

Алдашева Н.Т., Кыдыралиев Т.А., Ташполотов Ы.

**ЖОГОРКУ ТЕРМИКАЛЫК ЫКМА МЕНЕН ӨЗГӨН
(ЧАНГЕНТ) БАССЕЙНИНИН КӨМҮРҮНӨН ЖАСАЛМА ГРАФИТТИ
АЛУУ ЖАНА ИЗИЛДӨӨ**

Алдашева Н.Т., Кыдыралиев Т.А., Ташполотов Ы.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО
ГРАФИТА ИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ УЗГЕНСКОГО (ЧАНГЕНТ) БАССЕЙНА
ВЫСОКОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

N.T. Aldasheva, T.A. Kydyraliev, Y. Tashpolotov

**RESEARCH AND RECEIVING ARTIFICIAL GRAPHITE FROM COAL
OF UZGEN THE POOL IN THE HIGH-THERMAL WAY**

УДК: 662.749.2

Макалада Өзгөн көмүр бассейнинин таш көмүрүнөн абасыз, жогорку термикалык ыкмада жасалма графитти алуу боюнча технологиялык изилдөөлөр каралган. Ийиктүү жана шардуу тегирменде майдаланган таш көмүр электик талдоо жардамы менен чоңдугу боюнча бөлүштүрүлдү. Мындан ары тазаланган унтак-күкүмдү жуушкан, чыпкалашкан жана кургатуучу шкафта 1100⁰С температурада 60 мүнөттүн ичинде турактуу салмакка чейин кургатышкан, алынган кургак унтак-күкүмдүн салмагы 823г түзгөн. Жогорку температурадагы өзгөрүүлөрдү 2750⁰С дан 3000⁰С чейинки температурада от мейтеринде ацетилен менен кычкылтектеги (автоген) абанын катышуусу жок пайдалануу менен жүргүзүшкөн. Көмүрдүн унтак-күкүмү пиролизделгенден жана акырын муздатылгандан кийин 736 г графит алынды, б.а. химиялык жана термикалык процесстерде, таш көмүр 26,4% керексиз кошулмалардан тазаланган. Эксперименттик жол менен графиттин электр өткөрүмдүүлүгү өлчөнгөн, ошондой эле изилдөөлөрдө графиттин абсолюттук катуулугу аныкталган.

Негизги сөздөр: реактор, майдалоо, электөө, кургатуу, кошулмалар, пиролиз, химиялык тазалоо, термикалык тазалоо, термографит электр өткөрүмдүүлүк, абсолюттук катуулук.

В статье рассмотрена технология получения искусственного графита из каменного угля Узгенского бассейна, без доступа воздуха высокотермическим способом. Измельченный в шаровой и шинковой мельнице каменный уголь сортировался по фракциям с помощью ситового анализа. Далее очищенный порошок промывали, фильтровали и подвергали просушке в сушильном шкафу в течении 60 минут при температуре 1100⁰С до постоянного веса, вес полученного сухого порошка составил 823г. Высокотемпературные превращения проводили при температуре от 2750⁰С до 3000⁰С в огневых печах с использованием ацетилена с кислородом (автоген) без доступа воздуха. После пиролиза порошка угля и медленного охлаждения получено 736 г графита, т.е. в химическом и термическом процессе 26,4% не нужных примесей каменного угля очищены. Экспериментально измерена электропроводность графита, а также исследованием установлена абсолютная твердость графита.

Ключевые слова: реактор, ситовой анализ, сушка, примесь, пиролиз, химическая очистка, термическая

очистка, термографит, электропроводность, абсолютная твердость.

In article it is considered technologies of receiving artificial graphite from coal of the Uzgen basin, without air access in the high-thermal way. The coal crushed in a screw and spherical mill was sorted by fractions by means of the sieve analysis. Further the purified powder was washed out, filtered and subjected to drying in a drying cabinet within 60 minutes at a temperature of 1100⁰ C with to constant weight, the weight of the received dry powder was 823 g. High-temperature transformations carried out at a temperature from 2750⁰С to 3000⁰С in fire furnaces with use of acetylene with oxygen (autogenous cutting) without air access. After pyrolysis of powder of coal and slow cooling 736 g of graphite are received, i.e. in chemical and thermal process of 26,4% not of the necessary impurity of coal are cleaned. It is experimentally measured conductivity of graphite and also by a research it is established the absolute hardness of graphite.

Key words: reactor, crushed, sieve analysis, drying, impurity, pyrolysis, chemical cleaning, thermal cleaning, thermal graphite, electrical conductivity, absolute hardness.

В свободном состоянии в природе углерод встречается в виде простых веществ, в кристаллическом состоянии как графит и алмаз.

