

Розглянуто питання про питомий електричний опір компактного термоантрациту і його температурний коефіцієнт в широкому діапазоні до 2540 °С, а також електроконтактні властивості цього матеріалу. Показано, як можна, маючи ці електричні дані, розрахувати внутрішню і кондуктивну теплопровідність термоантрациту.

The question of the specific electrical resistance of compact thermoanthracite and its temperature coefficient in a range up to 2540 °C and electric properties of this material were considered. Calculation of the internal and conductive thermal conductivity of thermoanthracite is shown.

Ключові слова: електродний термоантрацит, питомий електричний опір (ПЕО), температурний коефіцієнт ПЕО, електричний контакт, теплопровідність.

.....

Термоантрацит як промисловий матеріал відомий з тридцятих років минулого століття. Спочатку його використовували в малих доменних печах і вагранках, частково замінюючи їм дорогий металургійний кокс. З ростом об'єму доменних печей доменникам довелося відмовитися від термоантрациту внаслідок його гіршої порівняно з коксом міцності (барабанної проби).

Дослідження фізичних властивостей термоантрациту показали, що цей матеріал має достатньо високу електропровідність і тому вже в другій половині минулого століття термоантрацит в усьому світі почали використовувати як найдешевший компонент вуглецьмісткої шихти при виготовленні різноманітних електродних виробів. Цей вуглецевий матеріал, основною вимогою до якого є якнайнижче значення електричного опору, одержав назву «електродний термоантрацит», скорочено ЕТА. Деякі дослідники називають його ЕКА – електро-кальцинований антрацит. Остання назва не відповідає суті процесу виготовлення електродного термоантрациту. В технології ЕТА не має процесу кальцинації вугілля. Ця назва прийшла в електродну промисловість з металургії, де відпалюють карбонат кальцію в шахтних печах [1].

В зв'язку з інтенсивним світовим розвитком виробництва алюмінію та електричного виплавлення сталі, зараз продукують до 20 млн. тонн ЕТА. Найбільшим виробником цього матеріалу є інтернаціональне об'єднання SGL CARBON GROUP, до якого входять усі електродні заводи США і Канади, а також більшість заводів у Німеччині, Франції, Бельгії, Іспанії та Польщі.

Електродний термоантрацит одержують головним чином в шахтних електричних печах шляхом прожарювання викопного антрациту без доступу повітря. Це пояснюється тим, що в електропечах температуру відпалювання антрациту можна підняти вище від 1400 °С (тобто максимальної температури, якої можна досягнути в печах, що опалюються газом). А слід відзначити, що якість ЕТА залежить від температури нагріву викопного антрациту.

Викопний антрацит за своїми електричними характеристиками є ізолятором. Його питомий електричний опір складає 10^{14} - 10^{15} мкОм·м. Тому, щоб процес електронагріву в шахтній печі протікав надійно, верхні прошарки завантаженого свіжого антрациту в печі нагрівають піролітичними газами, які виділяються при прожарюванні вугілля в нижніх горизонтах печі. Цього нагріву достатньо для того, щоб викопний антрацит надбав початкову електропровідність і через увесь стовп вугілля в шахтній печі протікав електричний струм. Нагрівання антрациту в електропечах до високих температур відбувається в наслідок електроконтактного ефекту. Щоб досягти позитивних показників прожарювання вугілля, шихту обов'язково треба перемішувати.

В створених нами печах температуру прожарювання можна довести до 2300-2500 °С. Це дає можливість одержувати ЕТА, питомий опір якого не перевищує 650 мкОм·м (вимірювання за ГОСТ 4668), а витрати електроенергії в розрахунку на кожен тону продукту складають 725 кВт·год. В той же час багато електродних заводів нині витрачають 1500-2000 кВт·год., одержуючи ЕТА з питомим опором 900-1000 мкОм·м.

Поширене в технічній літературі уявлення, нібито нагрів вугільної садки в печі відбувається внаслідок дії величезної кількості мікроелектричних дуг, є помилковим. Це доведено нами в роботі [2], на лабораторній прозорій моделі з кварцу [3] та в повній мірі представлено в окремій роботі [4].

Оскільки ЕТА отримують завдяки електроконтактному ефекту, то здавалося, що фахівці, причетні до виробництва ЕТА, повинні були б добре вивчити електричні та електроконтактні властивості термоантрациту. На жаль, не дивлячись на майже сорокалітню експлуатацію у всьому світі шахтних електропечей, створених норвезькою фірмою ELKEM, цього не відбулося. Чомусь усіх задовольняють знання питомого електричного опору подрібненого термоантрациту. Вимірювання цієї величини виконувалося раніше і виконуються зараз за наступними стандартами: в країнах колишнього СРСР – ГОСТ 4668, в європейських країнах – ISO 10143. В той же час значення питомого електричного опору, одержане за вказаними стандартами, залежить не стільки від електричного опору самого термоантрациту, скільки від його фракційного складу за крупністю. Достатньо сказати, що вимірювання питомого електричного опору термоантрациту, виконане за різними стандартами, відрізняється в два рази.

Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона на замовлення Дніпровського електродного заводу (нині ПАТ «Укрграфіт»), починаючи з 2003 р. вивчив головні властивості компактного, а не подрібненого термоантрациту. По-перше, було досліджено питомий електричний опір і його залежність від температури в діапазоні від 20 до 2540 °С [5, 6], по-друге, досконально вивчено електроконтактні властивості ЕТА в подрібненому стані [4]. Крім того були вивчені інші властивості ЕТА, необхідні для розробки нової технології відпалювання вугілля і реконструкції шахтної печі. Технологію і конструкцію нової печі запатентовано як в Україні, так і в зарубіжних державах.

Нам довелося переглянути великий обсяг науково технічної літератури в найбільшій республіканській бібліотеці ім. В.І.Вер-

надського щодо електричних властивостей термоантрациту і ми встановили повну відсутність експериментальних даних щодо питомого електричного опору і термічного коефіцієнту опору термоантрациту в монолітному стані. Це невиправдане становище уральські вчені пояснюють тим, що термоантрацит настільки твердий та крихкий матеріал [7], що з нього просто неможливо виготовити дослідні зразки для експериментального визначення питомого електроопору. З цією заявою не можна погодитись, бо на Дніпровському електродному заводі за нашим замовленням за допомогою алмазних дисків було виготовлено багато зразків перетином від 4 × 4 до 5 × 5 мм і довжиною 30-40 мм. Щоправда, довелося більше половини зразків вибракувати через відколи та тріщини. Для того, щоб отримати зразки такої довжини, ми вимушені були використати термоантрацит, одержаний в газовій барабанній печі, тому що куски однорідної структури таких розмірів можна отримати тільки в згаданих печах.

Також не були виявлені в бібліотечному фонді хоч які-небудь відомості щодо електроконтактних властивостей подрібненого термоантрациту.

Електричні властивості термоантрациту

Питомий електричний опір термоантрациту ми вивчали в два етапи. Спочатку вимірювання були виконані на відкритому повітрі і при температурах не вище від 600 °С (щоб запобігти окисненню ЕТА) [5], а надалі, після збудування камери, заповненої аргоном – при температурах 1500-2540 °С [6]. Виконавши ці роботи, ми здобули дуже корисну інформацію. Виявилося, що електричний опір ЕТА має негативний

температурний коефіцієнт: чим вище температура, тим нижче електричний опір*.

В зв'язку з цим і враховуючи всі фізичні властивості ЕТА, цей матеріал не можна віднести ні до першої, ні до другої групи електропровідників.

Електропровідність термоантрациту [8-10] обумовлюється електронним механізмом переносу електричних зарядів по матеріалу. Це дає нам право віднести ЕТА до першої групи електропровідників. В той же час, представники першої групи – всі метали – мають позитивний температурний коефіцієнт електроопору.

Електропровідники другої групи мають так, як і ЕТА, негативний температурний коефіцієнт, але їх електропровідність обумовлюється іонним переносом електричних зарядів.

Таким чином, ЕТА, доки не будуть ретельно вивчені властивості цього матеріалу, можна віднести до проміжної групи електропровідників.

Результати наших вимірювань питомого електричного опору термоантрациту, одержаного в газовій барабанній печі, при різних температурах вимірювання наведені в таблиці.

Одержані експериментальні дані треба розглядати як такі щодо конкретного ЕТА, бо широко відомо, що електричний опір термоантрациту взагалі і питомий електричний опір зокрема залежить від вмісту графітових кластерів в надмолекулярній структурі термоантрациту. Оскільки графіт має більшу електропровідність, ніж твердий вуглець аморфної структури, то, чим більше графітова складова в структурі термоантрациту, тим нижчий його опір. Кількість графіту в термоантрациті залежить від температури відпалювання антрациту і,

звісно, від тривалості витримування вугілля при цій температурі. Вміст графіту в ЕТА, виробленому в шахтних печах Дніпровського електродного заводу після їх реконструкції складає 8-10 % за об'ємом.

З наведених даних видно, які чисельні значення електричного опору має досліджений нами термоантрацит. Щодо темпу падіння ПЕО або температурного коефіцієнта β , то треба наголосити на великій значимості цього параметру для розробки нової технології і конструкції шахтної електропечі. При негативному значенні β ніколи не вдається змінити стохастично утворений шлях електричного струму по стовпу вугільної шихти в печі, маніпулюючи силою електричного струму. Для цього треба тільки активно перемішувати шихту термоантрациту. Нехтування цим положенням інколи призводить до прогару шахти печі.

