения для коксов может стать среднеходовые валковые мельницы, особенно перспективным этот вид оборудования может стать для измельчения коксов игольчатой структуры. В конструкции этих аппаратов реализован принцип низкопотенциального измельчения с многократной классификацией частиц – это позволяет получать однородную структуру тонких порошков с игольчатой структурой. Как показали наши исследования, наиболее абразивным материалом является пековый кокс, с увеличением оценки бальной микроструктуры абразивность уменьшается, на наш взгляд, это связано с изменением качественной структуры кокса. Изотропный пековый кокс имеет мелковолокнистую составляющую с размером волокон 3–7 мкм. С увеличением оценки бальной микроструктуры размер волокон увеличивается до 70–600 мкм [6], что облегчает прохождение разрушающих трещин вдоль волокнистой составляющей. Применение валковых мельниц для пекового кокса позволяет уменьшить удельный износ металла в 10 раз, измельчение игольчатого кокса в аппаратах этого типа позволит снизить показатель загрязнения.

Содержание нежелательных элементов можно свести к минимуму с помощью реализации принципа самоизмельчения, т. е. измельчение частиц материала самим же материалом в результате высокоскоростного удара в небольшом замкнутом объеме. Наиболее перспективным оборудованием для реализации принципа самоизмельчения является струйные мельницы. Этот тип оборудования показал наилучшие показатели, увеличение содержания по отдельным элементам не превысило 25 мас. %. Данный тип мельниц может быть рекомендован для технологий, описанных в работах [9–11], где высокий уровень чистоты достигается без дополнительных очисток в атмосфере галогенсодержащих газов.

Библиографический список

1. Виргильев, Ю.С. Примеси в конструкционных графитах / Ю.С. Виргильев, К.П. Власов // Химия твердого топлива. – 1994. – № 3. – С. 87–96.
2. Дмитриева, Л.А. Исследование процесса измельчения хрупких материалов: дис. ... канд. тех. наук / Л.А. Дмитриева. – Иваново, 2006. – 165 с.
3. Искусственный графит / В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
4. Пути ускорения научно-технического прогресса производства углеродной продукции в свете решений XXVII съезда КПСС: тез. докл. и сообщ. VI Всесоюз. науч.-техн. конф. электрод. пром-ти / отв. ред. В.В. Мочалов и др. – Челябинск: Б. и., 1988. – 164 с.
5. Селезнев, А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А.Н. Селезнев. – М.: Профиздат, 2000. – 255 с.
6. Зависимость коэффициента термического расширения и бальной оценки микроструктуры игольчатых коксов / А.Н. Селезнев, В.В. Очков, В.И. Пирогов, Л.С. Котова // Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродным сырьем: сб. труд. Вып. I / под. ред. А. Н. Селезнева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – С. 62–70.
7. Старчик, Ю.Ю. Струйная мельница с цилиндрической камерой помола: дис. ... канд. тех. наук / Ю.Ю. Старчик. – Белгород, 2009. – 165 с.
8. Шувалов, С.И. Технологические схемы и оборудование для тонкого измельчения нефтяных коксов / С.И. Шувалов, А.Н. Селезнев, Ю.Ф. Гнедин // Производство углеродной продукции. Формирование свойств углеродной продукции на «зеленом» переделе: сб. труд. / под. ред. А.Н. Селезнева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – Вып. II. – С. 29–42.
9. Burchell, T.D. Carbon materials for advance technologies / T.D. Burchell. – Pergamon; Netherlands, 1999. – 566 p.
10. Patent 2009324485 United States, МПК C01B31/04. High purity nuclear graphite / D.J. Miller, D.R. Ball. – № 2009324485/09; stated 12.09.2006; pub. 31.12.2009. – 5 p.
11. Patent 5705139 United States, МПК C01B31/04; C04B35/532; C10G1/00; C10G1/04; C10C1/18. Method of producing high quality, high purity, isotropic graphite from coal / A.H. Stiller; J.W. Zondlo; P.G. Stansberry. – stated 12.09.1994; pub. 06.01.1998. – 8 p.