Графит по своим физическим свойствам отличается от алмаза. Он представляет собой серовато-черного цвета вещество с плотностью 2,2 г/см³, обладает низкой твёрдостью, относительно мягкий, при трении расслаивается и оставляет свинцово-серые следы на поверхности материала, благодаря чему его применяют для изготовления карандашей.

Алмаз и графит различаются между собой такими свойствами, как электропроводность, твердость, температура плавления и это обусловлено строением их кристаллов.

По результатам рентгенографических исследований установлено, что в кристаллах алмаза все атомы углерода расположены на одинаковых расстояниях (1,545А) один от другого. Теплота превращения графита в алмаз возрастает с повышением температуры при постоянном давлении.

Температура возгонки равна – 3470⁰С, а плавления – 3570⁰С [1].

Теплота плавления графита при давлении 47 тыс. атм. составляет 25 ккал/г.атом. Ее относительно небольшая величина свидетельствует о разрыве лишь части связей кристаллической решетки в ходе плавления. Теплота его сгорания составляет 94 ккал/г.атом. Имеются сведения, что из графита при давлении 700 тыс. атм. (наложение в течении нескольких секунд) возникает новая твердая фаза, плотность которой выше плотности алмаза. Пары углерода состоят не только из отдельных атомов, но и из более сложных образований формулы C_n .

Интересно, что с повышением температуры средняя величина n , по видимому не уменьшается, а возрастает, т.е. пар обогащается более сложными молекулами типа: $C=C[d(CC)=1,31A, R=9,3$ энергия диссоциации 144 ккал/моль], $C = C - C, C = C = C = C$ и т.д. Теплота возгонки углерода при температуре 250°C равна 171 ккал/г-атом, эта величина входит в расчет энергий углеродных связей [2].

Благодаря многообразным свойствам графит используется в изготовлении электродов для химических и электрометаллургических процессов, а также в изготовлении тигелей для металлургического производства.

При расчетах термодинамических величин в качестве стандартного состояния углерода принимается графит, так как он термодинамически устойчив [3].

Атомы графита из-за Sp_2 гибридизации их атомных орбиталей друг с другом связаны по три σ -связи, лежат в одной плоскости и образуют смежные углы по 120° . Это приводит к объединению атомов в плоские макромолекулы лежащие слоями один над другим. Между слоями расстояние $C-C$ 3,40 Å, а расстояние атомов $C-C$ внутри слоя 1,42Å – поэтому в слое графита атомы углерода связаны между собой прочнее, чем в алмазе, из-за нелокализованных π -связей, вызванных взаимным перекрыванием облаков P электронов, не участвующих в Sp_2 гибридизации [4].

Проблемы рационального использования углей представляют одну из основных народнохозяйственных задач республики. Возрастающий объем потребления нефти и газа и ограниченность их запасов по сравнению с углем вызвал необходимость интенсификации исследований в области переработки угля в жидкое, газообразное топливо, пластические массы, углеграфитовые материалы и другие виды продукции методом газификации, гидрогенизации, термического растворения и термической пластификации [5].

Коллоидно-графитовые препараты находят широкое применение в качестве смазки и электропроводящего покрытия в машиностроительной, авиационной, металлургической, электронной промышленности, радио-и электротехнике.

Производство термографита осуществлялось на предприятиях электронной промышленности путем высокотермической обработки антрацитов узкого класса крупности [6].

Известно, что основным конструкционным материалом ядерных реакторов является графит, его производят искусственно, например: нагреванием спрессованной смеси нефтяного кокса и каменно-угольной смолы сначала до температуры 1500°C и затем до 2750°C, медленным охлаждением полученного продукта. В искусственных графитах зольность не превышает тысячных долей процента [2].

Академиком В.В. Коршаковым был синтезирован линейный полимер углерода при каталитическом окислении ацетилена - C_2H_2 и названный карбином, содержащий до 99% углерода и он переходит в графит лишь при температуре свыше 2000°C, без доступа воздуха [4].

Известно, что процессы образование веществ, их горение, взаимодействие, растворение, плавление, полиморфные превращения и т.д. является процессами термохимии. Из всех перечисленных процессов термохимии нас интересует теплота сгорания и тепловой эффект, наблюдающееся при переходе аморфных форм углерода (шунгита, антрацита) из одной формы в другую и конечном счете в графит [7].

Формирование графитовой фазы при обработке фуранового карбонизата при температуре 2700°C идет через газовую фазу с образованием четко выраженных по морфологическим особенностям продуктов гетерогенной графитации [8].

Экспериментальная часть. В высокотермическом режиме (950-1000°C) без доступа воздуха из каменного угля Узгенского бассейна экспериментально получено 95% кокса, 0,2% смолы, 1,8% пирогенетической воды и 3% газа [9].