Наші дослідження показали [11, 12], що чисельне значення коефіцієнту β залежить від температури, а, взагалі, величина цього коефіцієнту, так як і величина питомого електричного опору, визначається вмістом в структурі термоантрациту графітових кластерів. З нарощенням температури до 400 °С, темп падіння β доволі високий, а далі він суттєво знижується [12], особливо при температурах вище від 2000 °С.

В своїй роботі [4] ми показали, що термоантрацит, як і метали, характеризуються доволі сталим числом (або функцією) Лоренца (L), що являє собою відношення:

$$L = \rho\lambda/T \quad (1).$$

Скориставшись експериментальними результатами вимірювання питомого електричного опору ρ і питомої теплопровідності термоантрациту λ [13], ми одержали кількісне значення числа Лоренца для термоантрациту і його залежність від температури T. Виявилось, що величина L слабо залежить від температури: $L = 0,1229T^{-1,05}$.

* Цікаво, що в Інституті при створенні методу зварювання живої тканини також встановили негативний температурний коефіцієнт електричного опору живих тканин.

Температура, °С	658	868	1043	1166	1285	1525	1780	1869	1961	2179	2369	2540
ПЕО × 10 ³ , мКОМГМ	18,5	17,6	16,8	16,1	15,9	15,3	14,3	13,8	13,6	13,5	13,2	13,4

Тепер, маючи чисельні значення питомого електричного опору термоантрациту ρ ми можемо легко отримати при будь-якій температурі кількісне значення коефіцієнта теплопровідності λ . Це вельми корисний для кожного дослідника прийом, бо експериментальне вимірювання λ – справа копійка і малопродуктивна.

Як приклад покажемо, що розрахований коефіцієнт теплопровідності при 658 °С становить 305,6 Вт/мК, а при 2540 °С – 288,6 Вт/мК. Зрозуміло, що мова йде про внутрішній коефіцієнт теплопровідності. Якщо є потреба мати для розрахунків коефіцієнт зовнішньої або кондуктивної теплопровідності сипучої суміші термоантрациту $\lambda_{\text{св}}$, то можна скористатися роботою [4], і рекомендованою формулою:

$$\lambda_{\text{св}} = \lambda_{\text{св}0} / \epsilon \quad (2),$$

де ϵ – діаметр реальної контактної плями між окремими частками термоантрациту за Р.Хольмом [14], а r – радіус частки сипучої суміші.

Кількісне значення величини ϵ залежить від розміру фракції сипучої суміші термоантрациту і від зовнішнього тиску на контактну пару. В своїй роботі [15] ми визначили значення ϵ для різних фракцій крупності сипучого антрациту в тонкому прошарку (нім є прошарок такої завтовшки, коли тиском антрациту, що лежить вище, можна знехтувати). Наприклад, для фракції 4-6 мм ϵ становить 7,9 мкм, для фракції 8-10 мм – 9,5 мкм і т. д.

Електроконтактні властивості термоантрациту

Дослідження цих властивостей термоантрациту показало [16, 17], що контактний електричний опір цього матеріалу в значній мірі залежить від сили притискання

зерен вугілля одне до одного. Так, при силі притиску 110 г контактний опір при кімнатній температурі складає 1,16 Ом, при підвищенні сили до 540 г опір спадає до 0,45 Ом.

Взагалі, маючи справу з термоантрацитом, належить розрізнявати малі і великі тиски. Область малих тисків це такі тиски, при яких зерна термоантрациту не руйнуються, а лише локально деформуються (мова йде про деформацію крихкого тіла).

Термоантрацит – анізотропний шаруватий крихкий матеріал. Вздовж прошарків він легко руйнується, а для руйнування упоперек прошарку треба прикласти чималі зусилля. Тому при локальних деформаціях термоантрациту малими силами тиску він руйнується пластинчастими частками мікроскопічних розмірів.

При великих тисках зерна термоантрациту руйнуються повністю, внаслідок чого утворюється квазі-моноліт.

В нашому випадку йдеться тільки про малі тиски. З підвищенням тиску контактна пляма термоантрациту, як і в разі будь якого крихкого матеріалу, поступово формується внаслідок локальної крихкої деформації.

Вуглецеві частки мікроскопічного розміру, як і графіт, діамагнітні і тому легко намагнічуються в магнітному полі електричного струму, що проходить через контакт. Враховуючи, що щільність електричного струму в реальній контактній плямі згідно [18] сягає 10^7 А/см², нема нічого дивного, що мікроскопічні вуглецеві часточки стягуються навколо контактної плями.