При исследовании зольности угля использовали прямой метод определения зольности. Для озоления навески применяли муфельную печь с максимальной температурой нагрева 900°C. Зольность угля составил 17,7% [10].

С целью выделения достаточно чистого атома углерода из природного каменного угля, в состав которых входят углерод, ряд примесей соли Ca, Mg, Na, K и оксиды SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и другие вещества подвергают предварительной химической обработке. Методы такой обработки сильно зависят от исходного состава каменного угля и довольно сложны. Для получения искусственного графита использовали лучшие сорта каменного угля Узгенского (Чангент) бассейна.

Для очищения примесей проводили измельчения каменного угля последовательно в шнековой и шаровой мельнице. Сделали ситовой анализ через латунное сито с размером ячеек 0,125 мм и взвесили 1000 г порошка и добавляли 60% раствор серной кислоты и нагревали в течении 30 минут.

Далее очищенные анализируемые пробы промывали в проточной воде, фильтровали через хлопчатобумажную ткань. Очищенный остаток каменноугольного порошка подвергали просушке в сушильном шкафу при температуре 1100°C до постоянного веса, вес сухого порошка составил 823 г.

Превращения проводили при температуре от 2750°С до 3000°С в огневых печах с использованием ацетиленом с кислородом, без доступа воздуха.

В высокотемпературном режиме силикаты и карбонаты улетучиваются в виде возгонов и очищаются от примесей. Печь изготовили из высокоогнеупорного хромитового кирпича и асбестовых листов, чтобы предотвратить тепловые потери.

Графит хорошо проводит тепло и поэтому для получения искусственного графита реактор изготовили из графита и туда загрузили 823 г измельченного и очищенного порошка каменного угля, после пиролиза и медленного охлаждения получено 736 г графита.

Полученный искусственный графит проверяли на электропроводность.

Электропроводность графита составлена в интервале $1 \text{ см} = 10 \text{ м}^{-1}$.

Исследовали твердость графита микротвердометром ПМТ-3, показания абсолютной твердости графита составил 2,8 кг/мм².

Таблица 1

Химическая и термическая очистка каменного угольного порошка до графита

№	Наименование эксперимента	Порошок каменного угля, г	Графитовый порошок в, г
1	Химическая очистка каменноугольного порошка, вес 1000 г	823	-
2	Высокотермическая очистка каменноугольного порошка от примесей, вес после химической очистки 823 г	-	736

Выводы:

1. Экспериментально исследована и определена зольность каменного угля Узгенского бассейна. Она составляет $A = 17,7\%$.

2. Исследованиями установлено, после обработки высокотемпературном режиме в интервале температуры от 2700°С до 3000°С, силикаты и карбонаты улетучиваются в виде возгонов, а синтетический графит составляет 73,6%.

3. С использованием химической и термической очистки установлено, что масса ненужных примесей составляют 26,4%.

4. Экспериментально измерены электропроводность и абсолютная твердость искусственного графита, значение этих параметров соответственно составляли $1 \text{ см} = 10 \text{ м}^{-1}$ и 2,8 кг/мм².

Литература:

1. Сиенко М.Ж., Плейн Р.А., Хестер Р.Е. Структурная неорганическая химия. - М.: Издательство «Мир», 1986. - 345 с.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. - М.: Химия, 1967. - 400 с.
3. Глинка Н.А. Общая химия. - М.: Химия, 1985. - 698 с.
4. Павлов Н.Н. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1986. - 336 с.
5. Крапчин И.П. Экономика переработки углей. - М.: Недра, 1989. - 213 с.
6. Антимирова Л.К. О структуре термографитов и коллоидно-графитовых препаратов на их основе. [Текст] Павлов В.И., Атманский А.И., Бурмистров В.А., Конух Н.В., Байгачева Е.В / Химия твердого топлива, 1988. - №3. - С. 95-99.
7. Проблемы и перспективы развития химии и химических технологии в Кыргызстане / ИХ и ХТ НАН.КР. - Бишкек: Илим. - выпуск, 7, 2003. - 138 с.
8. Фиалков А.С., Колпикова Е.Ф., Клепикова Г.В., Юрковский И.М., Байко А.А., Ноздрин Г.А., Константинова Д.С., Бондаренко Н.В Структурные превращения полимера (на основе фурфуролилового спирта) в процессе направленного пиролиза. / Химия твердого топлива, 1990. - №2. - С. 136-141.
9. Алдашева Н.Т., Ысманов Э.М, Асанов Р.Э., Ташполотов Ы. Низкотемпературное и высокотемпературное коксование углей Алайского и Узгенского месторождения. / Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана». - Бишкек, 2017. - №6. - С. 31-32.
10. ГОСТ 022-64. Угли бурые, каменные, антрациты и горючие сланцы. Метод определения зольности.

Рецензент: к.т.н., доцент Бокоев К.А.