Ми виконали кілька десятків дослідів, щоб вивчити залежність контактного опору (R) від тиску (P) в області малих тисків. Проаналізувавши множину графіків $R = f(P)$, ми побачили три типи залежностей і виконали евристичний аналіз [19], який дозволив нам

увявти три модифікації контактних плям на такому анізотропному матеріалі, як термоантрацит.

Окрім тиску, на контактний опір термоантрациту впливає також температура контактуючих зерен і їх вологість. Чим вище температура, тим менший контактний опір; чим більша вологість термоантрациту, тим вище контактний опір. В цьому разі проявляється вплив адсорбованої вологи, з якою легко боротися. Нагрівши термоантрацит до 150 °С, ми позбавилися впливу вологи.

Що до впливу температури, то тут справа складніша і вона ще чекає свого дослідника.

Бібліографічний список

1. Петров Б.Ф. Энергосбережение в производстве электродного термоантрацита / Б.Ф.Петров. – Киев: Экотехнология. – 2006. – 144 с.
2. Лакомский В.И. О контактном нагреве термоантрацита в электрокальцинаторе / В.И.Лакомский, В.В.Быковец // Цветные металлы. – 2004. – № 1. – С. 52-54.
3. Лакомский В.И. Особенности нагрева термоантрацита в электрическом поле переменного тока / В.И.Лакомский, Г.М.Григоренко // Проблемы специальной металлургии. – 2004. – № 3. – С. 53-55.
4. Лакомский В.И. Электрические и электроконтактные свойства электродного термоантрацита / Виктор Иосифович Лакомский. – Киев: Академперіодика, 2008. – 105 с.
5. Быковец В.В. Удельное электрическое сопротивление термоантрацита / В.В.Быковец, В.И.Лакомский // Современная электрометаллургия. – 2003. – № 4. – С. 49-51.
6. Лакомський В.Й. Питомий електричний опір електродного термоантрациту в компактному стані при температурах 1500-2540 °С / В.И.Лакомський, Д.Д.Міщенко В.І.Галинич // Доповіді НАН України. – 2009. – № 4. – С. 55-60.
7. Чернобровин В.П. Электропроводность угольной составляющей шихты самоспекающихся электродов / В.П.Чернобровин, Г.Г.Михайлов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2005. – № 5. – С. 23-27.
8. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов / Сергей Васильевич Шулепов. – М.: Металлургиздат. – 1972. – 256 с.
9. Уббеллоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р.Уббеллоде, Ф.А.Льюис – М.: Мир. – 1965. – 256 с.
10. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / Абрам Самуилович Фиалков. – М.: – Аспект пресс. – 1997. – 718 с.
11. Лакомский В.И. О температурной зависимости электросопротивления термоантрацита / В.И.Лакомский, С.В.Кутузов // Современная электрометаллургия. – 2006. – № 1. – С. 41-44.
12. Лакомский В.И. К вопросу о температурном коэффициенте электрического сопротивления термоантрацита / Виктор Иосифович Лакомский // Доповіді НАН України. – 2006. – № 10. – С. 103-108.
13. Dumes D. High temperature measurements of electrical resistivity and thermal conductivity on carbon materials in aluminium smelter / D.Dumes P.Lacrois // Light Metals. – 1994. – P. 751-760.
14. Хольм Р. Электрические контакты / Р.Хольм. – М. – Иностранная Литература. – 1961. – 464 с.
15. Быковец В.В. Удельное электрическое сопротивление кускового термоантрацита в тонком слое / В.В.Быковец, В.И.Лакомский, В.П.Кириленко // Современная электрометаллургия. – 2004. – № 1. – С. 47-49.
16. Лакомский В.Й. Зависимость контактного электрического сопротивления термоантрацита от температуры и давления / В.Й.Лакомский, В.А.Лебедев // Современная электрометаллургия. – 2004. – № 4. – С. 46-48.
17. Лакомский В.И. Вольт-амперная характеристика термоантрацитовых кон-

тактов / Виктор Иосифович Лакомский // Современная электрометаллургия. – 2004. – № 4. – С. 48-51.

18. Исаев К.Б. Определение коэффициента теплопроводности сверхтвердых материалов / К.Б.Исаев, А.В.Бочко, Н.Н.Кузин // Порошковая металлургия. – 2003. – № 5-6. – С. 106-110.

19. Лакомский В.И. Зависимость удельного электрического сопротивления дроблёного термоантрацита от давления / Виктор Иосифович Лакомский // Доповіді НАН України. – 2006. – № 4. – С. 96-103.

Рукопись поступила в редакцию 23.02.2012.

